

P.- 37.308

Order letter 43001  
K-91 A(Tj) SH

349312

7 MAR 1968

## Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TELJIN LIMITED

entidad /~~de nacionalidad~~: japonesa

con domicilio en Nº 1, Umeda, Kita-ku, Osaka, Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA ADHERENCIA AL CAUCHO  
DE UN ARTICULO CONFIGURADO DE UN POLIESTER CRISTALINO"  
( Clase Internacional C08c C08g)

29.2.68



Este invento se refiere a un procedimiento para recubrir un artículo configurado de un poliéster cristalino que tiene alto punto de fusión, tal como un filamento, hilo cordoncillo y tejido de cordoncillo de poli ( tereftalato de etileno), al adherir al caucho a dicho artículo configurado para aumentar la adherencia de dicho artículo configurado al caucho, y se refiere también a un agente de reforzamiento utilizado para dicho procedimiento.

5

A pesar del hecho de que un artículo configurado de poliéster, especialmente un material filamentosos sintético de la serie del poliéster tiene por una parte las propiedades de material más deseables para un material de refuerzo del caucho, tales como excelente resistencia a la tracción resistencia al impacto, resistencia al alargamiento, estabilidad dimensional, resistencia térmica, resistencia química, resistencia al agua, resistencia a las bacterias y resistencia a la meteorización, por otra parte, como la estructura molecular de un poliéster es de baja funcionalidad, tiene el defecto que de acuerdo con los resultados de los tratamientos de adhesión hasta ahora empleados, ha sido imposible obtener una resistencia de adherencia necesaria en utilización.

10

15

20

Como método de adherencia de material fibroso de la serie del poliéster al caucho, se han propuesto hasta ahora diversos métodos. Algunos de estos métodos, son por ejemplo, el método de tratar un filamento de poliéster con un líquido de tratamiento en el que se disuelven o dispersan compuestos tales como isocianatos y etilenourea, adhiriéndose después la fibra al caucho. Sin embargo, estos métodos

25

30



requieren una gran cantidad de agente de tratamiento, que es costoso y, bastante frecuentemente sus efectos en la utilización real son insuficientes.

5 Se ha encontrado ahora que al adherir al caucho un artículo configurado de un poliéster cristalino que tiene un alto punto de fusión, cuando dicho artículo configurado está recubierto con un polímero de poliéster poliuretano que contiene una porción derivada de un poliéster cristalino que tiene alto punto de fusión de la misma serie que el poliéster que constituye el artículo configurado, estando presente dicha porción en el polímero de poliuretano en una proporción en peso de dicha porción a la porción remanente de 1:6 a 6:1, se aumenta notablemente la adherencia de dicho artículo configurado al caucho.

10 El término " caucho", tal como se cita en esta memoria y en las reivindicaciones, significa sustancias que tienen en sus moléculas insaturaciones etilénicas susceptibles de ser curadas con azufre y que son capaces de ser convertidos en elastómeros mediante vulcanización normal. Entre los cauchos se encuentran polímeros de isopreno, tales como cauchos naturales; polímeros de butadieno tales como polibutadieno, copolímeros de butadieno y estireno y copolímeros de butadieno y acrilonitrilo; polímeros de cloropreno tales como Neopree; y materiales cauchoides similares.

25 Como la última etapa de unir un artículo configurado de poliéster al caucho se efectúa normalmente de manera simultánea con la vulcanización del caucho, el caucho unido a un artículo configurado en el producto final ya ha sido vulcanizado. El término " adherir un artículo configurado de

30



poliéster al caucho" citado en la memoria y en las reivindicaciones de esta solicitud deberá ser entendido con este significado:

5 " Un poliéster de tereftalato de etileno" citado en la memoria y en las reivindicaciones de esta solicitud, significa un homopoliéster o copoliéster del cual al menos el 60% en moles son unidades de tereftalato de etileno; " un poliéster de 2,6-naftalato de etileno" significa un homopoliéster o copoliéster del cual al menos 60% en moles son unidades de 2,6-naftalato de etileno, y " un poliéster cristalino que tiene un alto punto de fusión" significa un poliéster de tereftalato de etileno o un poliéster de 2,6-naftalato de etileno.

15 Como ejemplos de componentes ácidos de un copoliéster, se pueden citar ácidos difuncionales tales como ácido tereftálico ( en el caso de un poliéster de tereftalato), ácido isoftálico, ácido beta-hidroxiatoxi-benzoico, ácido naftalenodicarboxílico ( en el caso de un poliéster de naftalato), ácido difenildicarboxílico y ácido sebácico; y como componente de glicol para la modificación, se pueden citar compuestos dihidroxilicos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, tales como trimetilenglicol, hexametilenglicol neopentilenglicol, polietilenglicol, 1,4-bis-hidroxiatoxi benceno y bisfenol-A. También, los poliésteres de tereftalato de etileno y los poliésteres de 2,6-naftalato de etileno pueden ser modificados mediante un agente de terminación de cadena que tiene un grupo funcional formador de éster tal como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido benzoilbenzoico y metoxi-polietilen-glicol y/o un agente de ramificación de cadena que tiene al menos tres grupos funcionales



formadores de éster, tal como, por ejemplo, glicerina, pentaeritrita y trimetilol-propano.

" De la misma serie", tal como se indica anteriormente significa, cuando el artículo configurado comprende un poliéster de tereftalato de etileno que se utiliza como agente de recubrimiento un polímero de poliuretano que contiene una porción derivada de un poliéster de tereftalato de etileno, y cuando el artículo configurado comprende un poliéster de 2,6-naftalato de etileno que se utiliza como agente de recubrimiento un polímero de poliuretano que contiene una porción derivada de un poliéster de 2,6-naftalato de etileno.

El agente de recubrimiento de este invento, es decir un polímero de poliéster poliuretano en el que están presentes segmentos de un poliéster cristalino que tiene un alto punto de fusión, en una proporción en peso del mismo a la porción restante de 1:6 a 6:1, puede ser producido por un procedimiento de por sí conocido. Por ejemplo, puede ser producido haciendo reaccionar, de acuerdo con métodos convencionales, un diisocianato orgánico, un agente de prolongación de cadena difuncional y un poliéster cristalino que tiene un alto punto de fusión.

Como diisocianato, se pueden utilizar los que se han utilizado hasta ahora para la producción de polímeros de la serie de los poliésterpoliuretanos, y no hay para ello ninguna restricción particular. Para citar ejemplos de diisocianatos utilizados con mucha generalidad, estos son diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano y diisocianato de hexametileno.

En lugar de la totalidad o parte del diisocianato



utilizado para la preparación de dicho polímero de poliéster poliuretano, se puede utilizar un ditiocianato orgánico, tal como un diisociocianato de tolueno, diisociocianato de para-fenileno y ditiocianato de tetrametileno. También, en lugar de una parte de dicho diisociocianato, se puede utilizar un triisociocianato tal como 2,4,6-triisociocianato de 1-metilbenceno, triisociocianato de trifenilmetano y 2,4,4'-triisociocianato de difenilmetano.

Como ejemplos de agentes de prolongación de cadena difuncionales, se encuentran: etilén-glicol, tetrametilén-glicol, decametilén-glicol, propilén-glicol, trietilén-glicol, etilenodiamina, hexametileno-diamina, decametilenodiamina, bencidina, etanol-amina, dihidrazida del ácido sebácico, dihidrazida del ácido isoftálico, hidrazina, polihidrazida del ácido sebácico a partir de dicloruro sebácico e hidrazina, y similares. En lugar de una parte de estos agentes de prolongación de cadena difuncionales, se pueden utilizar un agente de prolongación de cadena polifuncional tales como pentaeritrita, trimetilolpropano y 1,2,6-hexanotriol.

En lugar de una parte de dicho agente de prolongación de cadena, es posible utilizar dioles de alto peso molecular, por ejemplo poliéterdioles tales como polietilén-glicol, polipropilén-glicol, y copolímeros en bloque de polietilén-glicol con polipropilenglicol y/o poliéster dioles tales como poliadipato de tetrametileno y polisebacato de etileno. Sin embargo, cuando se utilizan dichos poliéteres o poliésteres de alto peso molecular, es preferible utilizarlos en una cantidad que no pase del 60% de la porción del polímero distinta del poliéster cristalino que



tiene un alto punto de fusión.

