



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 223**

51 Int. Cl.:
D01F 11/04 (2006.01)
D01F 6/60 (2006.01)
D02G 3/48 (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06015739 .3**
96 Fecha de presentación : **25.01.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1726691**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.2006**

54 Título: **Cordón hecho de un cordón multifilamentoso de aramida con elevada resistencia a la fatiga.**

30 Prioridad: **02.02.2002 EP 02002489**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2009

73 Titular/es: **Teijin Aramid B.V.**
Westervoortsedijk 73
6827 AV Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Otto, Marcin Jan y**
Lange De, Pieter J.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 321 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Cordón hecho de un cordón multifilamentoso de aramida con elevada resistencia a la fatiga.

5 La invención se refiere a un método para obtener un cordón multifilamentoso de aramida con elevada resistencia a la fatiga y a un objeto reforzado con fibras que comprende dicho cordón, cordón que se obtiene por un método de obtener un hilo con elevada resistencia a la fatiga.

10 Los hilos usados como material de refuerzo de caucho o materiales sintéticos deben estar provistos generalmente de un recubrimiento especial que sirve para asegurar una unión satisfactoria entre el hilo y el objeto que ha de ser reforzado. Esto es de particular interés en la fabricación de neumáticos que incluyen una o más telas de capas de carcasa que comprenden una serie de cordones. A este fin, los hilos convencionales de poliamida y rayón, que están generalmente en forma de cordón, se tratan con una mezcla de resorcinol-formaldehído-látex (baño de RFL) y posteriormente se curan durante cierto período. Con hilos de otros materiales, como poliésteres y poliamidas aromáticas, el tratamiento antes mencionado no origina el grado de adherencia requerido y se debe usar un sistema de sumersión de dos etapas. Así, en un proceso para mejorar sus propiedades de adherencia, los cordones de poli(p-fenilén tereftalamida) se sumergen previamente en un primer baño para proporcionarles un primer recubrimiento, por ejemplo, de un compuesto epoxídico, que se cura a temperatura elevada. En un segundo baño, se proporciona sobre el primer recubrimiento curado una capa de la citada mezcla de resorcinol-formaldehído-látex, que a su vez se cura a temperatura elevada. Por las patentes de los Estados Unidos 3.869.429 y 4.259.404 se conoce un proceso de este tipo. El proceso de dos etapas antes mencionado tiene inconvenientes. Como este proceso no se puede realizar con el equipo convencional de sumersión en un solo baño usado en plantas de procesamiento de hilos, los fabricantes de hilos tradicionales, como rayón y nailon, que desean cambiar a hilos de poli(p-fenilén tereftalamida), tienen que invertir capitales adicionales en equipos de sumersión o subcontratar el proceso a convertidores.

25 En la patente de los Estados Unidos 5.080.159 se proporciona un neumático con una estructura de carcasa desarrollando un tratamiento de los cordones que permite la penetración de adhesivos entre filamentos de las fibras. Este tratamiento se usa para eliminar problemas de separación entre cordones de la carcasa y el caucho de recubrimiento. En otras palabras, esta invención de la técnica anterior se refiere a un método mejorado para la penetración e impregnación de un agente adhesivo entre filamentos de fibras de cordones, con lo que se mejora la adherencia entre el cordón y el caucho de recubrimiento. Se obtienen los mejores resultados con un tratamiento doble con un agente epoxídico y RFL. Así, un proceso (realización 1) en el que los hilos se sumergen en un baño de tratamiento con un agente epoxídico y se secan y después se sumergen en un baño de RFL y se trenzan para formar un cordón y después se repiten las dos etapas de sumersión de la estructura del cordón con el agente epoxídico y RFL, respectivamente, origina una mejora sustancial en cuanto a las propiedades de adherencia del cordón con el caucho de recubrimiento. En otro proceso (realización 2), se suprime la etapa de sumersión de los hilos en el baño de RFL y se somete el cordón al doble tratamiento con agente epoxídico/RFL. Las propiedades de adherencia de estos cordones con el caucho de recubrimiento son menos favorables aunque todavía mejores que las de materiales convencionales tratados en una sola etapa. Además, los métodos de sumersión de esta patente se realizan en un proceso fuera de línea.

40 En el documento EP 107.887 se propone un método para obtener un cordón hecho de un hilo multifilamentoso de aramida obtenido por las etapas que comprenden:

- 45 (a) hilar una solución de una poliamida aromática en un baño de coagulación,
- (b) neutralizar opcionalmente y lavar el hilo multifilamentoso resultante,
- (c) tratar el hilo con un compuesto epoxídico curable, opcionalmente junto con o seguido de tratamiento del hilo con por lo menos un agente alcalino de curado,
- 50 (d) obtener el hilo que tiene un contenido de epóxido libre no mayor que 10 mmol/kg,
- (e) convertir el hilo en un cordón, y
- 55 (g) tratar el cordón con un recubrimiento adhesivo al caucho y a materiales similares al caucho y diferente del compuesto epoxídico curable.

