

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C-08 C-05  
SUBCLASE A C

P.- 42494  
Case Nº RC.  
4478

**370190**

**Memoria descriptiva**



11 SEP 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE DUNLOP COMPANY LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Dunlop House, Ryder Street, St., James's,  
Londres, Inglaterra

por: " UN METODO PARA LA FABRICACION DE UN HILO DE REFUERZO"  
(Clase Internacional C08c, C08k )



Esta invención se refiere a hilos o cordones de refuerzo y particularmente a hilos o cordones de refuerzo para uso en artículos de caucho dinámico.

5 Existen aplicaciones en la fabricación de cau-  
cho en que se requirieren hilos o cordones de refuerzo de  
alta resistencia y solidez, pero en virtud de la gran can-  
tidad de flexión que se producen en los productos de cau-  
cho dinámico ciertas otras propiedades son de igual impor-  
tancia. Así, los hilos o cordones de refuerzo de caucho  
10 deben ser capaces de resistir deformaciones cíclicas re-  
petidas debidas a fuerzas de tensión, compresión y ciza-  
llamiento, generadas dentro del producto.

Muchos artículos de caucho se refuerzan con hi-  
los o cordones de materiales textiles tales como algodón,  
15 rayón y nylon. A fin de obtener un refuerzo aún mayor,  
es posible fabricar cordones a partir de fibras de base -  
mineral, por ejemplo de acero, fibra de vidrio, y estas -  
fibras son también más resistentes a la temperatura. El  
acero, sin embargo, es muy denso por lo que su uso implica  
20 una desventaja de peso, y la fibra de vidrio tiene una  
superficie sensible y propensa a la fatiga bajo condicio-  
nes severas de operación.

Recientemente se han desarrollado fibras com-  
puestas principalmente de carbono elemental para reforzar  
25 plásticos, en los cuales su alta relación de rigidez a  
peso y su alta relación de resistencia a peso les permiten  
competir con éxito tanto con las fibras de vidrio como -  
con el acero.

Las fibras de carbono poseen altas resistencias  
30 y altos módulos, pero sus alargamientos en la rotura están



comprendidos entre 6% y menos de 0,5%.

5 En los hilos de filamentos múltiples pueden producirse migraciones, y así las longitudes de los filamentos individuales pueden variar dentro de cortas distancias en el hilo. En los hilos constituidos por materiales de alta extensibilidad, esto no representa ningún problema, ya que las variaciones son pequeñas en comparación con la extensión de rotura, pero en el caso de muchos hilos - carbono/grafito los filamentos individuales pueden verse sometidos a tensiones muy diferentes durante la extensión del hilo, y esto conduce a una baja resistencia del hilo acabado.

15 De acuerdo con la presente invención, un método para la fabricación de un hilo de refuerzo comprende impregnar un haz de filamentos frágiles con un líquido que puede convertirse subsiguientemente en un sólido elástico que tiene un alto coeficiente de Poisson, torcer el haz de filamentos en un hilo, y convertir el líquido en el sólido elástico, siendo los filamentos frágiles filamentos que tienen un módulo específico de  $500 \times 10^6$  centímetros.

20 De acuerdo con la presente invención, un método para la fabricación de un cordón de refuerzo comprende - impregnar al menos dos haces de filamentos frágiles con un líquido que puede convertirse posteriormente en un sólido elástico que posee un alto coeficiente de Poisson, torcer los haces de filamentos juntos en un cordón y convertir el líquido en el sólido elástico, siendo los filamentos frágiles filamentos que tienen un módulo específico de al menos  $500 \times 10^6$  centímetros.

30 De acuerdo con la presente invención también, un hilo o



cordón de refuerzo comprende al menos un haz de filamentos frágiles teniendo los filamentos individuales un módulo específico de al menos  $500 \times 10^6$  centímetros y estando recubierto cada filamento con un sólido elástico de alto coeficiente de Poisson.

5

Los filamentos frágiles están constituidos por materiales, que tienen alta resistencia pero baja extensibilidad, por ejemplo boro, carbono y grafito. Preferiblemente, los filamentos tienen un alargamiento de al menos 100:1.

10

El módulo específico de un filamento es el módulo Young del filamento en  $\text{kg}/\text{cm}^2$  medido paralelo al eje del filamento, dividido por la densidad del material en  $\text{kg}/\text{cm}^3$ . Ejemplos de los valores de módulos específicos de filamentos adecuados para uso en esta invención son, filamentos de carbono: de  $1075 \times 10^6$  a  $1750 \times 10^6$  centímetros; filamentos de boro:  $1700 \times 10^6$  cm.; filamentos de grafito: de  $1750 \times 10^6$  cm. a  $2750 \times 10^6$  cm.

