



ESPAÑA

19 ES

11

21

22

NUMERO

444.656

10 A1

FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA:	33 PAIS
31 NUMERO PV. 75/02 684	27.1.75	FRANCIA
PV. 75/36 426	26.11.75	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D06M15/00, 13/00	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

24 TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA ADHERENCIA AL CAUCHO DE HILOS DE POLIESTER, DE POLIMEROS DE ALTO MODULO Y DE POLIMEROS TERMOESTABLES.

71 SOLICITANTE (ES)  
RHONE-POULENC-TEXTILE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
5, Avenue Percier, 75008 Paris, Francia.

72 INVENTOR (ES)  
Paul BOURRAIN, André PESSON

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y MODET

La invención se refiere a un procedimiento para aumentar la adherencia, y en particular la adherencia al caucho, de hilos tales como hilos de poliéster particularmente utilizables para la fabricación de cableados para neumáticos, e hilos a base de polímeros de alto módulo o polímeros termoestables, por medio de una composición de ensimaje que contiene un agente preadherizante.

Ya se ha propuesto la introducción de uno o varios productos de preadherizado en la composición de ensimaje que se aplica en los filamentos no estirados de modo a efectuar dos tratamientos simultáneos en una sola etapa. Pero la mayoría de los productos utilizados hasta la fecha no dan entera satisfacción por las razones siguientes:

- sea porque no son lo suficiente activos y solo pueden utilizarse añadiendo a la composición otros productos que generalmente provocan degradaciones de las propiedades mecánicas de los filamentos tratados: es el caso de las mismas heterocíclicas ó alifáticas añadidas a los éteres glicídicos utilizados en el procedimiento descrito en la adición nº 95456 de la patente francesa 1427719, de las aminas aromáticas mencionadas en el procedimiento de la solicitud japonesa 72/38011, ó bien de los ácidos carboxílicos, mencionados en el procedimiento de la solicitud japonesa 72/38012.

- sea porque la mayoría de esos agentes preadherizantes no son miscibles con los agentes convencionales de ensimaje que son generalmente solubles en el agua y aplicados en forma de solución ó de emulsión acuosa. Podemos mencionar agentes pre-adherizantes insolubles bien conocidos, tales como, por ejemplo, los del tipo poliéter-poliepóxido derivado del benceno, tal como el 1,4 bis(2,3 epoxipropoxi)benceno, el 1,3 bis(2,3 epoxipropoxi)benceno, el 1,3 bis(4,5 epoxipentoxi)5 clo



invención se obtiene disolviendo el triepóxido en una composición de ensimaje en solución ó emulsión. La cantidad de triepóxido soluble entrada depende de varios factores, en particular de la naturaleza del ensimaje, de la viscosidad del poliéster tratado, del grado de adherencia que se desea dar a la materia tratada y del modo de aplicación de la composición de ensimaje en el hilo. En general, esta cantidad varía entre el 1 y el 30 % en peso del peso de la composición y preferentemente entre 2 y el 10 %.

El agente de ensimaje contenido en la composición puede seleccionarse entre los agentes de ensimaje habitualmente utilizados para tratar filamentos de poliéster a condición, sin embargo, de que sean solubles ó emulsionables en el agua. Pueden, por ejemplo mencionarse aceites animales, vegetales ó minerales, eventualmente sulfonados, condensados de óxido de etileno ó ácidos grasos ó alcoholes ramificados (estearato de exaglicol), etc... Además del agente de ensimaje y del agente preadherizante, la composición puede eventualmente contener otros aditivos, tales como fungicidas, solventes, emulgadores, etc...

La composición según la invención se aplica en los filamentos a base de poliésteres -----  
----- . Por poliésteres se entienden generalmente los poliésteres y copoliésteres, procediendo de por lo menos un diácido aromático o de uno de sus ésteres y eventualmente una pequeña cantidad de un ácido alifático y de por lo menos un diol alifático ciclánico o cicloalifático poseyendo de 2 a 10 átomos de carbono en la molécula. Preferentemente el diácido aromático es el ácido tereftálico. Pueden mencionarse también a título de ejemplo, el ácido isoftálico, el di-

carboxi 2,6 naftaleno, el dicarboxi 4,4' difenil, el dicarboxi 4,4' difenilsulfona, el dicarboxi 4,4' difenoxi 1,2 etano.

Los filamentos tratados por la composición se estiran luego al calor y del modo usual. Este estiraje puede efectuarse haciendo pasar los hilos horizontalmente en hornos calientes, por ejemplo en una instalación tal como representada esquemáticamente en la figura 2. El hilo 2 (véanse las figuras 1 y 2) que, al salir de la hilera 1 ha sido ensimado y preadherizado por pasaje sobre un cilindro 4 parcialmente sumergido en un recipiente 5 conteniendo la composición según la invención, luego enrollado sobre la bobina 6 se hace pasar en un primer horno 7 donde está sometido a un primer estirado, seguidamente se hace pasar en un segundo horno 8 donde está sometido a un segundo estirado y a continuación en un tercer horno 9 donde se fija y se relaja; luego se arrolla sobre bobina cops.

El estiraje se puede también efectuar por pasaje vertical del hilo sobre placas calefactoras, por ejemplo en una instalación tal como representada esquemáticamente en la figura 3. El hilo tratado y enrollado sobre la bobina 6 (véase figura 1) se lleva sucesivamente al contacto de un rodillo de calentamiento 11 donde se produce la fricción, de una placa de calentamiento 10 situada entre dos trenes de estiraje 11 y 12, luego de una segunda placa de calentamiento 13 y por fin sobre un tercer tren de estiraje 14. Se arrolla luego el hilo sobre el huso 15.

El tratamiento térmico al momento del estiraje tiene también por efecto de vaporizar el agua y de fijar la composición sobre los filamentos.

Tras estirado, se tratan los filamentos de manera

usual, por ejemplo antes ó después del cableado, por una composición adherizante que es generalmente constituida por una mezcla de latex y de resina resorcinol-formaldehído (baño RFL) que se hace luego endurecer en los filamentos por tratamiento térmico. Los artículos de poliéster obtenidos se pueden utilizar más particularmente para la fabricación de cords para neumáticos.

La composición según la invención conviene igualmente para los hilos a base de polímeros de alto módulo, pudiendo ser esos hilos a base de fibras discontinuas ó de filamentos continuos.

Por "alto módulo" se entiende aquí un módulo de elasticidad ó módulo de young, superior a un promedio de 300 g/1,1 tex (1 den), siendo medido este módulo según la Norma ASTM D2101, parte 25, 1968.