60 El cordón antes mencionado se puede fabricar fácilmente y tiene la ventaja de que sólo se requiere un baño de RFL (o similar) (usualmente se realiza en el convertidor), asegurándose buena adherencia al caucho y a materiales similares al caucho. Este método se puede realizar como proceso en línea o fuera de línea. Una sumersión adicional en un baño de un compuesto epoxídico curable, antes de la sumersión en el baño de RFL, es redundante y no se aplica cuando se usan los hilos de acuerdo con el documento EP 107.887.

65 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que cuando se reintroduce esta sumersión (aparentemente redundante) en un baño de un compuesto epoxídico se obtiene una mejora sustancial en cuanto a resistencia a la fatiga. Aunque se pierde la ventaja del proceso con sumersión en un solo baño del documento EP 107.887, la ventaja de la mejora de la resistencia a la fatiga compensa este inconveniente cuando el cordón se usa en aplicaciones en las que es importante una elevada resistencia a la fatiga, como en el uso para fabricar carcasas para neumáticos de automóviles. Dicha mejora

ES 2 321 223 T3

no se describe en los procesos en línea y fuera de línea del documento EP 107.887 ni en el proceso fuera de línea de la patente de los Estados Unidos 5.080.159. Sorprendentemente, también se ha encontrado que se obtiene una mejora adicional de la resistencia a la fatiga cuando el método se realiza en línea. Preferiblemente, el método en línea se realiza sin usar reactivos alcalinos ni catalizadores. Al contrario que el método de la patente de los Estados Unidos 5.080.159 en el que se someten hilos de aramida secos a un tratamiento con un agente epoxídico, el método en línea implica usar hilos que se someten a un tratamiento epoxídico sin secarlos antes del citado tratamiento.

Un cordón de aramida con elevada resistencia a la fatiga, hecho de un hilo multifilamentoso de aramida y obtenido por las etapas que comprenden:

- a) hilar una solución de una poliamida aromática en un baño de coagulación,
- b) neutralizar opcionalmente y lavar el hilo multifilamentoso resultante,
- c) tratar en línea el hilo con un compuesto epoxídico curable, opcionalmente junto con o seguido de tratamiento del hilo con por lo menos un agente alcalino de curado,
- d) obtener el hilo que tiene un contenido de epóxido libre no mayor que 10 mmol/kg,
- e) convertir el hilo en un cordón, en donde el cordón se obtiene trenzando juntos haces del hilo, todos los cuales consisten por completo en el hilo de la etapa d); y
- f) tratar el cordón con un compuesto epoxídico curable, seguido de
- g) tratar el cordón con un recubrimiento adhesivo al caucho y a materiales similares al caucho y diferente del compuesto epoxídico curable.

Las otras condiciones del proceso de fabricar estos hilos son las especificadas en el documento EP 107.887. Así, el hilo multifilamentoso de este tipo tiene un contenido de epóxido libre no mayor que 10 mmol/kg. Se prefiere que el contenido de epóxido libre sea no mayor que 5 mmol/kg, más particularmente no mayor que 2 mmol/kg. El término "epóxido libre" usado en el contexto de esta invención se refiere a epóxido libre extraíble.

Las poliamidas aromáticas usadas de acuerdo con la invención son poliamidas que comprenden unidades repetitivas seleccionadas de la fórmula general -CO-Ph-CO- en la que Ph representa un grupo parafenileno. Se prefiere que el hilo de acuerdo con la invención comprenda poli(p-fenilén tereftalamida). Hay disponibles comercialmente ejemplos de estos hilos bajo los nombres comerciales de Twaron® y Kevlar®. También se pueden usar copolímeros como Technora® (que comprende cantidades de unidades naftalénicas). El hilo tal como se utiliza en la invención, puede ser o no trenzado. Se prefiere que el hilo sea totalmente o casi totalmente no trenzado.

El hilo, tal como se utiliza en la invención, está provisto de un recubrimiento adhesivo, que consiste en un compuesto epoxídico curado.

El compuesto epoxídico, tal como se utiliza en la invención, tiene una media de 1 a 7, preferiblemente de aproximadamente 2 a 5 grupos epoxi por molécula y se aplica al hilo en forma de solución o dispersión acuosa o en forma de solución o dispersión orgánica que contiene preferiblemente 0,3 a 10% en peso del compuesto epoxídico. La cantidad de compuesto epoxídico en la solución o dispersión se elige para que tenga la viscosidad deseada y para sea absorbida por el hilo la cantidad deseada del compuesto epoxídico. Después de haber sido aplicado al hilo, el compuesto epoxídico se cura por lo que se forma un recubrimiento adhesivo prácticamente insoluble en agua y que tiene las propiedades adhesivas deseadas. La cantidad de compuesto epoxídico curado presente en el hilo es 0,01-5% en peso, preferiblemente 0,03 a 1,0% en peso. En la patente de los Estados Unidos 4.259.404 se describen ejemplos de compuestos epoxídicos adecuados. También se pueden usar mezclas de compuestos epoxídicos.