15

El líquido de impregnación puede convertirse en el sólido elástico por cualquier modo de entre cierto número de ellos, por ejemplo, enfriamiento, o reticulación química, siendo el método real utilizado de relativamente menor importancia, y dependiendo sólo del líquido que se utilice .

20

El sólido elástico debe tener un elevado coeficiente de Poisson, preferiblemente al menos 0,45 medido en deformaciones por tracción no mayores de 5%, y se prefiere particularmente que el coeficiente de Poisson del sólido elástico sea al menos 0,48 medido en deformaciones por tracción no mayores de 5%.

25

30



Preferiblemente, el líquido es una composición adhesiva de Resorcina-Formaldehido-Látex (RFL). Ejemplos de composiciones RFL adecuadas son (a) una dispersión acuosa de resina resorcina-formaldehido, caucho de vinil -  
5 piridina, y caucho de butadieno, y (b) una dispersión acuosa de resina resorcina-formaldehido y caucho natural.

Ejemplos de otros líquidos adecuados son soluciones de polímeros en disolventes orgánicos, por ejemplo, cis-poliisopreno que contiene peróxido de dicumilo  
10 en n-hexano, y polímeros líquidos, por ejemplo poliuretanos líquidos.

El haz o haces impregnados de filamentos pueden torcerse en un hilo o cordón antes o después de que el líquido se convierta en el sólido elástico o, si el líquido  
15 es una composición que ha de secarse y reticularse después, cuando la composición esté seca pero antes de que se haya completado la reticulación.

La penetración del líquido en los haces de filamentos durante la impregnación es prácticamente completa  
20 debido a la falta de torsión en los haces de filamentos, y a su consiguiente estructura suelta. Así, cuando el líquido se convierte en el sólido elástico, cada uno de los filamentos queda recubierto por el sólido elástico. Los hilos o cordones de esta invención consisten, así pues,  
25 en haces de filamentos frágiles en los cuales los filamentos individuales están recubiertos con el sólido elástico de alto coeficiente de Poisson.

La cantidad de torsión insertada en el hilo o -  
cordón depende de las propiedades particulares que se de-  
30 seen, pero en general, en un hilo, el ángulo de la hélice



medio de los filamentos con respecto al eje del hilo no excederá de  $20^\circ$  , y la cantidad de torsión en un cordón no excederá de la que da un ángulo de hélice de  $20^\circ$  con respecto al eje del hilo.

5 Los hilos o cordones de la invención tienen alta resistencia y solidez, y sin embargo son capaces de resistir las tensiones que se producen en los artículos de caucho dinámico o artículos similares de materiales plásticos tales como poli(cloruro de vinilo). Así, los hilos o  
10 cordones son adecuados, por ejemplo, para reforzar neumáticos cintas transportadoras, mangueras , y telas revestidas de resinas sintéticas.

La invención se ilustra por los siguientes Ejemplos, incluyéndose el Ejemplo 1 a fines de comparación -

15 EJEMPLO 1

Se fabricó un cordón de 19.500 deniers a partir de 3 haces de fibra de carbono Courtaulds tipo C (de alta resistencia ), siendo el ángulo de hélice de los haces con respecto al eje del cordón de  $13^\circ$ . Este cordón tenía  
20 una tenacidad de 1,8 g./denier.

EJEMPLO 2

Se preparó un cordón de geometría similar a la del ejemplo 1, a partir de 3 haces de filamentos de carbono como los utilizados en el ejemplo 1. Los haces de  
25 filamentos se impregnaron con una composición de resorcina-formaldehído-latex que tenía la formulación dada en la Tabla I que tenía un contenido de sólidos de 28, 5%.

TABLA I

	<u>Partes en peso</u>
30 Resorcina	0,4



	Formaldehido (solución acuosa al 37%)	0,7
	Látex Gentac (40% de sólidos)	43,0
	Látex Pliolite 2104 (60% de sólidos)	17,4
	Hidróxido sódico (solución acuosa al 10%)	0,5
5	Agua	38,0

El impregnante se secó y se curó por calentamiento a 160°C en aire durante 2 minutos después que los haces se trenzaron en el cordón.

10 La composición resorcina-formaldehido-látex en forma de película curada tenía un coeficiente de Poisson de 0,49 a una tensión de 5% y el cordón tenía una tenacidad de 3,7g./denier.

#### EJEMPLO III

15 Se preparó un cordón de geometría similar a la del Ejemplo I a partir de 3 haces de filamentos de carbono como los utilizados en el Ejemplo I. Los haces de filamentos se impregnaron con solución al 10% de cis-poliisopreno con 5 p.p.c.c. de peróxido de dicumilo en n-hexano, y los haces impregnados se dejaron secar antes de trenzarlos en cordón. El cis-poliisopreno se curó cuando el -  
20 cordón se había formado por calentamiento a 160°C durante 40 minutos.

