



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21. VII. 1959 (P 91 734)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 18. V. 1964

Kl. 39 a⁶ 9/02

MKP B 29 h, 9/02

UKD 678.62/05

Właściciel patentu: Canadian Industries Limited, Montreal (Kanada)

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wzmacniania artykułów gumowych materiałem włóknistym

1

Wynalazek dotyczy sposobu wzmacniania artykułów wyrabianych z gumy lub z produktów zastępczych, nićmi, włóknami, przędzą, tkaninami i tym podobnymi środkami wytworzonymi z aromatycznych poliestrów.

Znane jest wzmacnianie artykułów wyrabianych z gumy i jej produktów zastępczych za pomocą nici, włókien, przędzy, tkanin i tym podobnych z bawełny, włókien sztucznych, nylonu i jedwabiu, na przykład przy produkcji pasów transmisyjnych, pasów przenośnikowych, węży, balonów i innych podobnych artykułów.

Ze względu na bardzo korzystne właściwości takie jak na przykład wytrzymałość na rozciąganie, odporność na wielokrotne zginanie, na ogrzewanie i na rozdzielanie proponowano także wzmacniać artykuły gumowe nićmi, włóknami, przędzą, tkaninami, dalej nazywanymi materiałami włóknistymi, z aromatycznych wysokopolimeryzowanych liniowych estrów, znanych powszechnie jako wysokopolimeryzowane tereftalany polimetylenu. W handlu najlepiej znanym spośród spolimeryzowanych tereftalanów polimetylenu jest tereftalan polimetylenu. Jednakże nie można było dotychczas łączyć w sposób zadowalający tych poliestrów z artykułami gumowymi. Środki wiążące, takie jak lateks polimeru winylopirydyny zdyspergowany w roztworze fenoli z formaldehydem, wykazujące zalety techniczne przy wiązaniu artykułów gumowych z różnorodnymi materiałami służącymi do

2

wzmacniania artykułów gumowych, takimi jak tkaniny otrzymane z niektórych poliamidów, dają wyniki niezadowalające w przypadku wysokopolimeryzowanych tereftalanów polimetylenu. Z

5 drugiej strony środki wiążące oparte na kleiwach z polizocyjanianów, za pomocą których wysokopolimeryzowane tereftalany polimetylenu mogą się trwale wiązać z artykułami gumowymi, nie przyjęły się w przemyśle wskutek różnych powodów, na przykład takich jak toksyczność kleiwa oraz

10 problem związany ze stosowaniem odpowiednich rozpuszczalników. Stwierdzono, że materiał włóknisty wytworzony z wysokopolimeryzowanych tereftalanów polimetylenu można skutecznie związać z gumą, jeżeli 15 pokryje się go najpierw mieszaniną polimeru lub kopolimeru haloidku winylowego lub haloidku winylenowego z plastyfikatorem oraz środkami pomocniczymi, a następnie powlecze warstwą mieszaniny składającej się z zawiesiny lateksu polimeru winylopirydyny w alkalicznym wodnym roztworze rezorcyny i formaldehydu, wysuszy się w końcu i tak otrzymany materiał łączy przez 20 ogrzewanie z gumą, w razie potrzeby pod ciśnieniem.

25 Jako polimery i kopolimery haloidków winylowych lub haloidków winylenowych stosuje się homopolimery i kopolimery chlorku winylu lub winylidenu, na przykład kopolimery chlorku winylu z chlorkiem winylidenu, chlorku winylu z akry-

30

lonitrylem, chlorku winylidenu z akrylonitrylem, terpolimery (potrójne kopolimery) chlorku winylu, octanu winylu i bezwodnika maleinowego, ich mieszaniny lub mieszaniny kopolimerów chlorku winylu lub winylidenu ze związkami o nienasyconych wiązaniach etylenowych, lub mieszaniny kopolimerów z homopolimerami. Związki te można stosować w roztworze najkorzystniej w postaci emulsji.