Un poliéster cristalino que tiene un alto punto de fusión, del cual al menos el 60% son unidades de tereftalato de etileno o unidades de 2,6-naftalato de etileno, apropiado para la producción de un polímero de poliéster poliuretano de este invento, es preferiblemente uno que tiene una viscosidad reducida ( $\eta_{\text{esp}/C}$ ) de aproximadamente 0,07 a 0,4, cuando se mide a 35°C con una concentración de 1,2 g/ 100 cm<sup>3</sup> en orto-clorofenol. En el caso de un poliéster de tereftalato, son especialmente preferibles los que tienen una viscosidad reducida de aproximadamente 0,10 a 0,30, correspondiendo dicho valor de viscosidad a un grado medio de polimerización de aproximadamente 5 a 40. Con el fin de obtener un polímero de poliéster poliuretano que sea excelente como agente de recubrimiento para recubrir un artículo configurado de poli( tereftalato de etileno), se ha encontrado que, para lograr una resistencia mecánica de adherencia accesible, es preferible utilizar un poliéster de tereftalato de etileno modificado con una pequeña cantidad de un agente de ramificación de cadena que tiene 3 o 4 grupos funcionales formadores de éster ( por ejemplo, un poliéster de tereftalato de etileno modificado con hasta aproximadamente 2% en moles, preferiblemente aproximadamente 0,4 a 1,5% en moles, de pentaeritrita, basado en el componente de ácido tereftálico) que utilizar un poli (tereftalato de etileno) no modificado.

La producción de un polímero de poliéster poliuretano no está limitada a ningún procedimiento particular, sino que se puede utilizar cualquiera de los procedimientos de: hacer reaccionar simultáneamente un poliéster cristali-



no que tiene un alto punto de fusión, otro compuesto difuncional y un diisocianato, el procedimiento de hacer reaccionar un compuesto difuncional con diisocianato para preparar un compuesto que tiene un grupo terminal de isocianato, hacer reaccionar subsiguientemente este último compuesto con un poliéster cristalino que tiene un alto punto de fusión, o el procedimiento de hacer reaccionar un poliéster cristalino que tiene un alto punto de fusión con diisocianato para preparar un poliéster que tiene un grupo terminal de isocianato, y hacer reaccionar subsiguientemente al mismo con un compuesto difuncional.

La reacción para producir un polímero de poliéster poliuretano puede realizarse en estado fundido; sin embargo, en muchos casos es conveniente realizar la reacción en un disolvente orgánico inerte .

Como disolvente utilizado para la reacción, se puede utilizar uno que sea inerte para el compuesto de isocianato y disuelva tanto al poliéster como al copolímero buscado ( por ejemplo sulfóxido de dimetilo, dimetil formamida, etc). También se puede utilizar en la reacción, como catalizador, un compuesto de amina terciaria tal como trietileno diamina. Es preferible que la reacción se efectúe a una temperatura por debajo de 200°C. A temperaturas más altas, resulta notable la separación de enlaces uretano, haciendo difícil la producción del compuesto buscado.

Cambiando la proporción en la carga del total de grupos terminales de isocianato al total de grupos terminales activos correspondientes, se puede cambiar apropiadamente el grado de polimerización del polímero que se ha de producir; sin embargo, es preferible generalmente efectuar



el ajuste de tal manera que la proporción pueda quedar dentro del margen entre 0,8 y 1,3.

En el polímero de poliéster poliuretano de este invento, la proporción en peso de la porción de poliéster cristalino que tiene alto punto de fusión a la porción restante deberá ser de 1:6 a 6:1, especialmente de 1:4 a 4:1. Los polímeros que tienen una proporción en peso fuera de este margen tienen capacidad insuficiente como agente de tratamiento previo para aumentar la adherencia al caucho de un artículo configurado de poliéster.

Alternativamente, un polímero de poliéster poliuretano que contiene una porción de un poliéster cristalino que tiene un alto punto de fusión puede ser producido por un procedimiento que comprende producir un poliuretano que tiene grupos amino terminales, a partir de un bis-clorofor- miato tal como ácido etileno-bis-clorofórmico y una diamina tal como 4,4'-diamino-difenilmetano, producir separadamen- te un poliéster que tiene grupos terminales de isocianato a partir de un poliéster de tereftalato de etileno o un poli- éster de 2,6-naftalato de etileno y un diisocianato orgánico y hacer reaccionar después de esto a dicho poliuretano con dicho poliéster para formar un polímero en bloque con ambos.

De acuerdo con una característica de este invento, el polímero de poliéster poliuretano contiene insaturacio- nes etilénicas en sus moléculas. Dichas insaturaciones es- tán situadas en la porción distinta de la porción de poliés- ter cristalino que tiene alto punto de fusión. Se ha encon- trado que dicho polímero de poliéster poliuretano etiléni- camente insaturado es capaz de comunicar una adherencia es- pecialmente mejorada al caucho. Para el objeto de este



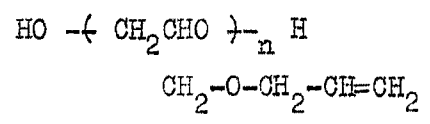
invento es especialmente preferible un polímero de poliéster poliuretano en el que existe al menos una insaturación etilénica por cada 500 unidades de peso molecular de dicho polímero. A causa de ello, en el caso en que se utiliza como adhesivo para el material de poliéster al caucho un polímero de poliéster poliuretano, se ha encontrado que se obtiene una adherencia satisfactoria sin ayuda de adhesivos adicionales tales como látex de resorcina y formalina. Así agentes de recubrimiento preferidos de acuerdo con el invento, apropiados para utilización en la adhesión directa de un poliéster de tereftalato de etileno al caucho, son polímeros de poliéster poliuretano que contienen porciones derivadas de un poliéster de tereftalato de etileno en una proporción tal que la proporción en peso de dichas porciones a las porciones restantes de las moléculas se encuentran dentro del margen de 1:6 a 6:1, preferiblemente de 1:4 a 4:1, teniendo dichas porciones restantes al menos una insaturación etilénica por 500 unidades de peso molecular, preferiblemente por 300 unidades de peso molecular de polímero de poliéster poliuretano.

Es conveniente efectuar la introducción de insaturaciones etilénicas en el polímero de poliuretano utilizando un diol que tiene una insaturación etilénica en lugar de la totalidad o de parte (preferiblemente al menos 20% en moles) de dicho agente de prolongación de cadena difuncional. Como ejemplos de dioles insaturados apropiados están, por ejemplo, alqueno-dioles tales como buteno-diol, hexeno-diol, hexadieno-diol, ciclohexeno-diol ciclohexadieno-diol y ciclohexeno-dimetanol; poliésteres insaturados que tienen un bajo grado de polimerización, tales como poli (maleato de



etileno) poli ( fumarato de etileno), poli( itaconato de etileno) y poli ( maleato de buteno); poliéteres insaturados que tienen un bajo grado de polimerización tales como compuestos de la fórmula

5



10

en que n es 1 a 50, obtenidos por polimerización de alil-glicidil éter con apertura del anillo; y poli(dieno) glicoles tales como polibutadien-glicol y poliisopren-glicol así como poli( dieno) glicoles en que están incorporados por copolimerización hasta 40% en moles de comonómeros vinílicos, por ejemplo estireno y acrilonitrilo. Además de estos dioles insaturados, son similarmente eficaces, como agentes de prolongación de cadena difuncionales para introducir insaturaciones etilénicas, poli( dieno)-ácidos dicarboxílicos tales como polibutadien-ácidos dicarboxílicos y poliisopren-ácidos dicarboxílicos, así como bis-epoxi poli(dienos) tales como bis-epoxipolibutadienos.

15

20

Tal como ya se ha mencionado anteriormente, los artículos de poliéster tratados con estos agentes de recubrimientos preferidos que contienen insaturaciones etilénicas, cuando son sometidos a condiciones de vulcanización juntamente con un compuesto cauchoide, darán artículos compuestos bien adheridos sin la ayuda de adhesivos adicionales. Para vulcanizar dichos artículos, es preferible utilizar un acelerador de vulcanización tal como tiurams y peróxidos, junto con el agente de vulcanización.

25

30

De acuerdo con otra característica de este invento, el polímero de poliéster poliuretano contiene grupos de



sulfonato de metal alcalino, tales como sulfonato de sodio  
o sulfonato de potasio. Como dicho polímero que contiene  
grupos de sulfonato metálico tiene una excelente dispersa-  
bilidad en agua, tiene la ventaja de ser capaz de obtener  
5 fácilmente un sistema de dispersión muy estable. En efecto,  
para preparar un sistema de dispersión en agua, en el caso  
de un polímero que tiene mala dispersabilidad en agua, es  
necesario disolver primeramente el polímero en un disolven-  
te orgánico tal como meta-cresol y emulsificar dicho disol-  
10 vente con un emulsificador en agua apropiado; sin embargo,  
en el caso de un polímero que contiene una cantidad sufi-  
ciente de los grupos sulfonato es innecesario en algunos  
casos dicho rodeo, y cuando se efectúa el rodeo algunas  
veces se aumenta adicionalmente la estabilidad de la com-  
15 posición adhesiva. También es posible obtener una diso-  
lución uniforme aumentando dicho contenido.