La invención aplicase más particularmente a fibras de alto módulo poseyendo además una tenacidad elevada y/ó energía de rotura elevada, es decir de por lo menos 50 g/tex (0,9 den), y preferentemente de por lo menos 100 g/tex (0,9 den). Las fibras de alto módulo se obtienen hilando polímeros de origen mineral como el carbón, el vidrio o de origen orgánico, que generalmente contienen núcleos aromáticos en los cuales radicales rígidos están fijados. Como ejemplo de esos polímeros, se pueden mencionar las poliamidas aromáticas y más particularmente las que están en posición para, del tipo poliparafenileno tereftalamida ó poliparabenzamida, las poliamidas ó copoliamidas arilalifáticas del tipo poliparafenileno tereftalamida de exametileno, u copoliamidas comprendiendo diácidos aromáticos ó alifáticos saturados, no saturados y/ó ciclánicos y diaminas aromáticas ó alifáticas, copoliamidas

derivadas más particularmente de los ácidos tereftálicos, adípico y de las tetrametileno - ó parafenileno-diaminas tales como descritas en la solicitud de la patente francesa nº 74/18524, depositada por la Sociedad RHONE-POULENC-TEXTILE, los polioxadiazoles tales como el poliarileno-1,3,4-oxadiazol, los copolioxadiazoles procediendo de la mezcla de ácidos isoftálico y tereftálico u bien uno de estos últimos y de diácidos alifáticos ó ciclánicos, los polímeros a base de PVA con tenacidad y módulo elevado.

La invención también se aplica a hilos industriales del tipo termoestables, es decir presentando una resistencia térmica elevada (300-350°C) y que son a base de polímeros, bien del tipo poliamida-imida procediendo de la reacción de una diamina ó de uno de sus derivados sobre un anhídrido ácido o una de sus derivados, bien del tipo poliamida aromática, obtenidos por reacción de un diácido aromático o uno de sus derivados sobre una diamina ó uno de sus derivados, pudiendo estos polímeros ser modificados por la introducción de grupos ácidos.

La composición según la invención puede aplicarse a cualquiera etapa de fabricación del hilo, cualquiera sea el modo de hilado utilizado y el polímero tratado. También se debe de señalar que aunque la aumentación de las propiedades de adherencia al caucho sea uno de los propósitos esenciales de la presente invención, la composición de preadherizaje conteniendo poliepóxido puede ser susceptible de aumentar también la adherencia a otros productos tales como resinas del tipo fenoplasto, epoxi, poliéster, termoestable, etc .. para la elaboración de estructuras compuestas: en este último caso, puede ser ventajoso de aplicar la composición di-

rectamente en películas, tejidos, géneros de punto, etc...

También es posible, en ciertas aplicaciones, reemplazar el poliepóxido contenido en la composición por otro compuesto epoxi obtenido por ejemplo a partir de poliamidas alifáticas, de cloruro de acrililo y de glicidol.

Las ventajas obtenidas por la incorporación del triepóxido en la composición de ensimaje son las siguientes:

- Siendo el triepóxido muy soluble en el agua, es miscible en la mayoría de las composiciones de ensimaje.

- Presenta en su molécula numerosas funciones epóxido, lo que le permite fijarse eficazmente al hilo tratado por un lado, y a la composición adherente por otro lado.

- No es volátil y por lo tanto no se observa ninguna pérdida por vaporización antes de su fijación en el hilo durante el tratamiento térmico al estiraje.

- Es muy filmógeno, su aplicación se efectúa de manera homogénea, el grado de adherencia es prácticamente constante en toda la superficie de los filamentos y reviste muy bien los frotamientos.

- No afecta en las propiedades dinamométricas de los filamentos tratados.

- Su presencia en ciertas composiciones de ensimaje facilita el estirado.

- Su síntesis es simple y se obtiene a partir de materias primas baratas.

- Por fin, la composición según la invención permite obtener hilos preadherizados con buen rendimiento puesto que se efectúan dos operaciones simultáneamente cuando los métodos convencionales describen dos tratamientos separados.

- Los ejemplos siguientes dándose a título indicativo

para ilustrar la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

5 Se producen filamentos de politereftalato de etileno glicol utilizando el dispositivo de hilado tal como representado en la figura 1 y de estirado horizontal tal como representado en la figura 2, de la manera siguiente:

10 - Se extruye un polímero de politereftalato de etileno glicol con viscosidad intrínseca de 0,8 y conteniendo 30 meq/kg de grupo carboxílico a través de una hilera 1 de 200 orificios de 0,34 mm de diámetro. Al salir de la hilera, los filamentos 2 reunidos sobre un rodillo 3, pasan sobre el cilindro de ensimaje 4 sumergido en el recipiente 5 conteniendo la composición de ensimaje preadherizante, luego se enrollan sobre la bobina 6 y el estiraje se efectúa en las condiciones siguientes:

15 - Se llevan y se quedan los filamentos reunidos en el primer horno 7, de 4 metros de largo, calentado a 95-110°C, donde se estiran a un porcentaje de 3,2 y luego 14 segundos en el horno 8, de 10 metros de largo, constando de 5 zonas de temperatura creciente: 195°C - 205°C - 210°C - 220°C - 230°C, donde se estiran a un porcentaje de 6,5 y por fin en el horno 9, de 4 metros de largo, calentado a 240°C, donde se estiran a un porcentaje de 6; a continuación se enrollan sobre bobinas cops.

20 Se han efectuado varios ensayos introduciendo en el recipiente 5 composiciones de ensimaje conteniendo agentes preadherizantes, conocidos que se han comparado con composiciones de ensimaje conteniendo el triepóxido de la invención. El porcentaje de composición depositada en los filamentos es para cada ensayo del 1 %. Los productos utilizados

30

son los siguientes:

- Como agente de ensimaje

A - Una composición conteniendo en peso:

- 55,6 % de un aceite mineral

5 - 21 % de un aceite sulfonado

- 10 % de oleína

- 2,25 % de dietileno-glicol

- 1,1 % de potasio

- 4,9 % de trietanolamina

10 - 4,75 % de estearato de esaglicol

- 0,4 % de pentaclorofenato de Na

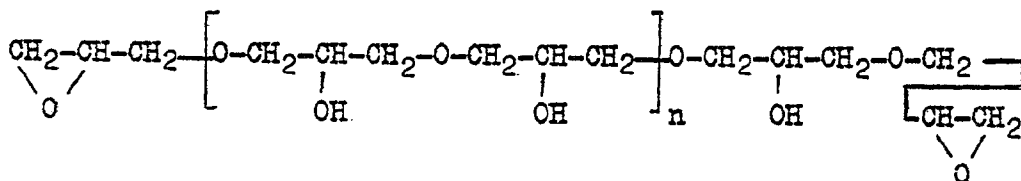
que se llamará a continuación para simplificar "ensimaje A".

15 B - Una composición conteniendo esencialmente 45 % de ésteres alifáticos pesados y 50 % de ésteres de polioxietilenglicol y comercializada por la Sociedad STOCKHAUSEN bajo el nombre de Estesol NCW.

20 C - Una composición conteniendo esencialmente 45 % de ésteres alifáticos pesados entre los cuales el oleato de pentarritrol y 50 % de polioxietilenglicol, y comercializada por la Sociedad STOCKHAUSEN bajo el nombre de Estesol TX 5233.

- Como agente preadherizante:

25 a) Epikote 12, comercializado por la Sociedad SHELL cuya fórmula es:



30 b) Carbamat, comercializado por la Sociedad STOCKHAUSEN que es una solución al 50 % en el agua de un compuesto presen

tando una estructura ditiocarbámica.

c) El triepóxido según la invención.

Ensayo nº 1 : ensimaje A + Epikote 812. Se prepara la composición de la manera siguiente:

5                   - para 1000 g de solución, se disuelven en 705 g de agua: 120 g de ensimaje A, 125 g de N-metil-2 pirrolidona y 50 g de Epikote 812.