Jako mieszaninę stosowaną do wytwarzania drugiej warstwy stosuje się lateks kopolimeru winylopirydyny na przykład „Gen-Tac” z firmy General Tire and Rubber Co, z wodnym roztworem rezorcyny i formaldehydu doprowadzonym do pH najkorzystniej równego 2. Zamiast rezorcyny można również stosować inny związek fenolowy na przykład fenol lub pirokatechinę.

W sposobie według wynalazku materiał włóknisty można wiązać z kauczukiem naturalnym łącznie z gutaperką i balatą; mieszką kauczukową; zmodyfikowanym kauczukiem na przykład kauczukiem uwodorotlenionym; pochodnymi kondensacyjnymi kauczuku i cyklizowanego kauczuku; kauczukiem syntetycznym takim jak polimery i kopolimery dienowe np. neopreny, kopolimery butadienowo-styrenowe i kopolimery butadienowo-akrylonitrylowe; kauczukiem wielosiarczkowym; kauczukiem typu polimeru lub kopolimeru izobutyloвого; kopolimerem akrylanu alkiłowego z chloroalkilowymi eterem oraz chlorosulfonowanymi poliolefinami.

Do kombinacji służącej do wytwarzania pierwszej powłoki dodaje się plastifikatora takiego jak ftalan 2 — etyloheksylu, mogą być również dodawane odpowiednie rozcieńczalniki, takie jak polioctan winylu, oraz dostępne w handlu stabilizatory w celu zapobieżenia utlenianiu, degradacji na skutek światła i (lub) ciepła.

Dodatek amin, które polepszają jakość otrzymanego produktu, obniża wymagany czas ogrzewania pierwszej powłoki i sprawia, że materiał włóknisty daje się łatwiej zwilżać zawiesiną wodną, z której wytwarza się drugą powłokę. Stosuje się aminy o dowolnej rzędowości również ich polimery oraz czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe. Na ogół aminy stosuje się w ilości 10—23% wagowych w stosunku do polimerów winylowych.

Korzystnie stosuje się jako aminę produkt kondensacji spolimeryzowanego kwasu linolenowego z wieloaminami takimi jak etylenodwuamina. Aminy tego rodzaju opisane są w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.379.413 i oznaczone przez General Mills Inc. nazwą „Versamid 115” lub „Versamid”. Jest to znak towarowy firmy General Mills Inc., USA zarejestrowany do oznaczania żywnicy poliamidowej, wytworzonej przez kondensację kwasów wielokarboksylowych z wieloaminami.

W innym rozwiązaniu sposobu według wynalazku do mieszaniny zawierającej polimer posiadający grupy chlorowinyłowe dodaje się 1% — 25% wagowych trójallilowego estru kwasu cyjanurowego ewentualnie z dodatkiem wyżej wymienionej aminy. W trakcie ogrzewania tej mieszaniny po powleczeniu nią materiału włóknistego, ester trójallilo-

wy kwasu cyjanurowego ulega polimeryzacji, przy czym następuje związanie materiału włóknistego z gumą.

Proces polimeryzacji trójallilowego estru kwasu cyjanurowego można ułatwić przez stosowanie znanych w reakcjach polimeryzacji katalizatorów, takich jak: symetryczne nadtlarki acylowe, np. nadtlarek lauroilowy, benzoilowy; nadtlarki terpenowe np. azkaridol, albo nadtlarki alkiłowe np. nadtlarek trzeciorzędowego butylu. Najkorzystniejszym jednakże katalizatorem jest wodoronadtlenek kumenu.

Katalizator stosuje się w bardzo małej ilości. Na ogół do przeprowadzenia polimeryzacji trójallilowego estru kwasu cyjanurowego w dostatecznie krótkim czasie wystarcza 0,1—0,75% wagowych katalizatora w stosunku do mieszaniny. Stosowanie katalizatora składającego się z wodoronadtlenku kumenu, chlorku glinowego i aminy powoduje polimeryzację estru trójalkilowego kwasu cyjanurowego w ciągu 20 sekund w temperaturze około 200°.