Un método conveniente de introducir grupos de  
sulfonato de metal alcalino en un polímero de poliuretano,  
al producir el polímero de poliuretano, es el de utilizar  
20 un compuesto difuncional que contiene grupos de sulfonato  
de metal alcalino en lugar de la totalidad o de parte de  
dicho agente de prolongación de cadena difuncional. Como  
ejemplos de compuestos difuncionales apropiados que contie-  
nen grupos de sulfonato de metal alcalino se pueden citar,  
25 por ejemplo, 2,5-di( beta-hidroxi etoxi) benceno-sulfonato  
de sodio, 3,5-di(carbo-beta-hidroxi etoxi)-sulfonato de po-  
tasio, 4,5-di( beta-hidroxi etoxi)-2,7-naftaleno-disulfonato  
de sodio, 3-hidroxi etoxi-5-carboxi-benceno-sulfonato de so-  
dio, 2-amino-4-( carbo-beta-hidroxi etoxi) benceno-sulfonato  
30 de sodio y 4,4'-diamino-difenil-3-sulfonato de sodio. Para



introducir grupos de sulfonato de metal alcalino, es posible utilizar juntamente con estos compuestos difuncionales o en lugar de ellos, un compuesto monofuncional que contenga un grupo de sulfonato de metal alcalino tal como 3-hidroxi-  
5 toxi-bencenosulfonato de sodio y 3-hidroxipropano-1-sulfonato de sodio.

Todavía otro procedimiento conveniente para producir un polímero de poliéster poliuretano que tenga grupos de sulfonato de metal alcalino es el de utilizar un  
10 poliéster cristalino que tenga un alto punto de fusión modificado con un componente modificador que contenga un grupo de sulfonato de metal alcalino. Como ejemplos de tales componentes modificadores, se pueden citar 3,5-di(carboxietoxi) benceno sulfonato de sodio, 2,5-bis(hidroxi-  
15 toxi) bencenosulfonato de sodio, 2-(carbo-beta-hidroxi- toxi)-5-hidroxi- toxi-bencenosulfonato de sodio y 4,4'-di(carbometoxi)-difenil-2-sulfonato de potasio.

Se ha encontrado que se obtiene una notable dispersabilidad en agua cuando el polímero de poliéster poliuretano contiene, como S, al menos 0,05% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 0,1% en peso, de un sulfonato de metal alcalino.

Correspondientemente, un agente de recubrimiento preferible que tiene una dispersabilidad en agua mejorada,  
25 para recubrir un artículo configurado de un poliéster de tereftalato de etileno de acuerdo con este invento, es un polímero de poliéster poliuretano que contiene una porción de poliéster derivada de un poliéster de tereftalato de etileno modificado con hasta 1,5% en moles, basado en el total  
30 de componente de ácido tereftálico, de un agente de ramifi-



cación de cadena ( por ejemplo pentaeritrita), teniendo dicho poliéster modificado una viscosidad reducida de 0,10 a 0,30 medida a 35°C en ortoclorofenol, caracterizado por que dicha porción de poliéster está presente en una proporción de la misma a la porción restante de dicho polímero de poliuretano de 1:4 a 4:1, y dicho polímero de poliéster poliuretano contiene como S al menos 0,05% en peso de grupos de sulfonato de metal alcalino. No es crítico el límite superior de contenido de S, sin embargo, desde el punto de vista práctico es normal que éste no exceda de aproximadamente 4% en peso. Estos polímeros preferibles de poliéster poliuretano se producen de forma conveniente haciendo reaccionar, de manera convencional, (A) un poliéster de tereftalato de etileno modificado con hasta 1,5% en moles, basado en el componente de ácido tereftálico, de un agente de ramificación de cadena, y que tiene una viscosidad reducida de 0,10 a 0,30 medida a 35°C en ortoclorofenol ( por ejemplo pentaeritrita), con (B) al menos un agente de prolongación de cadena difuncional seleccionado del grupo que consiste en dioles, diaminas, aminoalcoholes y dihidraziadas, y (C) un diisocianato orgánico, de manera que (1) la proporción en peso de dicho poliéster de tereftalato de etileno (A) a dicho agente de prolongación de cadena (B) más dicho diisocianato orgánico pueda llegar a ser de 1:4 a 4:1 y (2) como la totalidad o como parte de dicho agente de prolongación de cadena se utiliza un agente de prolongación de cadena difuncional que contiene grupos de sulfonato de metal alcalino en una cantidad suficiente para proporcionar al menos 0,05% en peso de contenido de S en el polímero de poliuretano final. En el caso en que dicho poliéster de tereft-



talato de etileno modificado (A) ya contenga grupos de sulfonato de metal alcalino, o no se habrá de utilizar un agente de prolongación de cadena que contenga grupos sulfonato, o éste se puede utilizar al menos en una cantidad menor.

5

También se puede aumentar la dispersabilidad en agua del polímero de poliéster poliuretano introduciendo en dicho polímero un grupo amino terciario, y neutralizando dicho polímero que contiene grupos amino terciarios con ácidos, tales como ácido clorhídrico y ácido acético. La introducción del grupo amino terciario se efectúa de manera conveniente utilizando un agente de prolongación de cadena difuncional que contiene grupos amino terciario en lugar de parte ( por ejemplo 30% en moles) de dicho agente de prolongación de cadena difuncional, al producir el polímero de poliuretano, o utilizando un diol que contiene grupos amino terciarios como parte del componente de diol utilizado para la producción al preparar el poliéster cristalino que tiene alto punto de fusión, que se utiliza para la producción del polímero de poliuretano. Como ejemplos de compuestos apropiados que contienen grupos amino terciarios están N-alcohildietanolaminas tales como N-metildietanolamina, N-ciclohexildietanolamina, N-n-butildietanolamina y N-t-butildietanolamina.

10

15

20

25

30

De acuerdo con el procedimiento de este invento, a un artículo configurado de poliéster cristalino que tiene alto punto de fusión, se aplica dicho agente de recubrimiento de este invento, y dicho artículo configurado es calentado hasta una temperatura superior a 100°C pero inferior al punto de fusión, preferiblemente dentro del margen entre



150°C y 240°C.

La aplicación del agente de recubrimiento al artículo configurado puede realizarse por operaciones opcionales conocidas en el campo de la técnica. Es posible aplicar el agente de recubrimiento al artículo configurado en una forma líquida, de emulsión o de dispersión en agua. Desde el punto de vista de que sea buena la dispersabilidad en agua, es conveniente un agente de recubrimiento que contenga grupos de sulfonato de metal alcalino o de amina terciaria. El artículo configurado puede ser tratado con la composición de recubrimiento por inmersión, impregnación pulverización, y por otros procedimientos apropiados conocidos, en el campo de la técnica. El artículo configurado tratado es, si se desea, preliminarmente secado, después de esto es calentado hasta una temperatura desde 100°C hasta por debajo del punto de fusión del artículo configurado, preferiblemente dentro del margen de 170°C a 240°C. La cantidad aplicada del agente de recubrimiento al artículo configurado, que puede ser denominada incidentalmente como absorción de resina, depende de la forma del artículo configurado y del objeto de utilización del producto final. Para un cordoncillo para neumáticos es apropiada una absorción de resina de aproximadamente 0,2 a 3,0% en peso en la mayor parte de los casos y para un cordoncillo para cables también es apropiada en la mayor parte de los casos una absorción de resina de aproximadamente 0,2 a 3,0% en peso.

Un producto recubierto de acuerdo con el procedimiento de este invento tiene mejorada adherencia al caucho. Además, un producto recubierto de acuerdo con el procedimiento de este invento tiene una excelente duración de adheren-



cia dinámica en su adhesión al caucho. Dicho producto  
recubierto puede ser adherido de manera fuerte al caucho,  
con la ayuda de un adhesivo utilizado de manera usual para  
adherir, por ejemplo material de fibra de rayón y material  
5 de fibra de poliamida al caucho, tal como látex de resorci-  
na y formalina. La capacidad de adherencia mejorada de un  
artículo configurado de poliéster al caucho, obtenida por  
el procedimiento de este invento, es estable durante un  
largo periodo. El producto recubierto retiene sustancial-  
10 mente la capacidad inicial de adherencia mejorada al cau-  
cho después de un almacenamiento de seis meses.

Un artículo de poliéster tratado con dicho agen-  
te de recubrimiento preferido que contiene en sus molécu-  
las suficiente cantidad de insaturaciones vulcanizables  
15 puede ser adherido al caucho sin la ayuda de adhesivos adi-  
cionales. En el caso en que no se utilicen adhesivos adi-  
cionales, es preferible utilizar una absorción de resina  
relativamente alta, de aproximadamente 0,5 a 15%, preferi-  
blemente de 1 a 10% en peso.

20 Los siguientes ejemplos se dan para explicar este  
invento y salvo que se indique lo contrario, en los ejemplos,  
las partes significan partes en peso, y la viscosidad está  
medida con una concentración de 1,2 g/100 cm<sup>3</sup> a 35°C en or-  
tochlorofenol. El ensayo H se condujo de la siguiente mane-  
25 ra.