La concentración de la composición en ensimaje es de un 12 % y en Epikote de un 5 % en peso.

10                   Ensayo nº 2 : ensimaje A + Carbamat. Se prepara la composición de la manera siguiente:

- para 1000 g de solución, se disuelven en 860 g de agua a 40°C: 20 g de Carbamat y 120 g de Ensimaje A.

15                   La concentración de la composición en ensimaje es de un 12 % y en Carbamat de un 2 % en peso.

Ensayo nº 3 : ensimaje A + triepóxido. Se prepara la composición de la manera siguiente:

20                   - para 1000 g de solución, se disuelven en 830 g de agua: 50 g de triepóxido y 120 g de ensimaje A.

La concentración de la composición en ensimaje es de un 12 % y en triepóxido de un 5 % en peso.

Ensayo nº 4 : Estesol NCIV + Epikote 812. Se prepara la composición de la manera siguiente:

25                   - para 1000 g de solución, se disuelven en 830 g de agua: 50 g de Epikote 812 y 120 g de ensimaje Estesol NCW.

La concentración de la composición en ensimaje es de un 12 % y en Epikote 812 de un 5 % en peso.

Ensayo nº 5 : Estesol NCW + Carbamat. Se prepara la composición de la manera siguiente:

30                   - para 1000 g de solución, se disuelven en 860 g de

agua a 40°C: 20 g de Carbamat y 120 g de ensimaje Estesol NCW.

La concentración de la composición en ensimaje es de un 12 % y en Carbamat de un 2 % en peso.

5 Ensayo nº 6 : Ensimaje Estesol NCW + triepóxido. Se prepara la composición de la manera siguiente:

- para 1000 g de solución, se disuelven en 830 g de agua: 50 g de triepóxido y 120 g de ensimaje Estesol NCW.

10 La concentración de la composición en ensimaje es de un 12 % y en triepóxido de un 5 % en peso.

Ensayo nº 7 : ensimaje Estesol TX 5233 + Carbamat. Se prepara la composición de la manera siguiente:

15 - para 1000 g de solución, se disuelven en 851 g de agua a 40°C: 20 g de Carbamat y 129 g de Estesol TX 5233 al 97 %.

La concentración de la composición en ensimaje es de un 12 % y en Carbamat de un 2 % en peso.

Ensayo nº 8 : ensimaje Estesol TX 5233 + triepóxido. Se prepara la composición de la manera siguiente:

20 - para 1000 g de solución, se disuelven en 821 g de agua: 50 g de triepóxido y 129 g de Estesol TX 5233.

La concentración de la composición en ensimaje es de un 12 % y en triepóxido de un 5 % en peso.

25 Se miden las propiedades dinamométricas de los hilos ensimados y preadherizados obtenidos tras estiraje (ensayos 1 a 8) que se indican en la tabla siguiente:

T A B L A I

Ensayo nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Ensimaje	Ensimaje A + Epikote 812	Ensimaje A + Carba-mat	Ensimaje A + triepó-xido	Estesol NCW + Epikote 812	Estesol NCW + Carba-mat	Estesol NCW + triepó-xido	Estesol TX 5233 + Carba-mat	Estesol TX 5233 + tri-epóxido
Carga en g	4273	9117	9015	6274	7897	8857	7759	8111
Tenacidad en g/tex	31,3	84,8	86,5	51,6	80,2	80,6	69,6	73,4
Alarga-miento en%	19,8	11,6	11,2	13,8	11,6	12,0	14,9	16,1
Contra-ción 150°C aire seco	7,8	4,5	5,1	10,3	5,3	4,8	3,7	3,6

La carga de rotura, la tenacidad y el alargamiento, se han medido en dinamómetro INSTRON, sobre una longitud de hilo de 50 cm, según la Norma BISFA; la contracción se ha medido en aire seco sobre una longitud de 50 cm de hilo al estado libre y en una estufa ventilada.

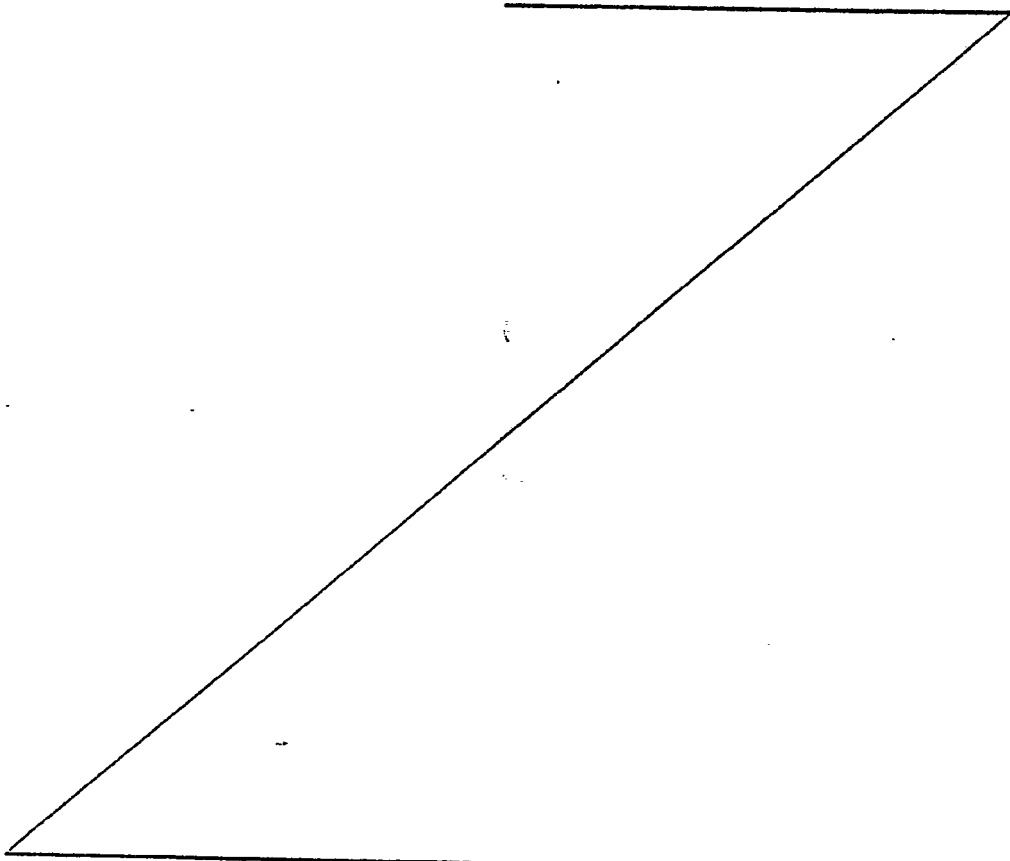
Se han medido las propiedades dinamométricas en cords preadherizados, que se indican en la tabla II a continuación, siendo el cableado en 1110/1/2, realizado en 500 Z/S. (véase página 15).