Wytwarzanie powłok na materiale włóknistym można przeprowadzić w każdy odpowiedni sposób. Na ogół korzystnie jest nakładać powłoki przez zanurzenie materiału włóknistego luźno lub pod naprężeniem w mieszaninach powlekających. Nakładanie mieszanin powlekających odbywać się może również przez natryskiwanie lub powlekanie pędzlem. Materiał włóknisty można zanurzać jednorazowo lub kilkakrotnie w mieszaninie powlekającej aż do uzyskania co najmniej 1%, korzystnie 3—25%, stałej powłoki licząc na wagę materiału włóknistego.

Wytwarzanie kordu oponowego wymaga, żeby kord był obrabiany w sposób zapewniający zmniejszenie dążności do rozciągania przy obciążeniu i kurczeniu się w czasie wulkanizacji gumy. Osiąga się to przez ogrzewanie kordu przy naprężeniu w ciągu około 1½ minuty w temperaturze 200°C. Korzystne jest połączenie procesu ogrzewania przy wulkanizacji z ogrzewaniem pierwszej powłoki.

Jako wysokopolimeryzowane tereftalany polimetylenu w niniejszym opisie rozumie się wszystkie spolimeryzowane estry otrzymywane przez ogrzewanie glikoli szeregu $HO(CH_2)_nOH$ (gdzie n jest liczbą całkowitą od 2 do 10) z kwasem tereftalowym lub mieszaninami kwasu tereftalowego z kwasem izoftalowym. Zamiast kwasu tereftalowego lub kwasu izoftalowego lub zamiast obu tych kwasów można użyć estru będącego ich pochodną, na przykład estru alifatycznego (łącznie z cykloalifatycznym) lub aromatycznego, lub póstru, a także haloidku kwasowego, soli amoniowej albo aminowej. Zamiast glikolu alifatycznego można stosować glikol cykloalifatyczny.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek bez ograniczania go, przy czym podane części oznaczają części wagowe. Kord oponowy, stosowany w każdym z przykładów od I do X był zrobiony z tereftalanu polietylenu przez skręcenie 48 nici z przedzdy tego poliastru, wyciąganie tej przedzdy, skręcenie 4 pojedynczych nici razem i wreszcie podwójne skręcenie 2 tych skrętów w kord, o ciężarze w przybliżeniu 2100 denierów.

Przykład I. Przygotowano mieszaninę z:

polichloroku winylu (Geon 121)	10 części
ftalanu dwuetyloheksylu	6 „
toluenu	1 „
trójchloroetyleny	3,4 „

i zanurzono w niej kord z tereftalanu polietyleny, tak, żeby około 7% mieszaniny na wagę kordu pozostało na kordzie. Nadmiar mieszaniny usunięto i kord ogrzewano w ciągu 90 sekund w temperaturze 220°C, przy czym kord znajdował się pod naprężeniem.

Następnie kord powleczono zawiesiną kopolimeru winylopirydyny w alkalicznym roztworze rezorcyny z formaldehydem, po czym suszono go w temperaturze 150°C w ciągu 20 sekund. Kord osadzono na mniej więcej 9,5 mm w gumie GRS służącej do wytwarzania osnowy opony i całość zwulkanizowano pod ciśnieniem w formie.

Wyniki prób statycznych przy użyciu metody przyczepności pojedynczego kordu typu „H” wykazały siłę wiązania przekraczającą wytrzymałość kordu, który rozrywał się przy 13,6 kG.

Kord z nałożoną powłoką zawierającą tylko lateks kopolimeru winylopirydyny osadzono na mniej więcej 9,5 mm w gumie. Po wulkanizacji jak wyżej wykazywał siłę wiązania tylko mniej więcej 5,9 kG w podanej wyżej próbie.