Utilizando un molde de acero inoxidable diseñado  
para el ensayo -H, una porción del cordoncillo, de 9 mm de  
longitud, fue mantenida fijamente entre un par de almohadi-  
llas de compuesto cauchoide no vulcanizado, de 3 mm de espe-  
30 sor. Alguna distancia más lejos, otra porción del mismo  
cordoncillo, de 9 mm de longitud, fue también fijada de



la misma manera, entre un par diferente de almohadillas de  
caucho, de 3 mm de espesor, y se efectuó la vulcanización a  
una temperatura de 135°C bajo una presión de 15 kg/cm<sup>2</sup> du-  
rante 50 minutos. Sobre 20 muestras, se midió la carga  
5 para arrancar el cordoncillo desde la lámina de caucho vul-  
canizado.

El ensayo de adherencia dinámica se condujo de  
la siguiente manera, utilizando un aparato de ensayo de  
SCOTT.

10 En un cilindro rotatorio, una muestra con la forma  
de una larga tira de papel, que consistía en un condonci-  
llo, caucho y tela de algodón, fue colgada con el condonci-  
llo colocado hacia afuera, ambos extremos de la muestra  
fueron introducidos en dispositivos de sujeción, y elevan-  
15 do y doblando la muestra, se comunicó alargamiento y fle-  
xión a la muestra bajo las siguientes condiciones.

Carga 8 kg/ cordoncillo de 1100 Denier de 2 ca-  
bos, número de torsiones:

51 x 51 T/10 cm.

20 Ciclo de flexión 200 r.p.m.

Diámetro del cilindro de flexión 30 mm

Temperatura 20°C.

Se midió el tiempo en el que se verificó la  
separación entre el cordoncillo y el caucho ( en minutos)  
25 y se le denominó duración de adherencia dinámica.

La mezcla de caucho no vulcanizado que se utilizó  
en los ejemplos 1 a 20 y en los ejemplos testigo 1 a 4,  
tenía la siguiente composición A, y la composición de caucho  
B utilizada en los ejemplos 1 a 19 se muestra a continuación.

30

27.2.68



	A		B	
	Caucho natural	100	Caucho de estireno y butadieno	100
	ZnO	20	ZnO	20
5	Acido esteárico	3	Acido esteárico	1,5
	Negro de Humo HAF Seast núm.305	50	Negro de humo de canal	40
	Agente de resistencia al envejecimiento PA	1		
10	Alquitrán de pino	1,5		
	Azufre	3	Azufre	2
	Cumarona HM	2,5		
	Acelerador de vulcanización	M <sup>(X)</sup> 1	Acelerador de vulcanización DM	(XX) DM 1,75
15			150,25 partes por cien de caucho	
			182 partes por cien de caucho	

(X) M : Mercaptobenzotiazol

(XX) DM: Disulfuro de benzotiazilo

20 Ejemplo 1.: 100 partes de poli( tereftalato de etileno) copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrol y que tenía una viscosidad reducida de 0,178, fueron disueltas en 700 partes de sulfóxido de dimetilo a 160°C en una atmósfera de nitrógeno. A dicha solución, se añadieron sucesivamente, con agitación, 17,6 partes de etilen-glicol y

25 82,4 partes de diisocianato de difenilmetano, y la mezcla fue hecha reaccionar a dicha temperatura durante 30 minutos. La mezcla de reacción fue vertida en una mezcla de 1700 partes de agua y 600 partes de hielo.

30 El polímero precipitado fue filtrado, lavado con



agua y secado bajo presión reducida. Este polímero fue disuelto en dimetilformamida a 125-135°C de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso, y a dicha temperatura se sumergió en dicha solución durante 1 minuto un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones 51 x 51 T/10 cm), se secó a 80°C durante 3 minutos, y se trató térmicamente a 180°C durante 5 minutos, respectivamente a longitud constante. La absorción de resina con este tratamiento de inmersión fue de 1,1% en peso. Este hilo fue tratado con un látex de resorcina y formalina, utilizado normalmente para adherir fibras de rayón y fibras de poliamida al caucho, y fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. Esta solución de tratamiento de látex de resorcina y formalina fue preparada bajo las siguientes condiciones:

Solución A:

Resorcina	1,85 partes
Formalina al 37%	2,75 partes

Agua	18,00 partes
NaOH al 10%	0,50 partes

Solución B:

Látex de butadieno y vinilpiridina ( 40%)	36,5 partes
Látex de caucho natural (60%)	6,0 partes
Agua	34,5 partes

La solución mezclada fue ajustada a pH 8,5 con NaOH al 10% .

La solución A fue condensada a 20°C durante 6 horas, después fue mezclada con la solución B, y se utilizó la mezcla envejecida durante al menos 24 horas.

La resistencia mecánica de adherencia del cordón-



cillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 15,2 kg. La duración de adherencia dinámica fue de 920 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho B fue en promedio de

5

Ejemplo 2.- 24,00 partes de poli( tereftalato de etileno), copolimerizado con 0,8 % en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,16 fueron disueltas en 300 partes de sulfóxido de dimetilo a 150°C en una atmósfera de nitrógeno. A dicha solución mezclada, se añadieron con agitación 19,78 partes de diisocianato de difenilmetano, y se añadieron 0,0198 partes de trietilendiamina disueltas en 4,22 partes de etilén glicol. A dicha temperatura se continuó la agitación durante 2 horas, y toda la mezcla fue vertida en 4000 partes de agua.

10

15

El polímero precipitado fue filtrado, fue lavado con agua, y después de esto fue secado en un secador a presión reducida. Dicho polímero fue disuelto en dimetilformamida a 135-140°C de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso, y a dicha temperatura se sumergió en la solución durante 3 minutos, un hilo de poli( tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones 50 x 50 T/10 cm), se secó a 80°C bajo la presión atmosférica durante 30 minutos y se trató térmicamente a 180°C durante 5 minutos, en esta sucesión, respectivamente a longitud constantes. Dicho hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, después de esto fue tratado térmicamente a 200°C durante 15 minutos. La resistencia mecánica

20

25

30



de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 14,8 kg.

Ejemplo 3.- El polímero obtenido en el Ejemplo 1 fue disuelto a 100°C en metacresol, de manera que su concentración en el mismo pudiera ser de 5% en peso, y dicha solución fue añadida gota a gota a agua que disolvía 0,63% en peso de un emulsificador de la serie del alcoholbenceno-sulfonato de sodio, de manera que la concentración del polímero pudiera ser de 0,5% en peso del peso total, con agitación a alta velocidad. Además, la mezcla fue agitada a alta velocidad durante 1 hora hasta resultar emulsificada. Hasta completarse la agitación, la temperatura del líquido se elevó gradualmente, llegando hasta aproximadamente 40°C.

En esta emulsión, a la temperatura ambiente, el mismo cordoncillo que se utilizó en el Ejemplo 1 fue sumergido durante 15 segundos, fue secado a 100°C durante 5 minutos y fue tratado térmicamente a 180°C durante 3 minutos en esta sucesión, respectivamente a longitud constante. Dicho cordoncillo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y fue tratado térmicamente a 200°C durante 1,5 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este cordoncillo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 15,0 kg.

Testigo 1.- 20,0 partes de poli(sebacato de etileno), que tenía una viscosidad reducida de 0,210 fueron disueltas en una atmósfera de nitrógeno a 150°C en 300 partes de sulfóxido de dimetilo, a dicha solución se añadieron con agitación 16,1 partes de diisocianato de difenilmetano,



y además se añadieron 3,7 partes de etilen glicol que tenían disueltos 0,016 partes de trietilenodiamina. A dicha temperatura, se continuó la agitación durante 1 hora, y la mezcla fue vertida en 3000 partes de agua. El polímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado en un secador a presión reducida. Este polímero fue disuelto a 135-140°C en dimetil-formamida de manera que su concentración en la misma pudiera ser de 1% en peso, y la dicha temperatura se sumergió en dicha solución durante 3 minutos un hilo de poli( tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones: 50 x 50 x 1/10 cm), se secó a 80°C durante 30 minutos bajo la presión atmosférica, se trató térmicamente después de esto a 80°C durante 5 minutos, respectivamente a longitud constante. La absorción de resina debida a este tratamiento de inmersión fue de 1,2% en peso. El hilo así tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y fue tratado térmicamente a 200°C durante 1,5 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue solo de 9,8 kg en promedio.

Ejemplo 4.- 6,09 partes de poli( tereftalato de etileno) que tenía una viscosidad reducida de 0,138 fueron disueltas en 80 partes de sulfóxido de dimetilo en una corriente de gas nitrógeno a 150°C, a dicha solución se añadieron, con agitación, 3,84 partes de diisocianato de tolieno ( proporción molar de 2,4- a 2,6- = aproximadamente 4: 1) y 0,0026 partes de trietilenodiamina, y la reacción se efectuó a dicha temperatura durante 30 minutos, después de



esto se añadieron a la mezcla de reacción 2,25 partes de hexametileno-diamina, y se continuó la reacción durante 3 horas. El líquido de reacción fue vertido en 1500 partes de agua, el polímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado en un secador a presión reducida.