Se han medido las propiedades dinamométricas en cords adherizados que se indican en la tabla III (véase página 16), siendo realizado el adherizado de los cords en las condiciones siguientes:

- Se immerge el cord en un baño adherizante conteniendo 600 g de agua, 52,5 g de resorcinol y 95 g de formal-

5 dehidado al 3 %, 710 g de Latex de vinilpiridina al 40 %, comercializado por la Sociedad PLASTIMER bajo el nombre de "UGITEX", 135 g de Latex natural al 60 % y 115 g de Latex de estireno butadieno, comercializado por la Sociedad FIRES-TONE bajo el nombre de "LATEX 1357" al 36 %. Se efectúa un secado a 140°C durante 30 segundos haciendo pasar el cord a una velocidad de 18 m/minuto y con un sobreestiraje de un 5% en un primer horno, luego en un horno de reticulación a 225°C durante 40 segundos con sobre-estiraje de un 3 %.

10 Por fin se mide la adherencia de los cords al caucho (tex H) según la norma BISFA, que consiste en vulcanizar tras 24 horas de reposo a 145°C durante 45 minutos, en los dos extremos del cord, una probeta de goma presentando la composición siguiente: (véase página 17).



T A B L A II

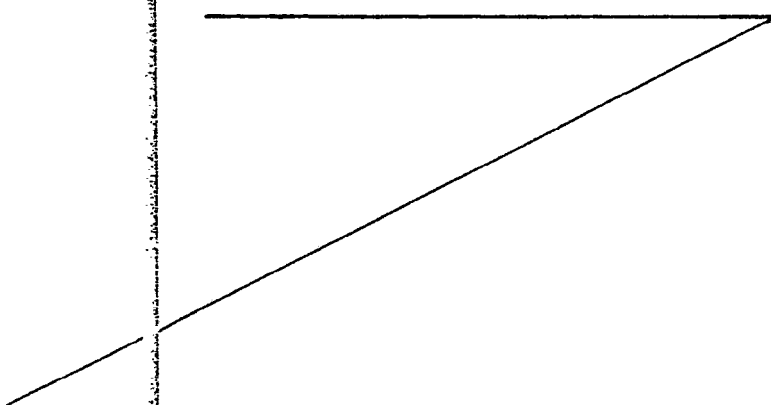
Ensayo n.º	1	2	3	4	5	6	7	8
Ensimaje	Ensimaje A + Epikote 812	Ensimaje A + Carbamat	Ensimaje A + triepóxido	Estesol NCW + Epikote 812	Estesol NCW + Carbamat	Estesol NCW + triepó- xido	Estesol TX 5233 + Carba- mat	Estesol TX 5233 + triepó- xido
Torsión	504/492	489/498	491/498	488/491	488/484	483/459	491/484	490/493
Título dtex me- dido sobre 1 m	3190	2390	2420	2695	2310	2335	2500	2500
Carga en g	9620	14480	13750	13610	14560	13865	15220	14750
Tenacidad g/tex	30,2	60,6	56,9	50,5	63,0	59,4	60,8	59,0
Alargamiento (%)	27,0	14,5	13,5	17,2	15,8	14,9	20,2	20,5
Contracción 150°C aire seco	7,7	5,6	6,6	13,6	5,0	5,2	5,1	4,9
Pérdida de carga al cableado; cord preadherizado/hil o preadherizado (%)	10,9	18,7	19,5	1,8	10,8	18	2,4	8,7

T A B L A II

Ensayo nº	1	2	3	
Ensimaje	Ensimaje A + Epikote 812	Ensimaje A + Carbamat	Ensimaje A + triepóxido	Est: NCW Epi 8
Torsión	504/492	489/498	491/498	48
Título dtex me- dido sobre 1 m	3190	2390	2420	26
Carga en g	9620	14480	13750	136
Tenacidad g/tex	30,2	60,6	56,9	
Alargamiento (%)	27,0	14,5	13,5	
Contracción 150°C aire seco	7,7	5,6	6,6	
Pérdida de carga al cableado: cord preadherizado/ <u>hi</u> lo preadherizado (%)	10,9	18,7	19,5	

I

	4	5	6	7	8
A xido	Estesol NCW + Epikote 812	Estesol NCW + Carbamat	Estesol NCW + triepó- xido	Estesol TX 5233 + Carba- mat	Estesol TX 5233 + triepó- xido
8	488/491	488/484	483/459	491/484	490/493
0	2695	2310	2335	2500	2500
0	13610	14560	13865	15220	14750
6,9	50,5	63,0	59,4	60,8	59,0
3,5	17,2	15,8	14,9	20,2	20,5
6,6	13,6	5,0	5,2	5,1	4,9
9,5	1,8	10,8	18	2,4	8,7



T A B L A III

Ensayo N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Ensamaje	Ensamaje A + Epikote 812	Ensamaje A + Carbamat	Ensamaje A + triepóxido	Ensamaje A + triepóxido + Carbamat	Ensamaje A + Carbamat	Ensamaje A + triepóxido	Ensamaje A + Carbamat + triepóxido	Ensamaje A + triepóxido
Torsión	506/477	493/480	494/480	498	497/482	490/478	497/479	495/478
Título dtex medido sobre 1 m	3280	2430	2475	28	2420	2450	2575	2600
Carga en g	10670	13430	12785	111	13040	11890	13490	13100
Tenacidad g/tex	32,6	55,3	50,7	39,5	53,6	48,5	52,3	50,4
Alargamiento (%)	25,6	12,1	11,3	13,5	12,8	12,0	12,5	12,2
Contracción 150°C aire seco	3,0	4,7	5,7	4,7	5,1	4,9	5,1	4,9
Porcentaje de adherido.	5,8	6,0	6,1	5,8	5,0	5,1	6,4	7,0
Pérdida de carga al cableado: cord adherido/cord preadherido (%)	10,9	7,3	7,0	17,8	10,4	13,1	11,4	11,2