Przykład II. Przygotowano roztwór z:

kopolimeru chlorku winylu z octanem winylu zawierającego około 90% chlorku winylu	5 części
cykloheksanonu	45 „
ftalanu dwuetyloheksylu	1,5 „

Kord oponowy zanurzono w tym roztworze, a dalsze operacje przeprowadzono jak w przykładzie I. Stwierdzono, że siła wiązania wynosiła mniej więcej 9 kG.

Jeśli jednakże czas ogrzewania pierwszej powłoki zwiększono do 4 minut, stwierdzono, że wytrzymałość wiązania była wyższa od wytrzymałości kordu, który rozerwał się przy 13,6 kG.

Jeśli do powyższego roztworu doda się 1,0 część „Versamidu 115” i kord podda się obróbce w warunkach opisanych w przykładzie I, siła wiązania przewyższa wytrzymałość kordu, bez zwiększania wymaganego czasu ogrzewania powłoki.

Przykład III. Mieszaninę przygotowano z:

polichloroku winylu (Geon 121)	10 części
ftalanu dwuetyloheksylu	6 „
„Versamidu 125”	2 „
cykloheksanonu i alkoholu butylowego (1/1)	2 „

i zanurzono kord w tę mieszaninę, tak żeby 5% mieszaniny na wagę kordu, pozostało na nim. Nadmiar mieszaniny usunięto, a kord ogrzewano w ciągu 30 sekund w temperaturze 220°C, utrzymując go jednocześnie pod naprężeniem.

Kord powleczony pierwszą powłoką zanurzono w wodnej zawieszynie lateksu kopolimeru winylopirydyny w alkalicznym wodnym roztworze rezorcyny z formaldehydem, po czym suszono go w temperaturze 150°C w ciągu 20 sekund. Przyrost ciężaru kordu w ten sposób traktowanego wynosił 2%.

Po osadzeniu kordu na mniej więcej 9,5 mm w

gumie G.R.S. stanowiącej osnowę opony i następnie wulkanizowaniu, stwierdzono, że siła wiązania pomiędzy kordem i gumą przekracza 13,6 kG, przy której to wartości kord rozrywa się.

Do mieszaniki pierwszej powłoki wprowadzono zamiast „Versamidu 125” następujące aminy. Po obróbce kordu oponowego opisanej w tym przykładzie otrzymano siły wiązania w zależności od różnych amin.

Amina	Siła wiązania (kG)
anilina	11,93
metyloanilina	11,47
2,4-dwumetyloanilina	11,93
o-toluidyna	10,10
m-toluidyna	9,64
etylomorfolina	11,47
trójlauryloamina	9,64
trójetylenoczteroamina	10,10
kord rozrywa się	
czteroetylenopięcioamina	11,02 „
amid z dwuetylenotrójminy i kwasu cytrynowego	13,67 „
amid z dwuetylenotrójminy i kwasu metakrylowego	13,67 „
octan czteroetylenopięcioaminy	10,10 „
kord rozrywa się	

addukt gliksalowy trójetyleno- czteroaminy	12,39 „
„Genamid 250”	13,67 „
„Genamid 310”	13,67 „
kopolimer 2-winylopirydyny z metakrylanem metylu (20:80)	12,39 „
„Genamid” jest to ciekły w temperaturze pokojowej żywy addukt aminowy, uzyskany przez kondensację dwuaminy z polimerem kwasu tłuszczowego prowadzoną dopóki addukt nie osiągnie określonego przeciętnego ciężaru cząsteczkowego.	

Przykład IV. Przygotowano roztwór z 5 części kopolimeru chlorku winylidenu z chlorkiem winylu, zawierającego około 95% chlorku winylu i 25 części cykloheksanonu. Do tego roztworu dodano 2 części ftalanu dwuoktylu i 0,5 części „Versamidu 125”.