25 Una película del cis-poliisopreno curado tenía un coeficiente de Poisson de 0,49 a una tensión de 5%, y el cordón tenía una tenacidad de 2,6g./denier.

#### EJEMPLO IV

30 Se fabricó un cordón de geometría similar a la del Ejemplo I a partir de 3 haces de filamentos de carbono como los utilizados en el Ejemplo I. Los haces de filamentos se impregnaron con una mezcla de reacción líquida



5 formadora de poliuretano que contenia un prepolimero de polipropilen glico/diisocianato de tolueno y una mezcla 1:1 de butano-diol y trimetilol-propano. El líquido se convirtió en un poliuretano semejante al caucho calentándolo a 100°C durante 24 horas después que los haces impregnados se trenzaron convirtiendolos en el cordón.

Una película curada del caucho de poliuretano tenia un coeficiente de Poisson de 0,45 a una tensión de 5%, y el cordón tenia tenacidad de 4,0 g./denier.

10 El hilo de refuerzo de la presente invención puede ser incorporado en un nervio reforzado para una envoltura de cubierta de neumático. Así, un nervio reforzado puede estar constituido por varias vueltas de hilo incorporadas en caucho de tal manera que el corte transversal del conjunto de hilos es aproximadamente cuadrado o rectangular.

15 Alternativamente, un haz o haces impregnados de filamentos puede trenzarse y enrollarse sobre un molde o matriz circular para formar un collar y después convertirse en el sólido elástico.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el día 3 de agosto de 1968, bajo el número 37.148/68 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

#### REIVINDICACIONES

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención por 20 años son los siguientes:

5 1.-Un método para la fabricación de un hilo de refuerzo, que comprende impregnar un haz de hilos frágiles con un líquido que puede ser subsiguientemente convertido en un sólido elástico que tiene un elevado coeficiente de Poisson, torcer el haz de filamentos en un hilo y convertir el líquido en el sólido elástico, siendo los filamentos frágiles filamentos que tienen un módulo de al menos  $5000 \times 10^6$  mm.

10 2.-Un método para la fabricación de un hilo de refuerzo, que comprende impregnar al menos dos haces de filamentos frágiles con un líquido que puede ser subsiguientemente convertido en un sólido elástico con un elevado coeficiente de Poisson, torcer los haces de filamentos conjuntamente en un cordón y convertir el líquido en el sólido elástico, siendo los filamentos frágiles filamentos que tienen un módulo específico de al menos  $5000 \times 10^6$  mm.

15 3.-Un método según las reivindicaciones 1 ó 2 en el cual los filamentos frágiles son filamentos de carbón.

20 4.-Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el cual los filamentos frágiles tienen una relación de dimensión mayor a menor de al menos 100:1.

5.-Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual el líquido es convertido en un sólido elástico por enfriamiento.

25 6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el líquido es convertido en un sólido elástico por reticulación química.

7.-Un método según cualquiera de las reivindicaciones



ciones precedentes en el cual el coeficiente de Poisson del sólido elástico es de al menos 0,45, medido en esfuerzos de tracción no superiores al 5%.

5 8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el líquido es convertido en un sólido elástico después de que los filamentos frágiles hayan sido torcidos para formar el hilo o el cordón.

10 9.- Un método según la reivindicación 8, en el cual el líquido es una composición de polímero reticulable, que es secada antes de que los filamentos sean torcidos - para formar el hilo o cordón, y reticulada después de que los filamentos hayan sido así torcidos.

15 10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el líquido es una composición adhesiva de resorcina-formaldehído-latex.

11.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el líquido es una solución de un polímero en un disolvente orgánico.

20 12.- Un método según la reivindicación 11, en el cual el líquido es una solución de cis-poliisopreno en n-hexano que contiene peróxido de dicumilo.

13.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el líquido es un poliuretano líquido.

25 14.- Un método para la fabricación de un hilo de refuerzo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la cuantía de la torsión aplicada al hilo es tal que el ángulo de hélice medio de los filamentos con respecto al eje del hilo no es mayor que 20°.

30 15.- Un método según la reivindicación 2, en el -

23 MAR 1971  
ESTADO  
LIBRE  
DE  
DIOSES

cual la cuantía de la torsión aplicada al cordón es tal que el ángulo de la hélice del cordón no es mayor que 20º con respecto al eje del cordón.

16.-Un método para la fabricación de un hilo de refuerzo.

5

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

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 MAR 1971

10

P.A.

Alberto de...  
Por Poder...