T A B L A III

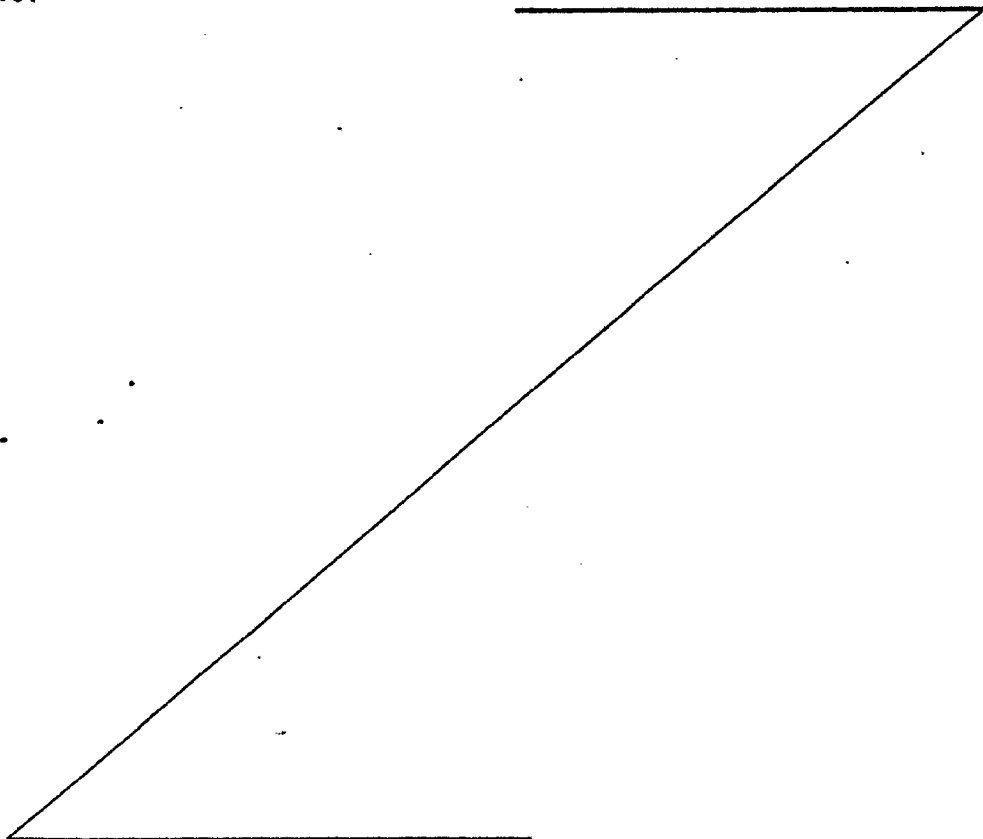
Ensayo N°	1	2	3	4	
Ensimaje	Ensimaje A + Epikote 812	Ensimaje A + Carbamat	Ensimaje A + triepóxido	Este NCW Epic 81	sol + ote 2
Torsión	506/477	493/480	494/480	498	/484
Título dtex me- dido sobre 1 m	3280	2430	2475	28	35
Carga en g	10670	13430	12785	111	80
Tenacidad g/tex	32,6	55,3	50,7	39,	5
Alargamiento (%)	25,6	12,1	11,3	13,	5
Contracción 150°C aire seco	3,0	4,7	5,7	4,	7
Porcentaje de adherizado.	5,8	6,0	6,1	5,	8
Pérdida de carga al cableado: cord adherizado/cord preadherizado (%)	10,9	7,3	7,0	17,	8

III

4	5	6	7	8	
Estesol NCW Epic 81	Estesol + Cote 2	Estesol NCW + Carbamat	Estesol NCW + triepóxi- do	Estesol TX 5233 + Carbamat	Estesol TX 5233 + triepóxi- do
498	/484	497/482	490/478	497/479	495/478
28	35	2420	2450	2575	2600
111	80	13040	11890	13490	13100
39,	5	53,6	48,5	52,3	50,4
13,	5	12,8	12,0	12,5	12,2
4,	7	5,1	4,9	5,1	4,9
5,	8	5,0	5,1	6,4	7,0
17,	8	10,4	13,1	11,4	11,2

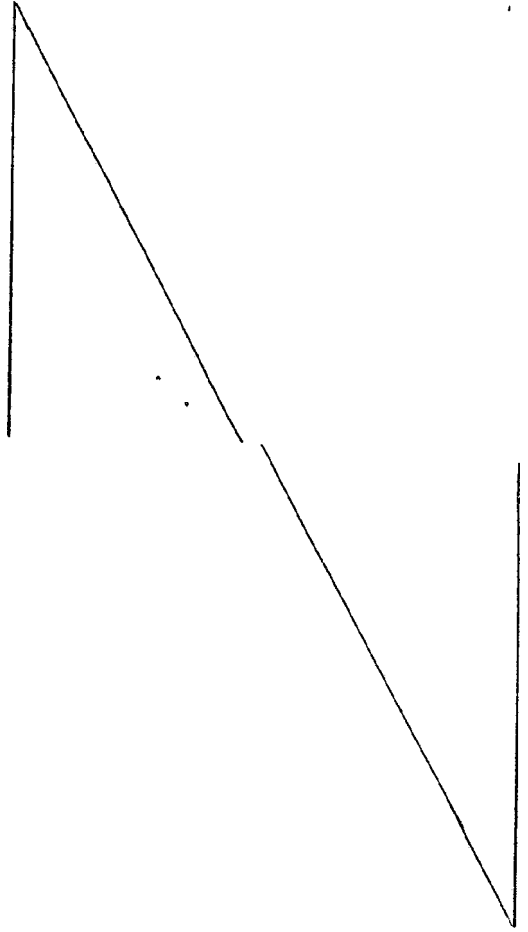
	- hojas tratadas con negro de humo	100 partes en peso
	- negro de carbón EPC	43 partes en peso
	- óxido de zinc	5 partes en peso
	- estearina	2 partes en peso
5	- alquitrán de pino	2 partes en peso
	- antioxido MC (fenil- $\beta$ -naftilamina)	1 parte en peso
	- disulfuro de benzotiazilo	0,8 parte en peso
	- azufre	3 partes en peso

10 Al cabo de 24 horas de reposo, se mide con un dinamómetro horizontal INSTRON de tipo gradiente, de alargamiento constante, la fuerza necesaria para que el cord se desprenda de la probeta, habiendo sido fijada la longitud de arranque del cord en la goma a 5 mm. Se da una medida media del resultado de 30 ensayos. Se indican los resultados en la tabla IV siguiente:



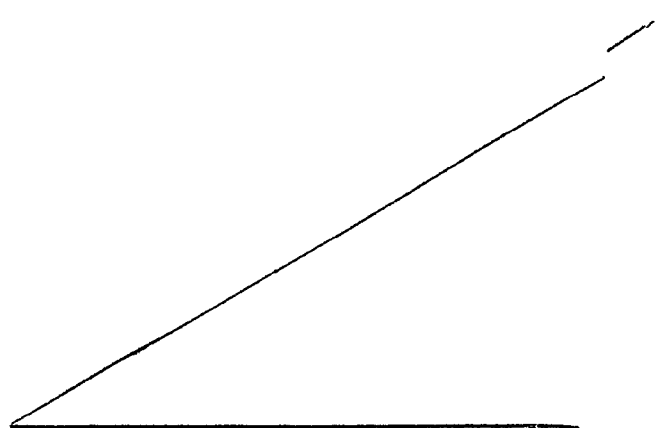
T A B L A IV

Ensayo Nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Ensimaje	Ensimaje A + Epikote	Ensimaje A + Carbamat	Ensimaje A + Triepóxido	Estesol NCW + Epikote 812	Estesol NCW + Carbamat	Estesol NCW + Triepóxido	Estesol TX 5233 + Carbamat	Estesol TX 5233 + Triepóxido
Adherencia H Kg/5 mm	11,5	5,7	9,2	11,5	9,1	9,4	8,1	10,0
Número de medidas	30	30	30	30	30	30	30	30
Variación típica	0,9	1,4	1,0	1,4	1,4	1,4	1,0	1,2