Este polímero fue disuelto a 100-120°C en dimetilformamida de manera que la concentración de polímero de la misma pudiera ser de 1,5% en peso, y, a dicha temperatura, utilizando el mismo cordoncillo que se utilizó en el Ejemplo 1, se realizó un tratamiento similar al del Ejemplo 1.

El cordoncillo así tratado, fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y después de esto fue tratado térmicamente a 210°C durante 15 minutos.

La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 14,3 kg.

Ejemplo 5.- 38,40 partes de poli (tereftalato de etileno) copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,167, fueron disueltas en 350 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 155°C, a la cual solución se añadieron con agitación 30,04 partes de diisocianato de tolueno (proporción molar de 2,4 a 2,6 = aproximadamente 4:1), a la cual mezcla se añadió gota a gota una solución obtenida disolviendo 0,0300 partes de trietileno-diamina en 8,36 partes de monoetanolamina. Se continuó a dicha temperatura la agitación durante 2 horas y la mezcla fue vertida en 5000 partes de agua.

El polímero precipitado fue filtrado, fue lavado



con agua y fue secado en un secador a presión reducida. Este polímero fue disuelto a 110-115°C en dimetil-formamida de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso, y a dicha temperatura, el mismo hilo de poli ( tereftalato de etileno) que se utilizó en el Ejemplo 1 fue sumergido en dicha solución durante 3 minutos después de esto fue secado a 80°C durante 30 minutos y después fue tratado térmicamente a 180°C durante 5 minutos, respectivamente a longitud constante.

El cordoncillo así tratado fue tratado similarmente con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina, que se utilizó en el Ejemplo 1, y fue tratado térmicamente a 210°C durante 1,5 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue de 15,2 kg.

Ejemplo 6.- 4,80 partes de poli( tereftalato de etileno) copolimerizado con 0,6 % en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,194, fueron disueltas en 70 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadió con agitación una mezcla de 0,422 partes de etilen-glicol, 0,418 partes de etanol-amina y 0,004 partes de trietilenodiamina así como 3,96 partes de diisocianato de difenilmetano, y se siguió realizando la reacción durante 2 horas. El líquido de reacción fue vertido en 1000 partes de agua, el polímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado bajo presión reducida.

Este polímero fue disuelto a 105-110°C en dimetil formamida de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso, y el mismo cordoncillo de



5 poli ( tereftalato de etileno) que se utilizó en el Ejem-  
plo 1 fue sumergido en la solución a la temperatura ambien-  
te durante 3 minutos, fue secado a 80°C durante 30 minutos  
y después fue tratado térmicamente a 180°C durante 5 minu-  
tos, respectivamente a longitud constante, fue tratado si-  
milarmen-  
te con el mismo látex de resorcina y formalina que  
se utilizó en el Ejemplo 1, y después fue tratado térmica-  
mente a 210°C durante 15 minutos. La resistencia mecánica  
de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de  
10 acuerdo con el ensayo H, fue de 15,2 kg.

Ejemplo 7.- 15,0 partes de poli( tereftalato de  
etileno) copolimerizado con 0,80 % en moles de pentaeritri-  
ta y que tenía una viscosidad reducida de 0,186 fueron disuel-  
tas en 700 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera  
de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron 48,3  
15 partes de diisocianato de difenilmetano, 11,8 partes de eti-  
len glicol y 0,048 partes de trietilenodiamina, para efec-  
tuar la polimerización durante 2 horas, y la mezcla de reac-  
ción fue vertida en 5000 partes de agua. El polímero pre-  
cipitado fue filtrado, lavado con agua, y secado en un se-  
cador a presión reducida. El polímero fue disuelto a 135-  
20 140°C en dimetil-formamida de manera que la concentración  
de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso, y a di-  
cha temperatura un hilo de poli( tereftalato de etileno)  
de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 deniers x 2 cabos,  
25 número de torsiones: 51 x 51 T/10 cm) fue sumergido en la  
solución durante 3 minutos, fue secado a 80°C durante 3  
minutos bajo la presión atmosférica, y después fue tratado  
térmicamente a 180°C durante 5 minutos, respectivamente a  
30 longitud constante. La absorción de resina en este trata-



miento de inmersión fue de 1,0% en peso. Este hilo tratado fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1 y fue tratado térmicamente a 210°C durante 1,5 minutos.

5 La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 13,5 kg.

Ejemplo 8.- 60,0 partes de poli( tereftalato de etileno) copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,197, fueron disueltas en 700 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron con agitación 13,05 partes de diisocianato de difenilmetano, 1,85 partes de etilen glicol y 0,013 partes de trietilenodiamina, para efectuar la polimerización durante 1 hora. La mezcla de reacción fue vertida en 4000 partes de agua. El polímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado en un secador bajo presión reducida. El polímero secado fue disuelto a 135-140°C en dimetilformamida de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso, y a dicha temperatura un hilo de poli( tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 deniers x 2 cabos, número de torsiones: 51 x 51 T/10 cm) fue sumergido en la solución, fue secado a 80°C durante 3 minutos bajo la presión atmosférica, y después fue tratado térmicamente a 180°C durante 3 minutos, respectivamente a longitud constante. La absorción de resina en este tratamiento de inmersión fue de 1,4% en peso.

Este hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el



Ejemplo 1, y fue tratado térmicamente a 210°C durante 1,5 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 13,5 kg.

5                    Ejemplo 9.- 8,10 partes de poli( tereftalato de etileno) copolimerizado con 20% en moles de ácido sebácico y que tenía una viscosidad reducida de 0,205, fueron disueltas en 150 partes de sulfóxido de dimetilo en una corriente de gas nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron  
10 3,51 partes de diisocianato de tolueno, y la mezcla fue hecha reaccionar durante 1 hora, después de esto se añadieron 4,60 partes de sebacato de dihidrazida y se realizó la polimerización durante 1 hora más, y la mezcla de reacción fue vertida en 1000 partes de agua. El copolímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado en un secador  
15 a presión reducida. Este polímero fue disuelto a 138-140°C en dimetil-formamida de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso, y a dicha temperatura el mismo cordoncillo utilizado en el ejemplo 1  
20 fue tratado similarmente al ejemplo 1, después de esto, el cordoncillo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y después de esto fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos.

25                    La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 14,0 kg.

Ejemplo 10.- 20 partes de poli(2,6-naftalato de etileno) que tenía una viscosidad reducida de 0,163 fueron  
30 disueltas en 300 partes de sulfóxido de dimetilo en una



atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron, con agitación, 3,7 partes de etilén-glicol, 16,1 partes de diisocianato de difenilmetano y 0,016 partes de trietilenodiamina, a dicha temperatura se continuó la agitación durante 2 horas y la mezcla fue vertida en 3000 partes de agua. El polímero fue disuelto a 140°C en dimetilformamida de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso en la misma, y a dicha temperatura dicha solución fue aplicada a un hilo de poli( 2,6-naftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1000 denier y 2 cabos, número de torsiones: 53 x 53 T/10 cm). La absorción de resina en este tratamiento de inmersión fue de 1,5% en peso. Este hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y además fue tratada térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este hilo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 13,7 kg.

Testigo 2.- 10,0 partes de poli( tereftalato de etileno) copolimerizado con 0,4% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,190, fueron disueltas en 150 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron con agitación 81,0 partes de diisocianato de difenilmetano, y además se añadieron 0,081 partes de trietilenodiamina disueltas en 19,0 partes de etilén glicol se continuó la agitación durante 1 hora y la mezcla fue vertida en 3000 partes de agua.

El polímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado en un secador a presión reducida. Este políme-



mero fue disuelto a 120°C en dimetilformamida de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso en la misma, y a dicha temperatura un hilo de poli ( tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo llo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones: 51 x 51 T/10 cm) fue sumergido en dicha solución durante 3 minutos, fue secado a 80°C durante 3 minutos bajo la presión atmosférica, y después fue tratado térmicamente a 180°C durante 5 minutos, respectivamente a longitud constante. La absorción de resina en este tratamiento de inmersión fue de 1,6% en peso. El hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de formalina y resorcina que se utilizó en el Ejemplo 1, y además fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 9,0 kg.

Testigo 3.- 90 partes de poli( tereftalato de etileno) copolimerizado con C,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,195, fueron disueltas en 800 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron, con agitación, 9,76 partes de diisocianato de difenilmetano, 0,24 partes de etilen glicol y 0,0098 partes de trietileno-diamina, para efectuar la polimerización durante 60 minutos. La mezcla de reacción fue vertida en 7000 partes de agua.

El polímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado en un secador a presión reducida. Este polímero fue disuelto a 135-140°C en dimetilformamida de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera



ser de 1% en peso, y a dicha temperatura un hilo de poli  
(tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo  
de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones: 51 x 51  
T/10 cm) fue sumergido en dicha solución, fue secado a 80°C  
5 durante 3 minutos bajo la presión atmosférica, y después  
fue tratado térmicamente a 180°C durante 5 minutos, respec-  
tivamente a longitud constante. La absorción de resina en  
este tratamiento de inmersión fue de 1,3% en peso. El hilo  
fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resor-  
10 cina y formalina que se utilizó en El Ejemplo 1, y fue tra-  
tado térmicamente a 220°C durante 1,5 minutos. La resisten-  
cia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al cau-  
cho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 9,5  
kg.