Kord oponowy zanurzono do tego roztworu i ogrzewano w ciągu 90 sekund w temperaturze 220°C. Następnie kord zanurzono w zawieszynie kopolimeru winylopirydyny w alkalicznym roztworze wodnym rezorcyny z formaldehydem i suszono w ciągu 20 sekund w temperaturze 150°C. Po zwulkanizowaniu gumy G.R.S. z kordem stwierdzono, że siła wiązania wynosi 11,93 kG.

Przykład V. Mieszaninę przygotowano z:

polichloroku winylu (Geon 121)	10 części
ftalanu dwuetyloheksylu	6 „
wodorotlenku oktaacylotrójmetylo- amoniowego	1,5 „

Kord oponowy zanurzono w tej mieszaninie a dalsze operacje prowadzono jak w przykładzie IV. Stwierdzono, że siła wiązania przekracza 12,25 kG, przy czym kord ulegał rozerwaniu.

Przykład VI. Mieszaninę przygotowano z:

subtelnie rozdrobnionego polichlorku winylu (Geon 121)	100 części
estru trójalkilowego kwasu cyjanurowego	60 „
wodoronadtlenku kumenu	1 „
nasyconego roztworu chlorku glinowego w czterochlorku węgla	0,5 „
15 %-owego roztworu wolnej zasady „Arguad 18” w izopropanolu	0,5 „
„Versamidu 125”	16 „

„Arguad 18” jest to czwartorzędowa sól, zawierająca jedną lub więcej grup alkilowych o długościach łańcucha od C₈ do C₁₈.

Kord oponowy zanurzono w mieszaninie powlekającej aż do uzyskania około 7% przyrostu wagi w stosunku do wagi kordu. Nadmiar mieszaniny usunięto, a kord ogrzewano w temperaturze 200°C w ciągu 20 sekund, przy jednoczesnym naprężaniu. Następnie kord powlekano wodną zawiesiną kopolimeru winylopirydyny oraz rezorcyny i formaldehydu, po czym suszono go w temperaturze 175°C w ciągu 20 sekund, po czym wprowadzono go w zwykły sposób w materiał wyjściowy do wytwarzania opony z gumy G.R.S.

Wyniki prób statycznych przy użyciu metody przyczepności pojedynczego kordu typu „H” wykazują siłę wiązania przekraczającą wytrzymałość kordu, który rozrywa się przy mniej więcej 11,8 kG. Kord traktowany tylko zawiesiną kopolimeru winylopirydyny i rezorcyny z formaldehydem i wulkanizowany jak wyżej, rozrywa się w powyższej próbie przy mniej więcej 5,9 kG.

Przykład VII. Podaną mieszaninę przygotowano z:

polichlorku winylu (Geon 121)	10 części
ftalanu dwuetyloheksylu	6 „
dwuetylenotrójaminy	1 „

Część kordu oponowego zanurzono w tej mieszaninie, po czym ogrzewano do temperatury 220°C w ciągu 90 sekund, a dalsze operacje przeprowadzano jak w przykładzie VI. Stwierdzono, że siła wiązania przewyższa wytrzymałość kordu, który rozrywa się przy mniej więcej 9,08 kG. Silnie zasadowa dwuetylenotrójamina osłabiła kord oponowy.

Przykład VIII. Osłabienie kordu, stwierdzone doświadczalnie w przykładzie VII można zmniejszyć przez zastosowanie pochodnej aminy o mniejszej zasadowości. 126 części kwasu szczawowego zmieszano z 10,3 częściami dwuetylenotrójaminy. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 200°C stale mieszając. W ciągu ostatniej godziny ogrzewanie prowadzono pod próżnią. Otrzymany produkt był dwuamidem kwasu szczawowego, zawierającego wolne drugorzędowe grupy aminowe.