La capa adhesiva puede consistir en el producto curado de una mezcla que contiene un compuesto epoxídico y por lo menos un agente alcalino de curado en presencia o ausencia de uno o más catalizadores. El compuesto epoxídico usado es preferiblemente un glicidil éter de un alcohol alifático polivalente, como butanodiol, propanodiol, etilenglicol, glicerol y poliglicerol y mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente un di- y/o triglicidil éter de glicerol y un poliglicidil éter de poliglicerol. Agentes alcalinos de curado que se pueden usar en la invención son, por ejemplo, aminas heterocíclicas. Particularmente adecuado es el hexahidrato de piperazina. La amina se usa en una cantidad de aproximadamente 1 a 100%, preferiblemente de 5 a 25%, calculado sobre el peso del glicidil o poliglicidil éter. Ejemplos más específicos son mezclas que contienen el di- y/o triglicidil éter de glicerol o el poliglicidil éter de poliglicerol, piperazina, imidazol y etilenglicol. La cantidad de imidazol contenida en dicha mezcla está en el intervalo de 1 a 100%, preferiblemente de 10 a 40%, calculado sobre el peso del di- y/o poliglicidil éter.

De acuerdo con la invención, el cordón se somete a un segundo tratamiento con un compuesto epoxídico después de que el hilo se haya convertido en el cordón. Este tratamiento puede ser igual o diferente que el primer tratamiento con el compuesto epoxídico. Los compuestos epoxídicos que se pueden usar son los mismos usados en el primer tratamiento con el compuesto epoxídico.

ES 2 321 223 T3

Ejemplos de catalizadores adecuados son dicianodiamida, trifluoruro de boro, tetrametiletildiamina, tetrametilbutanodiamina y 2,4,6-(dimetilaminometil)fenol.

5 La última sustancia mencionada, que es la que se usa preferiblemente, está disponible comercialmente bajo los nombres Epilink® 230 y Ankamine® K54. El catalizador se usa en una cantidad de 1 a 100%, preferiblemente de 5 a 25%, calculado sobre el peso del glicidil éter.

En otra realización la invención se refiere al uso de un cordón hecho de un hilo multifilamentoso de aramida por las etapas:

- 10 (a) hilar una solución de una poliamida aromática en un baño de coagulación,
- (b) neutralizar opcionalmente y lavar el hilo multifilamentoso resultante,
- 15 (c) tratar el hilo con un compuesto epoxídico curable, opcionalmente junto con o seguido de tratamiento del hilo con por lo menos un agente alcalino de curado,
- (d) obtener el hilo que tiene un contenido de epóxido libre no mayor que 10 mmol/kg,
- 20 (e) convertir el hilo en un cordón,
- (f) tratar el cordón con un compuesto epoxídico curable, y
- 25 (g) tratar el cordón con un recubrimiento adhesivo al caucho y a materiales similares al caucho y diferente del compuesto epoxídico curable,

para hacer una carcasa de neumático de mejor resistencia a la fatiga.

30 Este uso para mejorar la resistencia a la fatiga no se conoce por la patente de los Estados Unidos 5.080.159 en la que sólo se mencionan las mejores propiedades de adherencia.

El hilo multifilamentoso, tal como se utiliza en la invención, puede tener cualquier densidad lineal y estar compuesto de cualquier número de filamentos sin fin (continuos) usados comúnmente en la práctica actual. Como norma, el hilo tiene una densidad lineal en el intervalo de 10 a 5.000 dtex y está compuesto de 10 a 5.000 filamentos. El hilo, tal como se utiliza en la invención, tiene buenas propiedades mecánicas. La tenacidad es 10 a 35 cN/dtex o más, preferiblemente 15 a 25 cN/dtex. El alargamiento en la rotura es 1 a 10%, preferiblemente 2 a 8%. El módulo inicial es 200 a 1.300 cN/dtex o más, preferiblemente 300 a 900 cN/dtex. El hilo, tal como se utiliza en la invención, tiene un bajo contenido de epóxido libre. Se prefiere que el contenido de epóxido libre sea menor que 2 milimoles de epóxido por kilogramo de hilo. Este bajo contenido de epóxido libre hace posible producir y procesar el hilo sin riesgo para la salud de los operadores de la planta.

El hilo, tal como se utiliza en la invención, tiene un bajo contenido de epóxido libre ya inmediatamente después de haber sido producido. Generalmente el contenido de epóxido libre continúa disminuyendo con el tiempo. El bajo contenido de epóxido libre del hilo, tal como se utiliza en la invención, se obtiene usando procesos especiales como se describirá más adelante.