15 Ejemplo 11. 20,00 partes de poli( tereftalato de  
etileno) copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita  
y que tenía una viscosidad reducida de 0,172, fueron disuel-  
tas en 250 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera  
de nitrógeno a 140°C, a la cual solución se añadieron  
20 13,72 partes de diisocianato de tolueno ( proporción molar  
de 2,4 a 2,6 = aproximadamente 4:1) y además se añadieron  
con agitación 0,0137 partes de trietilenodiamina disueltas  
en 6,35 partes de buteno-diol. A dicha temperatura, se con-  
25 tinuó la agitación durante 1 hora y la mezcla fue vertida  
en 2000 partes de agua. El polímero precipitado fue filtra-  
do, fue lavado con agua y después fue secado en un secador  
a presión reducida. El polímero fue disuelto a 135-140°C  
en dimetil-formamida de manera que la concentración de po-  
30 límero en la misma pudiera ser de 1,0% en peso, y a dicha  
temperatura un hilo de poli ( tereftalato de etileno) de



5 alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones 50 x 50 T/10 cm) fue sumergido en dicha solución durante 3 minutos, fue secado a 80°C durante 3 minutos bajo la presión atmosférica, y después fue tratado  
6 do térmicamente a 180°C durante 5 minutos, respectivamente a longitud constante. El hilo fue tratado con el mismo látex de resorcina y formalina que se utilizó en el ejemplo 1, y fue tratado térmicamente a 210°C durante 1,5 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio  
10 medio de 15,8 kg.

Ejemplo 12.- El polímero obtenido de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 11 fue disuelto a 100°C en metacresol de manera que la concentración de polímero en  
15 el mismo pudiera ser de 5% en peso, la cual solución fue añadida gota a gota a agua que disolvía 0,63% en peso de un emulsificador de la serie del ácido alcohol-benceno sulfónico con agitación a alta velocidad para hacer que la concentración de polímero fuese de 0,5% en peso de la cantidad total. Se continuó la agitación a alta velocidad durante  
20 una hora adicional para emulsificar la solución. Hasta completarse la agitación, la temperatura del líquido subió gradualmente, llegando hasta aproximadamente 40°C. En esta emulsión, se sumergió a la temperatura ambiente durante  
25 15 segundos el mismo cordoncillo que se utilizó en el ejemplo 1, fue secado a 100°C durante 5 minutos y después fue tratado térmicamente a 180°C durante 3 minutos, respectivamente a longitud constante. El cordoncillo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina  
30 que se utilizó en el ejemplo 1, y fue tratado térmicamente



a 210°C durante 1,5 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este cordoncillo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 16,1 kg.

5                    Ejemplo 13.- 10,00 partes de poli( tereftalato de etileno) que tenía una viscosidad reducida de 0,164 fueron disueltas en 120 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 140°C, a dicha solución se añadieron 6,00 partes de poli( itaconato de etileno) que tenía un bajo grado de polimerización (GP: aproximadamente 5) y 0,0030 partes de trietilenodiamina, y se añadieron además, con agitación 3,00 partes de diisocianato de difenilmetano. A dicha temperatura, se continuó la agitación durante 1,0 horas y la mezcla fue vertida en 1200 partes de agua. El polímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado en un secador a presión reducida. Este polímero fue disuelto a 120°C en dimetilformamida, de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1,0% en peso, y a dicha temperatura el mismo cordoncillo de poli (tereftalato de etileno) del Ejemplo 1 fue sumergido durante 3 minutos, fue secado a 80°C durante 30 minutos bajo presión reducida, y después fue tratado termicamente a 180°C durante 5 minutos, respectivamente a longitud constante. Este cordoncillo tratado fué tratado con el mismo látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y después de esto fue tratado térmicamente a 210°C durante 1,5 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A de acuerdo con el ensayo H fue en promedio de 15,6 kg.

30                    Ejemplo 14.- 10,00 partes de poli( tereftalato de etileno) copolimerizado con 10% en moles de ácido isof-



1968

tálico y que tenía una viscosidad reducida de 0,203, fueron disueltas en 120 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 135°C, a la cual solución se añadieron 2,45 partes de diisocianato de difenilmetano y 0,0036 partes de trietilenodiamina, y se añadieron además, con agitación, 5,00 partes de poli (maleato de etileno) que tenía un bajo grado de polimerización (GP: aproximadamente 5), a dicha temperatura se continuó la agitación durante 1,5 horas y la mezcla fue vertida en 1200 partes de agua. El polímero precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado en un secador a presión reducida. Este polímero fue disuelto a 120°C en dimetilformamida de manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1,0% en peso, y a dicha temperatura el mismo cordoncillo de poli (tereftalato de etileno) del ejemplo 1 fue sumergido en dicha solución durante 3 minutos, fue secado a 80°C durante 30 minutos bajo presión reducida, y después fue tratado térmicamente a 180°C durante 5 minutos, respectivamente a longitud constante. Este cordoncillo tratado fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y después de esto fue tratado térmicamente a 210°C durante 1,5 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 14,8 kg.

Ejemplo 15.- 150,0 partes de poli (tereftalato de etileno) copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,187, fueron disueltas en 700 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron



con agitación 16,01 partes de etilen glicol, 30,64 partes de 3,5-di (carbohidroxietoxi) benceno sulfonato de sodio y 0,103 partes de trietilenodiamina, y además se añadieron 103,4 partes de diisocianato de difenilmetano. La mezcla fue polimerizada tal como estaba durante 60 minutos y la mezcla de polimerización fue vertida en 9000 partes de agua helada. Utilizando un homogeneizador, la mezcla fue pulverizada a la forma de partículas finamente divididas a temperatura ambiente y se obtuvo una emulsión estable en agua. Esta emulsión en agua fue aplicada con hilo de poli( tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones: 51 x 51 T/10 cm) y el hilo así aplicado fue tratado térmicamente a 200°C durante 3 minutos. El hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el ejemplo 1, y fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este hilo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 14,6 kg.

Ejemplo 16.- 64,0 partes de poli ( tereftalato de etileno) que tenía una viscosidad reducida de 0,133 fueron disueltas en 450 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron con agitación 7,2 partes de etilen glicol. Por otra parte, 45,8 partes de diisocianato de difenilmetano fueron disueltas en 180 partes de sulfóxido de dimetilo, a la cual solución se añadieron 11,0 partes de 4,4'-diaminodifenil-3-sulfonato de sodio, dicha solución fue añadida a la precedente solución en sulfóxido de dimetilo de poli( tereftalato de etileno) y etilen glicol, y la solución mezclada fue



polimerizada tal como estaba durante 20 minutos; después de esto la mezcla de polimerización fue vertida en 2000 partes de agua helada. La mezcla resultante fue agitada utilizando un mezclador homogeneizador para obtener una emulsión estable en agua. Esta emulsión en agua fue aplicada a un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones: 51 x 51 T/10 cm), y el hilo aplicado fue tratado térmicamente a 240°C durante 3 minutos. Este hilo fue tratado con el mismo látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y después de esto fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este hilo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 14,7 kg.

Ejemplo II.- 3,48 partes de poli (tereftalato de etileno) que tenía una viscosidad reducida de 0,120, fueron disueltas en 70 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron con agitación 1,74 partes de diisocianato de tolueno ( proporción molar de 2,4- a 2,6 = aproximadamente 4:1) y 0,0012 partes de trietilenodiamina, la mezcla fue hecha reaccionar a dicha temperatura durante 10 minutos, después de esto se añadieron 1,16 partes de diisocianato de tolueno y 1,51 partes de 4,4'-diaminodifenil-2-sulfonato de potasio, y además se añadieron 1,16 partes de hexametileno diamina. La mezcla fue polimerizada durante 60 minutos adicionales, y el líquido de reacción fue vertido en 600 partes de agua helada, la cual mezcla fue pulverizada en forma de partículas finamente divididas a la temperatura ambiente utilizando un homogeneizador, para obtener una emulsión en agua



estable. Esta emulsión en agua fue aplicada a un hilo de poli ( tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones 51 x 51 T/10 cm), y el hilo así aplicado fue tratado térmicamente a 240°C durante 3 minutos. Este hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1 y después fue tratado térmicamente a 120°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este hilo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 14,0 kg.