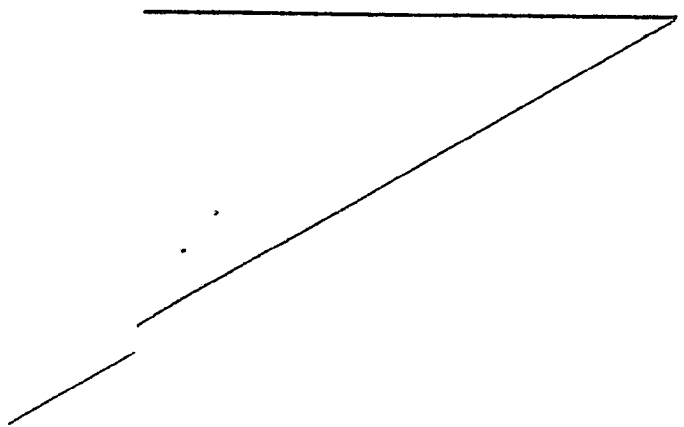
T A B L A IV

Ensayo N°	1	2	3	
Ensimaje	Ensimaje A + Epikote	Ensimaje A + Carbamat	Ensimaje A + Triepóxido	Est NCW Epi 8
Adherencia H Kg/5 mm	11,5	5,7	9,2	1
Número de medi- das	30	30	30	3
Variación típi- ca	0,9	1,4	1,0	



IV

	4	5	6	7	8
je A póxido	Estesol NCW + Epikote 812	Estesol NCW + Carbamat	Estesol NCW + Triepóxi- do	Estesol TX 5233 + Carbamat	Estesol TX 5233 + Triepóxi do
,2	11,5	9,1	9,4	8,1	10,0
	30	30	30	30	30
,0	1,4	1,4	1,4	1,0	1,2



Estos ensayos conducen a las conclusiones siguientes:

5 - El triepóxido es miscible en las tres composiciones de ensimaje: la adherencia al caucho de los hilos tratados es buena, así como las propiedades dinamométricas.

En cambio:

10 - El Epikote 812 solo es soluble en el Estesol NCW. La adherencia al caucho es buena, pero las propiedades dinamométricas de los hilos tratados lo son menos (se ha solubilizado el Epikote 812 en la composición A añadiendo N-metilpirrolidona, pero en este caso se observa una disminución importante de las propiedades dinamométricas de los hilos).

15 - El Carbamat es miscible en las tres composiciones pero la adherencia al caucho es mala aunque las propiedades dinamométricas de los hilos sean buenas.

#### Ejemplo 2

20 Se producen filamentos de politereftalato de etileno-glicol con el dispositivo de hilado tal como representado en la figura 1, y el dispositivo de estirado vertical tal como representado en la figura 3, en las condiciones siguientes:

- Se extruye, como en el ejemplo 1, un polímero idéntico al del ejemplo 1. Al salir de la hilera, los filamentos se ensiman y preadherizan mediante la composición siguiente contenida en el recipiente 5:

25	- ensimaje A	200 partes en peso
	- triepóxido	70 partes en peso
	- agua	730 partes en peso

30 El porcentaje de depósito de la composición en los filamentos es de un 0,6 a un 0,8 %. El estiraje se efectúa como sigue:

5 - El hilo pasa sobre el tren de estiraje 11 calentado a 72°C, sobre la placa de calentamiento 10 de 0,4 m de longitud, calentada a 130°C, sobre el segundo tren de estiraje 12 calentado a 130°C, sobre la placa 13 de 0,4 m de larg  
ga calentada a 220°C, luego sobre el tercer tren de estira  
je 14 no calentado, los grados de estiraje siendo respecti  
vamente de 1,008, 5,285 y 0,08. Se arrolla el hilo sobre  
el huso 15 a 300 m/minuto.

10 Como en el ejemplo 1, se miden las características  
dinamométricas del hilo ensimado y pre-adherizado obtenido  
tras estirado, que se comparan a las del hilo testigo idénti  
co, tratado en las mismas condiciones, excepto que la com  
posición de ensimaje no contiene epóxido; se indican los re  
sultados en la tabla 1 siguiente:

15 T A B L A 1

	Título dtex	Carga g	Tenaci- dad g/tex	Alarga- miento (%)	Contra- ción 190°C aire seco
20 Testigo: hilo tratado con ensimaje A	1075	7535	70	8,4	15,3
Ensayo nº 9: con ensimaje A + triepóxido	1105	8000	72,5	8,7	15,7

25 Se miden las propiedades dinamométricas del cord  
pre-adherizado que se comparan a las de un cord testigo idénti  
co obtenido a partir de filamentos idénticos pero tratados  
con una composición de ensimaje sin triepóxido, siendo efec  
tuado el cableado como en el ejemplo 1. Se indican los re  
sultados en la tabla 2 siguiente:  
30



El porcentaje de depósito de la composición en los filamentos es de 0,8 %; se estiran los filamentos como en el ejemplo 2.

Se miden las características dinamométricas de los filamentos ensimados y pre-adherizados después del estiraje, sobre cord pre-adherizado, sobre cord adherizado y por fin la adherencia H al caucho en las mismas condiciones que en el ejemplo 2. Se indican los resultados en las tablas siguientes:

T A B L A 1

	Título dtex	Carga en g	Tenacidad g/tex	Alargamiento en %	Contracción a 190°C aire seco
Testigo: hilo tratado por ensimaje Estesol TX 5233	1095	6960	63,5	7,1	15,5
Ensayo nº 10: hilo tratado por ensimaje Estesol TX 5233 + triepóxido	1110	7540	67,9	8,0	15,7

T A B L A 2

	Título dtex	Carga en g	Tenacidad g/tex	Alargamiento en %	Contracción a 190°C aire seco	Pérdida al cableado
Testigo	2430	13210	54,3	11,7	19,1	5,2
Ensayo nº 10	2435	13330	54,7	12,2	20,6	11,6

T A B L A 3

	Título dtex	Carga en g	Tena- cidad g/tex	Alarga- miento en %	Contra- ción a 190°C aire se- co	Pérdi- da al adhe- riza- je	Adhe- rencia H
Ensayo nº 10	2555	12370	48,4	10,3	10,6	7,2	6,8

5

10

Como en el ejemplo 1, se observa que la presencia del triepóxido en la composición de ensimaje no afecta en las propiedades dinámométricas de los hilos y cords y que la adherencia al caucho es buena con el ensimaje utilizado.

Ejemplo 4

15

a) Preparación del testigo

Se hilan por vía húmeda filamentos de poliparafenileno tereftalamida en una instalación tal como representada en la figura 4.

20

En esta figura, la solución del polímero en el sol-  
vente de hilado se extruye a través de una hilera 1, luego  
se hace pasar por un baño de coagulación 2 (solución de áci-  
do sulfúrico al 5 %). Se sumergen los filamentos obtenidos  
en un baño de neutralización 3 a base de bicarbonato de soda,  
luego se hacen pasar sobre rodillos 4 donde se lavan por pul-  
verización de agua 5, calentada a 50°C. Se llevan los fila-  
mentos obtenidos de 450 dtex (430 den/300 cabos al contacto  
de un cilindro 6 inmerso en un recipiente 7 conteniendo una  
composición acuosa de ensimaje conteniendo un 12 % en peso de  
una mezcla de 45 % de ésteres alifáticos pesados y 50 % de é-  
steres de polioxietileno glicol comercializado bajo el nombre  
de ESTESOL NCW por la Sociedad STOCKHAUSEN. El porcentaje de

30

ensimaje es del 1 %. Tras secado sobre el cilindro secador 8 a una temperatura promedio de 165°C durante 12 segundos, seguido de arrollamiento sobre la bobina 9, se pre-adherizan los filamentos por inmersión en un baño de composición siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
- agua a 28°C .....	85
- pirrolidona-2 .....	10
- solución de dioctilsulfosuccinato al 5 % ..	2
- Epikote 812 comercializado por la Sociedad SHELL .....	2
- NaOH al 10 % .....	1

El porcentaje de composición aplicada en los filamentos es de un 0,6 %. Se hacen pasar los filamentos con una tensión de 1 g para 1,1 dtex en un horno con circulación de aire calentado a 160°C durante 60 segundos.