Jedną część tego produktu rozpuszczono w 10 częściach wody i powoli dodawano do 3 części ftalanu dwuetyloheksylu i 0,25 części niejonowego środka zwilżającego „Triton X-100” jednocześnie silnie mieszając. Otrzymano emulsję, którą następnie zmieszano z 10 częściami emulsji polichlorku winylu (Geon 151). „Triton X-100” jest to niejonowy środek powierzchniowo czynny, zawierający kondensat tlenu polietylenu.

Część kordu oponowego zanurzono w tak sporządzonej emulsji po czym przeprowadzono dalsze operacje jak w przykładzie VII. Po wulkanizacji opony z gumy G.R.S. służącej do wytwarzania osnowy opony stwierdzono, że siła wiązania przewyższa siłę rozerwania kordu przy mniej więcej 13 kG.

Przykład IX. Mieszaninę zwaną roztworem „A” przygotowano z:

50 %-owej emulsji polichlorku winylu (Geon 151)	40 części
„Versamidu 125”	5 „
ftalanu dwuetyloheksylu	12 „
„Catanacu SP” (Am. Cyanamid Co.)	4 „
„Tritonu X-100” (Rohm & Haas)	0,6 „
kwasu octowego lodowatego	0,3 „
alkoholu izopropylowego	2,8 „
wody	60,0 „

„Catanac SP” jest to fosforan stearamido-propylo-dwumetylo-β-hydroksyetyloamino - dwuwodorowy. „Versamid 125” dodano do wody, otrzymaną mieszaninę ogrzewano do temperatury 70°C jednocześnie mieszając aż do otrzymania jednorodnej cieczy, po czym nie przerywając mieszania dodano kwasu octowego.

Do osobnego naczynia wprowadzono „Triton X-100”, „Catanac SP”, ftalan dwuetyloheksylu i alkohol izopropylowy. Mieszając aż do utworzenia jednorodnego roztworu dodano powoli roztworu „A” nie przerywając mieszania. Następnie wprowadzono „Geon 151”.

Otrzymany produkt był w postaci jednolitej zawiesiny bardzo dogodnej do użytku w maszynie do zanurzania kordu. Część kordu oponowego zanurzono w zawieszynie powyższego produktu i ogrzewano do 220°C w ciągu 90 sekund, jednocześnie utrzymując go pod naprężeniem. Następnie kord zanurzono w zawieszynie lateksu kopolimeru winylopirydyny znanego pod nazwą handlową „Gen-Tac” w alkalicznym wodnym roztworze rezorcyny z formaldehydem i suszono w ciągu 20 sekund w temperaturze 150°C. Kord z naniesioną powłoką wulkanizowano z gumą naturalną i stwierdzono, że siła wiązania kordu z gumą przewyższa wytrzymałość na rozerwanie kordu przy mniej więcej 13,6 kG.

Przykład X. Przygotowano emulsję przez stopniowe dodawanie 100 g 3%-owego roztworu alkoholu poliwinylowego w wodzie do 10 g „Versamidu 125” zawierającego 0,2 g środka zwilżającego „Tween 60”. „Tween 60” jest to znak towarowy firmy Atlas Powder Co., USA, zarejestrowany do oznaczania emulgatora stanowiącego polioksyetylenowe pochodne kwasów tłuszczowych i częściowo estry bezwodników heksyloowych. Następnie wprowadzono 20 części emulsji do 40 części zemulgowanego polichlorku winylu (25% zawartości stałego produktu) przy dokładnym mieszanii oraz dodano 6 części ftalanu dwuetyloheksylu, który zdyspergowano w zawieszynie, nie przerywając mieszania. Kord oponowy, podobny do stosowanego w wyżej przytoczonych przykładach zanurzano w tak przygotowanej mieszaninie a następnie ogrzewano do temperatury 200°C w ciągu 30 sekund aż do usunięcia wilgoci. Następnie kord powleczono zawie-

siną lateksu kopolimeru winylopirydyny w alkalicznym wodnym roztworze rezorcyny z formaldehydem i wysuszono w ciągu 20 sekund w temperaturze 175°C.