Ejemplo 18.- 24,0 partes de copolímero de poli (tereftalato de etileno) copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritríta y 15% en moles de 3,5-carbometoxibencenosulfonato de sodio y que tenía una viscosidad reducida de 0,20 fueron disueltas en 300 partes de sulfóxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron, con agitación, 19,8 partes de diisocianato de difenilmetano, 4,2 partes de etilén glicol y 0,0198 partes de trietileno diamina, para polimerizar la mezcla durante 60 minutos y la mezcla de reacción fue vertida en 2000 partes de agua helada la cual mezcla fue pulverizada a la forma de partículas finamente divididas a la temperatura ambiente utilizando un homogeneizador para dar una emulsión estable en agua. Esta emulsión en agua fue aplicada a un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones 51 x 51 T/10 cm) y el hilo así aplicado fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La absorción de resina en este momento era de 0,99% en peso. Dicho hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex



de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este hilo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue de 13,5 kg.

- 5                    Ejemplo 19.- 15,0 partes de poli ( tereftalato de etileno) copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,182, fueron disueltas en 300 partes de sulfoxido de dimetilo en una atmósfera de nitrógeno a 150°C, a la cual solución se añadieron con agitación 2,7 partes de etilén-glicol, 0,78 partes de N-n-butildietanolamina y 0,103 partes de trietilendiamina, además, se añadieron 13,64 partes de diisocianato de difenilmetano, para polimerizar la mezcla tal como estaba durante 60 minutos. La mezcla de reacción fue disuelta en agua de tal manera que la concentración de polímero en la misma pudiera ser de 1% en peso y la concentración de Nissan Nonion LT-221no iónico pudiera ser de 0,1% en peso, a la cual solución se añadieron 0,29 Partes de ácido acético y utilizando un homogeneizador, la mezcla fue pulverizada a la forma de partículas finamente divididas a la temperatura ambiente para dar una emulsión estable en agua. Esta emulsión en agua fue aplicada a un hilo de poli ( tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones: 51 x 51 T/10 cm) y el hilo así aplicado fue tratado térmicamente a 220°C durante 3 minutos. La absorción de resina en este tratamiento de inmersión fue de 1,1% en peso. Este hilo fue tratado con el mismo látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y después fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30



de este hilo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, fue en promedio de 13,6 kg. La duración de adherencia dinámica de este hilo era un promedio de 845 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este hilo al caucho B era en promedio de 13,3 kg.

Ejemplo 20.- 19,2 partes de poli (tereftalato de etileno) copolimerizado con 10% en moles de 3,5-di (carbometoxi) bencenosulfonato de sodio y 0,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad reducida de 0,151 fueron disueltas en una atmósfera de nitrógeno a 140°C en 220 partes de sulfóxido de dimetilo, a la cual solución se añadieron, en esta sucesión, 2,65 partes de etilén glicol, 20,6 partes de 3,5-di (beta-hidroxietoxicarbono) bencenosulfonato de sodio, 0,003 partes de trietilenodiamina y 14,49 partes de diisocianato de difenilmetano, para hacer reaccionar la mezcla durante 30 minutos. La emulsión obtenida vertiendo la mezcla de reacción en 730 partes de agua era opaca. En esta emulsión se sumergió durante 3 minutos un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos, número de torsiones: 51 x 51 T/10 cm), el hilo fue secado a 80°C durante 5 minutos bajo presión atmosférica, después de esto fue tratado térmicamente a 240°C durante 2 minutos respectivamente a longitud constante. La absorción de resina en este tratamiento de inmersión era de 1,6% en peso. El hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, era en promedio de 14,4 kg.



Testigo 4.- En una solución acuosa dispersada mixta de 5% de Hylene MP, 0,5% de Aerosol OT, 0,2% de alginato de sodio y 5% de látex de vinil piridina ( al 40%), se sumergió un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( cordoncillo de 1100 denier x 2 cabos número de torsiones: 51 x T/10 cm), a 25°C durante 30 segundos, después de esto el hilo fue tratado térmicamente a 220°C durante 3 minutos, Este hilo fue tratado con la misma solución adhesiva de látex de resorcina y formalina que se utilizó en el Ejemplo 1, y después fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia de este hilo al caucho A, de acuerdo con el ensayo H, era en promedio de 14,5 kg. La duración de adherencia dinámica de este hilo era un promedio de 450 minutos.

Ejemplo 21.- 17,1 partes de poli (tereftalato de etileno) que había sido copolimerizado con 1,6% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad específica reducida de 0,128, fueron disueltas en una atmósfera de nitrógeno en 450 partes de nitrobenzono, a la que se añadieron 100 partes de una solución de nitrobenzono que contenía 20,8 partes de polibutadieno ( número de peso molecular medio 4000) y 0,009 partes de laurato de dibutilestaño. A la solución resultante, se añadieron con agitación 3,70 partes de diisocianato de difenilmetano, y la mezcla fue agitada a 150°C durante una hora. Reprecipitando con metanol, se obtuvo un copolímero. En una solución al 15% en peso en dimetilformamida, en que dicho copolímero, fue disuelto, se sumergió un cordoncillo de 110 denier y de 2 cabos, hecho de hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad, y fue tratado térmicamente a 220°C durante 3 minutos bajo



longitud constante. El cordoncillo obtenido fue embebido en dicho caucho mezclado A y dicho caucho fue vulcanizado a 160°C bajo presión durante 60 minutos, utilizando peróxido de dicumilo en calidad de acelerador de vulcanización.

5 La resistencia mecánica de adherencia, por el método de ensayo H, fue en promedio de 13,6 kg.

Ejemplo 22.- 12,12 partes de poli (tereftalato de etileno) que había sido copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad específica reducida de 0,146, fueron disueltas en una atmósfera de nitrógeno en 200 partes de nitrobenzono a 160°C, a la que se había añadido 100 partes de una solución de nitrobenzono que contenía 36,35 partes de polibutadien-glicol ( número de peso molecular medio 1340) y 0,009 partes de dilaurato de dibutilestano. A la solución resultante, se añadieron con 15 agitación 8,73 partes de diisocianato de difenilmetano y se llevó a cabo la agitación durante 1 hora. En la solución mixta resultante se sumergió un cordoncillo de 1100 denier y 20 2 cabos hecho de un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( número de torsiones: 51 x 51), y fue secado bajo presión reducida a 60°C bajo longitud constante. El cordoncillo secado fue tratado térmicamente a 190°C durante 3 minutos. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido a dicho caucho A mezclado era en promedio 25 de 12,3 kg, por el método de ensayo H.

Ejemplo 23.- 70,80 partes de un copoliéster de poliisoftalato de etileno y tereftalato de etileno que había sido copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad específica reducida de 0,25 ( ácido 30 isoftálico/ ácido tereftálico = 1/5), 1260 partes de poli-



butadienglicol ( peso molecular: 1000) y 0,004 partes de dilaurato de dibutil estaño fueron disueltas en una atmósfera de nitrógeno en 700 partes de nitrobenceno a 150°C.

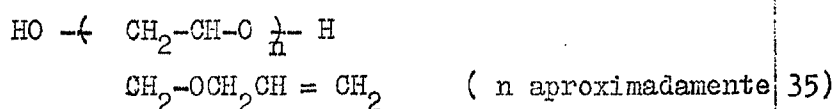
5 A la solución resultante, se añadieron con agitación 3605 partes de diisocianato de 1,4-difenileno, ambas fueron hechas reaccionar a 150°C durante 1 hora, y después de esto, la solución de reacción fue vertida en metanol para precipitar un polímero . Después de filtrar, el polímero fue secado dentro de un secador a presión reducida. En una solución en 10 dimetilformamida de dicho polímero, se sumergió un cordoncillo de 1100 denier y 2 cabos hecho de un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( número de torsiones: 51 x 51). Después de la inmersión, dicho cordoncillo fue secado bajo la presión atmosférica a 80°C durante 15 te 30 minutos, y después de esto, dicho cordoncillo fue tratado térmicamente a 180°C durante 5 minutos sucesivamente bajo longitud constante. Dicho cordoncillo fue tratado con una solución de cloroformo que contenía disulfuro de tetrabutiltiuram y fue secado con aire. La resistencia mecánica de adherencia del cordoncillo obtenido a dicho caucho mezclado A era en promedio de 12,8 kg, por el método de ensayo H.

25 Ejemplo 24.- 25,4 partes de poli (tereftalato de 25 etileno) que había sido copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita y que tenía una viscosidad específica reducida de 0,131, fueron disueltas en una atmósfera de nitrógeno en 320 partes de nitrobenceno a 160°C, a la solución resultante se añadieron 5,10 partes de polibutadien glicol 30 (número de peso molecular medio 510), 3,60 partes de etilenglicol y 200 partes de nitrobenceno que contenía 0,024 par-



de dilaurato de dibutil estaño. A la solución obtenida, se añadieron con agitación 24,0 partes de diisocianato de difenilmetano y se efectuó la agitación a 150°C durante 1 hora. En una solución al 5% de este copolímero se sumergió un cordoncillo de 1100 denier y dos cabos hecho de un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( número de torsiones: 51 x 51), y fue tratado térmicamente a 240°C durante 3 minutos bajo longitud constante. Seguidamente, dicho cordoncillo fue sumergido en el líquido que consistía en un látex de resorcina y formaldehído, y fue tratado térmicamente a 210°C durante 3 minutos. El cordoncillo obtenido fue embebido en dicho caucho mezclado A y se vulcanizó a 145°C bajo presión. La resistencia mecánica de adherencia era en promedio de 15,1 kg por el método de ensayo H.