Se indican las propiedades dinamométricas de los filamentos ensimados, adherizados y pretorcidos a 120 Z en la tabla siguiente:

	Título en dtex	Carga en g	Tenacidad g/tex	Alargamiento en %	Contracción a 150°C aire seco	Módulo de elasticidad g/tex
Hilo ensimado luego preadherizado y retorcido	475	9375	196	2,5	0,3	5488

Luego se ensamblan por cuatro los filamentos, se retuercen a 340 Z y se cablean a 340 Z para obtener un cord de 1800 dtex (1637 den) 1/2 que se adheriza por inmersión en un baño de adherizaje RFL conteniendo 200 g por litro de ma-

teria prima y cuya composición es la siguiente:

- agua de -ionizada (25°C)..... 250 g
- sosa al 1,67 % ..... 20 g
- resorcina en forma de lentejuelas..... 12,5 g
- formol al 37 % ..... 18,2 g

El tiempo y la temperatura de maduración de la solución son respectivamente de 6 h 24°C. Se añade esta composición en un baño conteniendo 275 g de latex de vinilpiridina, 70 g de agua y 30 g de sosa. Se deja reposar el baño 24 horas a 10°C. Tras la inmersión en la baño se hace pasar el cord bajo una tensión de 1 g/1,1 dtex en un primer horno calentado a 230°C durante 60 segundos, luego en un segundo horno durante 60 segundos bajo una tensión de 0,3 g/1,1 dtex. La media promedia. (30 ensayos) de la adherencia del cable al caucho (tex H) es de 7,6 kg/5 mm.

La medida promedia (30 ensayos) de la adherencia del cable al caucho (tex H) es de 7,6 kg/5 mm.

b) Preparación de hilos ensimados y pre-adherizados con la composición de la invención.

Se preparan filamentos de poliparafenileno tereftal amida como descrito más arriba, excepto que la composición acuosa contenida en el recipiente 7. contiene 12 % en peso de ESTESOL NCW y 6 % de poliepóxido. El porcentaje de ensimaje es de un 1 %.

Las propiedades dinamométricas de los filamentos simultaneamente ensimados y pre-adherizados, luego retorcidos a 120 Z, sensiblemente idénticos a los de filamentos ensimados, luego adherizados como en a), se indican en la tabla siguiente:

	Título en dtex	Carga en g	Tensidad g/tex	Alargamiento en %	Contracción a 150°C aire seco	Módulo de elasticidad g/tex
Filamentos ensimados preadherizados y retorcidos	435	8670	199	2,9	0,3	5450

Tras cableado a 1800 dtex (1637 den) 1/2, como en a), se adheriza el cord en condiciones idénticas. La medida de la adherencia al test H es de 8 kg/5 mm.

5 La composición según la invención permite llegar a un resultado casi idéntico a los obtenidos por un procedimiento de ensimaje y adherizaje convencional en 2 etapas, pero mucho más rápidamente.

La composición según la invención no perjudica las propiedades dinamométricas de los hilos tratados.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para aumentar la adherencia al caucho de hilos de poliéster, de polímeros de alto módulo y de polímeros termoestables, caracterizado porque los hilos se tratan con una composición de ensimaje que contiene, como agente pre-adherizante, tris[(epoxi-propoxi 2,3)3-propionil]1,3,5 exahidro-S-triazina.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento de los hilos se efectúa con una composición de ensimaje que contiene de 1 a 30% de tris [(epoxi-propoxi 2,3)propionil]1,3,5 hexahidro-S-triazina.

15 3.- Procedimiento para aumentar la adherencia al caucho de hilos de poliéster, de polímeros de alto modulo y de polímeros termoestables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

~~RHONE-POULENC-TEXTILE~~

~~A. M. GUYOT, INGENIERO DE TEXTILES  
17, rue de Valenciennes, París~~



ESCALA VARIABLE

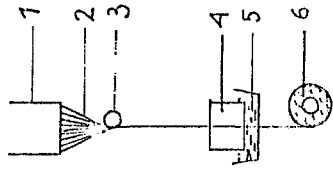


Fig. 1

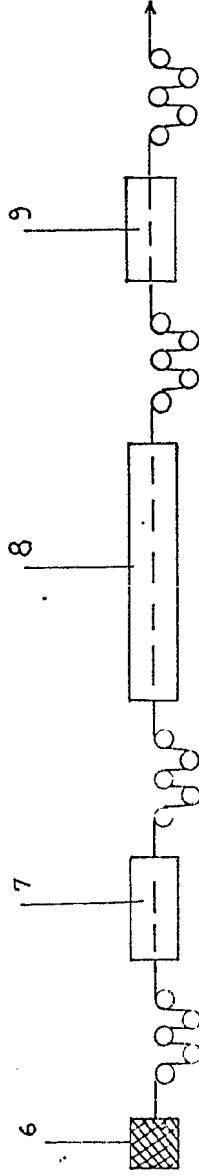


Fig. 2

SUREZ A. D. Y BUALET

El Financiero L. Guzmán Fernández

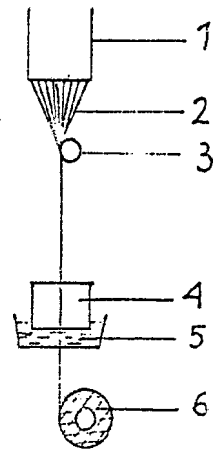


Fig. 1

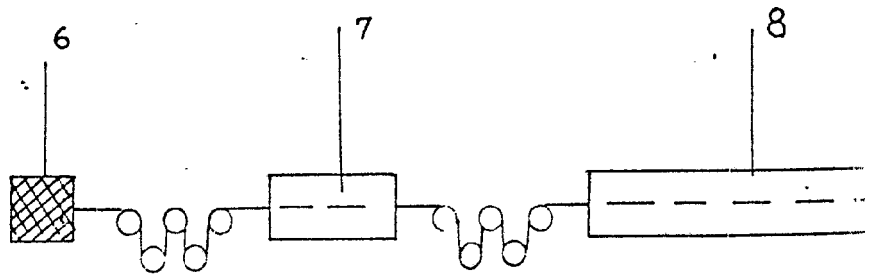
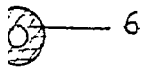
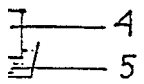
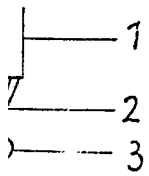
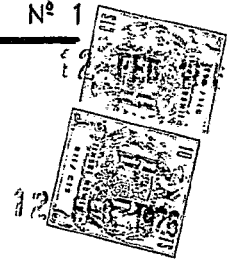
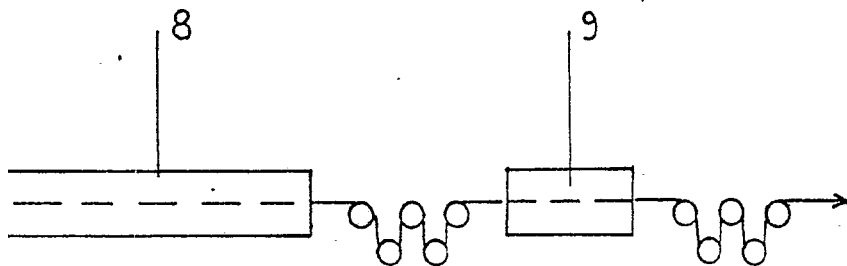