Po zwulkanizowaniu kordu osadzonego w gumie i zbadaniu tak jak w przykładzie VI, wiązanie uległo rozerwaniu pod ciężarem mniej więcej 10,80 kG. Przykład XI. Kawałek kordu z tereftalanu polietyleny o ciężarze 11000 denierów, przeznaczonego do zastosowania jako wzmocnienie pasa napędowego zanurzone w mieszance opisanej w przykładzie IX. Kord ogrzewano w temperaturze 220°C w ciągu 2 minut, w tym samym czasie kord rozciągnięto o 3% długości. Następnie zanurzone kord w zawiesinie lateksu polimeru winylopirydyny znanego, jak już wspomniano pod nazwą handlową „Gen-Tac”, w alkalicznym wodnym roztworze rezorcyny z formaldehydem, suszono w ciągu 30 sekund w temperaturze 150°C i wulkanizowano z kauczukiem naturalnym jako produktem stanowiącym podstawę pasa napędowego.

Wyciągnięcie kordu z gumy wymagało siły mniej więcej 31,3 kG, podczas gdy podobny kord traktowany samą zawiesiną lateksu znanego pod nazwą handlową „Gen-Tac” w roztworze rezorcyny z formaldehydem wyciąga się z gumy pod działaniem siły mniej więcej 13,6 kG.

Stosowany w przykładach lateks kopolimeru winylopirydyny w alkalicznym wodnym roztworze rezorcyny i formaldehydu wytwarza się w sposób następujący:

Do 38 części lateksu „Gen-Tac” dodaje się roztwór składający się z.

wody	56 części
rezorcyny	2,2 „
formaldehydu (37%-owego)	3,5 „

Wartość pH mieszaniny doprowadza się ostrożnie do 9,0 za pomocą 10%-owego roztworu wodorotlenku sodowego. Zawiesinę przygotowuje się na 24 godziny przed użyciem.

W procesie prowadzonym według każdego z podanych wyżej przykładów, wymienione kauczuki G.R.S. można zastąpić innymi, np. kauczukiem chloroprenowym lub naturalnym, które często wzmacnia się materiałami wykonanymi ze sztucznych tworzyw takich jak sztuczny jedwab lub ny-

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wzmacniania artykułów gumowych materiałem włóknistym wytworzonym w wysokospolimerizowanych tereftalanów polimetyleny, znamienny tym, że materiał włóknisty pokrywa się najpierw mieszaniną złożoną z homopolimeru lub kopolimeru haloalkidu winylowego albo winylidenowego, plastifikatora i środków pomocniczych a następnie powleka się zawiesiną lateksu kopolimeru winylopirydyny w alkalicznym wodnym roztworze rezorcyny z formaldehydem, a po wysuszeniu łączy przez ogrzewanie z gumą, w razie potrzeby pod ciśnieniem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako środek pomocniczy stosuje się małą ilość pierwszo, drugo lub trzeciorzędowej aminy lub amin polimerycznych albo podstawionych czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako środek pomocniczy stosuje się aminę w ilości do około 25% wagowych w stosunku do polimerów winylowych.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że stosuje się 10—25% wagowych aminy w stosunku do polimerów winylowych.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że do mieszanki pierwszej powłoki jako środek pomocniczy stosuje się ester trójalkilowy kwasu cyjanurowego.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że kord po pierwszym powleczeniu i przed nałożeniem drugiej powłoki napręża się w trakcie ogrzewania do temperatury około 200°C w ciągu 1/2 godziny.
7. Sposób według zastrz. 2—6, znamienny tym, że jako środek pomocniczy stosuje się aminę, stanowiącą produkt kondensacji spolimerizowanego nienasyconego kwasu tłuszczowego z wieloaminą w ilości do 25% wagowych.
8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że stosuje się produkt kondensacji spolimerizowanego kwasu linolowego z etylenodwuaminą.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako materiał włóknisty stosuje się materiał wytworzony z tereftalanu polietyleny.