Ejemplo 25.- 10,00 partes de poli (tereftalato de etileno) que había sido copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita, que tenía una viscosidad específica reducida de 0,176, fueron disueltas en una atmósfera de nitrógeno a 140°C en 100 partes de sulfóxido de dimetilo. A la solución resultante se añadieron 4,78 partes de diisocianato de difenilmetano y 0,0038 partes de trietilenodiamina, la mezcla fue agitada durante 10 minutos, después de esto se añadieron 4000 partes de poliéter insaturado obtenido por polimerización con apertura de anillo del alil glicidiléter, representado por la fórmula





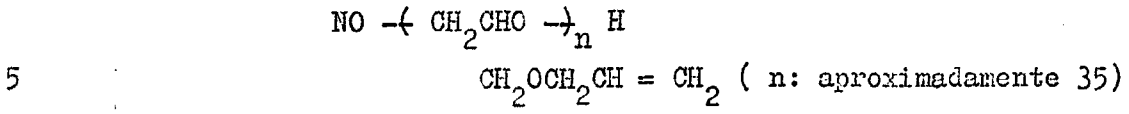
y se disolvió en 50 partes de sulfóxido de dimetilo en un periodo de 5 minutos. Adicionalmente, en una atmósfera de nitrógeno a 140°C, la mezcla fue agitada durante 1 hora. Después de esto, la solución obtenida fue vertida en 1000 partes de agua. Se filtro, un polímero, se lavó con agua y se secó en un secador a presión reducida. Dicho polímero fue disuelto a 135-140°C en dimetilformamida de manera que su concentración pudiera ser de 13'0% en peso, en la solución obtenida se sumergió durante 3 minutos a dicha temperatura un cordoncillo de 1100 denier y dos cabos hecho de un hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( número de torsiones: 51 x 51 T/10 cm), fue secado a 80°C bajo presión atmosférica, después de esto fue tratado térmicamente a 200°C durante 3 minutos, bajo longitud constante, en esta sucesión.

Dicho cordoncillo fue embebido en dicho caucho mezclado A, el cual caucho fue vulcanizado a 160°C durante 60 minutos utilizando peróxido de dicumilo en calidad de acelerador de vulcanización. La resistencia mecánica de adherencia era en promedio de 12,6 kg por el método de ensayo H.

Ejemplo 26.- 10,00 partes de poli (tereftalato de etileno) que había sido copolimerizado con 0,8% en moles de pentaeritrita, que tenía una viscosidad específica reducida a 0,176, fueron disueltas en una atmósfera de nitrógeno a 140°C en 100 partes de sulfóxido de dimetilo. A la solución resultante, se añadieron 5,52 partes de diisocianato de difenilmetano y 0,0042 partes de trietilenodiamina. La mezcla fue agitada durante 10 minutos, después de esto se añadieron 10,00 partes de poliéter insaturado, obtenido por



polimerización con apertura de anillo de alil glicidil éter, representado por la fórmula



10 y 20,00 partes de polibutadien glicol ( peso molecular: 4000), ambos disueltos en 50 partes de sulfóxido de dime-  
 10 tilo, en un periodo de 5 minutos. La mezcla fue agitada adicionalmente en una atmósfera de nitrógeno a 140°C duran-  
 te 1 hora. Después de esto, la solución mixta fue vertida en 1000 partes de agua. Se filtró un polímero, se lavó con agua y se secó bajo presión reducida.

15 Dicho polímero fue disuelto en dimetilformamida de manera que su concentración pudiera llegar a ser de 13,0% en peso a 135-140°C, a dicha temperatura se sumergió durante 3 minutos en la solución obtenida un cordoncillo de 1100 denier y dos cabos hecho de hilo de poli (tereftalato de etileno) de alta tenacidad ( número de torsiones:  
 20 51 x 51 T/10 cm), fue secado a 80°C bajo la presión atmosférica durante 3 minutos, y fue tratado térmicamente a 220°C durante 3 minutos bajo longitud constante, en esta sucesión. Dicho cordoncillo fue embebido en dicho caucho mezclado A, dicho caucho fue vulcanizado a 160°C durante  
 25 60 minutos utilizando peróxido de dicumilo en calidad de acelerador de vulcanización. La resistencia mecánica de adherencia de dicho cordoncillo a dicho caucho fue en promedio de 13,1 kg, por el método de ensayo H.

30 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón con fecha 16 de Enero de 1967 bajo el



Nº 2996/67 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva , que  
10 se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España por VEINTE años son los siguien-  
tes:

1.- Un procedimiento para aumentar la adherencia  
al caucho de un artículo configurado de un poliéster crista-  
15 lino que tiene un alto punto de fusión el cual comprende, al  
adherir dicho artículo configurado al caucho, aplicar a di-  
cho artículo configurado un agente de recubrimiento que  
consiste en un polímero de poliéster poliuretano que contie-  
ne porciones derivadas de un poliéster cristalino que tiene  
20 un alto punto de fusión, de la misma serie que el poliéster  
que constituye dicho artículo configurado, en una proporción  
tal que la proporción en peso de dichas porciones a las por-  
ciones restantes está dentro del margen 1:6 a 6:1, calentar  
subsiguientemente dicho artículo configurado hasta una tem-  
25 peratura dentro del margen desde 100°C hasta por debajo del  
punto de fusión de dicho artículo configurado.

2.- Un procedimiento para aumentar la adherencia  
al caucho de un artículo configurado de un poliéster de te-  
refthalato de etileno, que comprende al adherir dicho artícu-  
30 lo configurado al caucho, aplicar a dicho artículo configurado



un agente de recubrimiento que consiste en un polímero de poliéster poliuretano que contiene porciones derivadas de un poliéster de tereftalato de etileno en una proporción tal que la proporción en peso de dichas porciones a las porciones restantes está dentro del margen de 1:6 a 6:1, calentar subsiguientemente dicho artículo configurado hasta una temperatura dentro del margen desde 100°C hasta por debajo del punto de fusión de dicho artículo configurado.

5

3.- Un procedimiento para aumentar la adherencia al caucho de un artículo configurado de un poliéster de 2,6-naftalato de etileno que comprende, al adherir dicho artículo configurado al caucho, aplicar a dicho artículo configurado un agente de recubrimiento que consiste en un polímero de poliéster poliuretano que contiene porciones derivadas de un poliéster de 2,6-naftalato de etileno en una proporción tal que la proporción en peso de dichas porciones a las porciones restantes está dentro del margen de 1:6 a 6:1, calentar subsiguientemente dicho artículo configurado hasta una temperatura dentro del margen desde 100°C hasta por debajo del punto de fusión de dicho artículo configurado.

10

15

20

4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en que dicho polímero de poliéster poliuretano contiene insaturaciones etilénicas en dichas porciones restantes.

25

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en que dicho polímero de poliéster poliuretano contiene dichas insaturaciones etilénicas en una cantidad de al menos una por cada 500 unidades de peso molecular de dicho polímero de poliéster poliuretano.

30

6.- Un procedimiento según la reivindicación 2,



en que dicho polímero de poliéster poliuretano contiene grupos de sulfonato de metal alcalino.

5 7.- Un procedimiento para aumentar la adherencia al caucho de un artículo configurado de un poliéster de tereftalato de etileno que comprende, al adherir dicho artículo configurado al caucho, aplicar a dicho artículo configurado un agente de recubrimiento que consiste en un polímero de poliéster poliuretano que contiene porciones de poliéster derivadas de un poliéster de tereftalato de etileno modificado con hasta 1,5% en moles, basado en el componente de ácido tereftálico, de un agente de ramificación de cadena que tiene 3 o 4 grupos funcionales formadores de éster ( dicho poliéster modificado tiene una viscosidad reducida, medida a 35°C en ortoclorofenol, de 0,10 a 0,30)

10 en una proporción tal que la proporción en peso de dichas porciones de poliéster a las porciones restantes están dentro del margen de 1:4 a 4:1, calentar subsiguientemente dicho artículo configurado hasta una temperatura dentro del margen de 150 a 240°C.

15

20 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en que dicho polímero de poliéster poliuretano contiene insaturaciones etilénicas en dichas porciones restantes.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en que dicho polímero de poliéster poliuretano contiene dichas insaturaciones etilénicas en una cantidad de al menos una por cada 500 unidades de peso molecular de dicho polímero de poliéster poliuretano.

25

10.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en que dicho polímero de poliéster poliuretano contiene, en calidad de S, grupos de sulfonato de metal alcalino en una

30



cantidad que corresponde a 0,05 a 4,0% en peso.

11.- Un procedimiento para aumentar la adherencia al caucho de un artículo configurado de un poliéster cristalino.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzabur  
Ingeniero

29.2.68

VHM.