Fig. 2



3.1

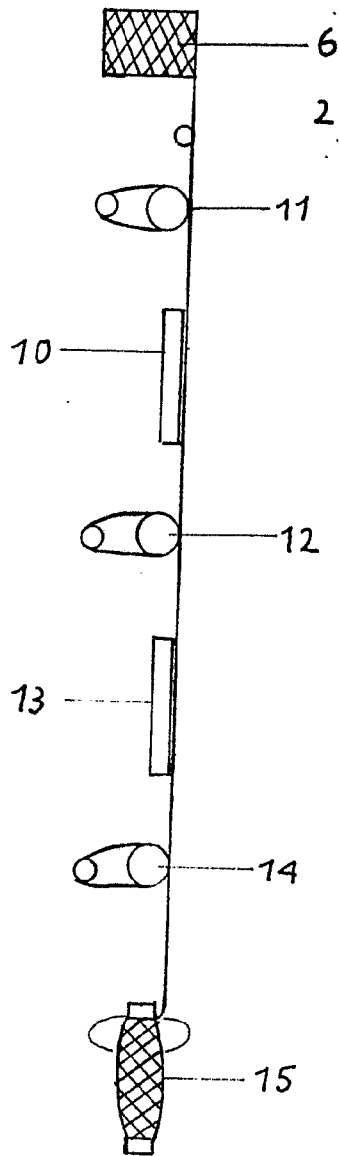


3.2

ESCALA  
VARIABLE

12 FEB. 1976

GOMEZ ARDOL Y MUÑOZ  
Ingenieros Firmados L. Gasto Fernández



ESCALA  
VARIABLE

Fig 3

12 FEB. 1976

RECEIVED

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES Y DESARROLLO  
DE LA EMPRESA S. A. S. S. S. S.

*[Handwritten signature]*

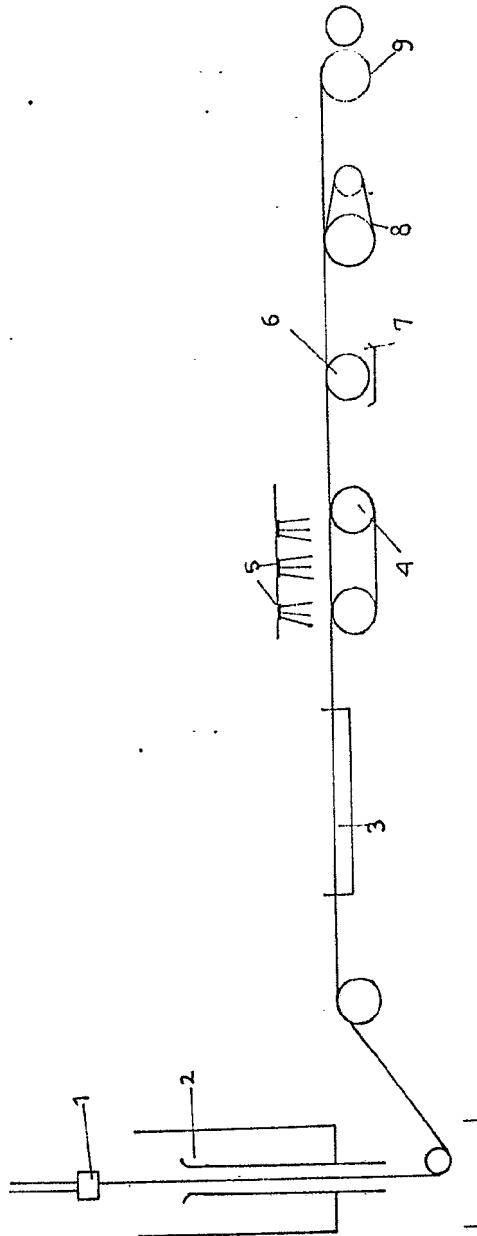


Fig 4

Handwritten notes and signatures in the bottom right corner of the page.

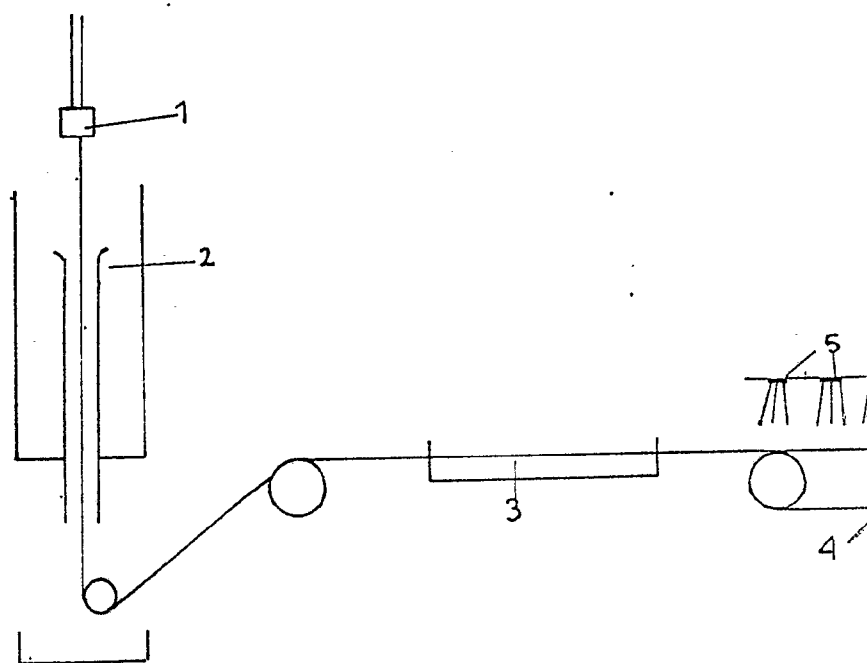
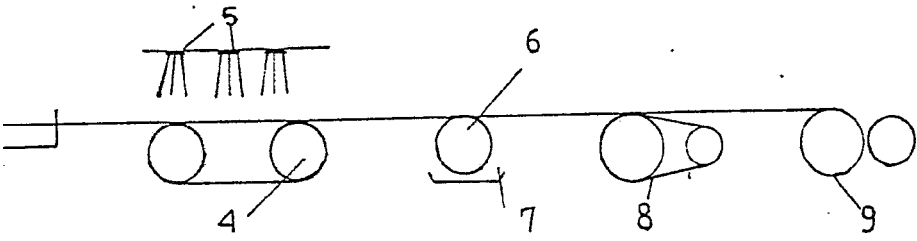


Fig. 4



SECRET  
WARRANT

Fig. 4

02 FEB 1978  
 SECRET  
 DEPARTMENT OF DEFENSE  
 WASHINGTON, D.C.

*[Handwritten signature]*