Una propiedad importante del hilo, tal como se utiliza en la invención, es que un cordón hecho de aquél presenta una mejor absorción de RFL del baño. Para una adherencia apropiada del cordón al caucho se requiere una absorción suficientemente alta de RFL del baño. Esto se puede realizar de acuerdo con la invención aplicando y curando el compuesto epoxídico cuando el hilo está totalmente exento o casi totalmente exento de torsión, que puede ser, por ejemplo, una torsión menor que 10 vueltas por metro. El hilo así tratado puede ser trenzado posteriormente. Si el compuesto epoxídico curable se aplica a un hilo muy trenzado, como se describe en el ejemplo VI de la patente de los Estados Unidos 3.869.429, o a un neumático, como se describe en los ejemplos dados en la patente de los Estados Unidos 4.259.404, entonces el producto obtenido tendrá una absorción menor de RFL del baño. Esto origina mejores propiedades de servicio cuando el producto se usa como material de refuerzo de caucho o de materiales sintéticos, particularmente cuando se requiera una elevada resistencia a la fatiga.

El hilo, tal como se utiliza en la invención, al ser accesible más fácilmente al baño de RFL, se hila con la magnitud del índice de rigidez del hilo, como se explica en el documento EP 107.887.

60 Además del compuesto epoxídico curado, los hilos, tal como se utilizan en la invención, pueden contener uno o más materiales de acabado usuales. Se ha encontrado que cuando el cordón hecho del hilo se usa como material de refuerzo del caucho, se prefiere particularmente que el hilo contenga 0,1-5% en peso de uno o más ésteres de poliglicol y uno o más ácidos grasos. Más preferiblemente, el hilo debe contener 0,3-1,0% en peso de un material de acabado.

El hilo, tal como se utiliza en la invención, puede ser bobinado formando una bobina de hilo cuando está en estado no trenzado o prácticamente no trenzado. Las bobinas de hilo resultantes son particularmente adecuadas para uso

ES 2 321 223 T3

como material de partida en la fabricación de cordones a emplear como elementos de refuerzo de caucho y materiales sintéticos. Opcionalmente, el hilo, tal como se utiliza en la invención, se puede trenzar antes de bobinarlo.

5 El hilo, tal como se utiliza en la invención, también es adecuado para ser transformado en un cordón de refuerzo. Este cordón se puede obtener trenzando uno o más haces de hilo multifilamentoso, haces de los que por lo menos uno consiste total o parcialmente en el hilo multifilamentoso de acuerdo con la invención. En una realización de la invención, el cordón se hace trenzando juntos haces de hilos multifilamentosos, que consisten totalmente en hilos de acuerdo con la invención. En otra realización de la invención, por lo menos uno de los haces del cordón consiste total o parcialmente en un hilo multifilamentoso de poliéster provisto de un recubrimiento adhesivo. En la patente de los Estados Unidos 3.383.242 se describe un hilo de poliéster así pretratado.

15 El hilo, tal como se utiliza en la invención, provisto de un recubrimiento epoxídico curado o el cordón hecho de aquél tiene la ventaja de que, si se desea, puede ser incorporado como material de refuerzo en los cauchos denominados autoadherentes.

20 El hilo, tal como se utiliza en la invención, como tal o transformado en un cordón de acuerdo con la invención o después en un tejido, se puede usar como material de refuerzo de polímeros naturales y sintéticos que tienen un comportamiento similar al caucho y de otros materiales sintéticos, entre ellos plásticos termoplásticos y termoendurecibles.

25 Ejemplos de estos materiales incluyen caucho natural, polibutadieno, poliisopropileno, poli(butadieno-estireno), poli(butadieno-acrilonitrilo), poli(etileno-propileno), poli(isobuteno-isopreno), policloropreno, poliacrilato, poliuretanos, polisulfuros, siliconas, poli(cloruro de vinilo), poliésteres, poliésteres insaturados polimerizados y resinas epoxídicas.

30 Para fabricar el hilo, tal como se utiliza en la invención, se pueden usar diversos métodos. Estos métodos también forman parte de la descripción. Por ejemplo, en una operación totalmente continua y acoplada con el proceso de obtención del hilo de partida, se puede aplicar al hilo no trenzado un compuesto epoxídico curable y opcionalmente uno o más agentes de curado, seguido de secado y/o curado del compuesto epoxídico. En una realización diferente, el tratamiento de un hilo de partida, no trenzado o prácticamente no trenzado, con el compuesto epoxídico curable es una operación continua o discontinua separada, no integrada con el proceso de hilado.

35 En todos los casos, durante el curado la tensión del hilo es preferiblemente mayor que 5 mN/tex. En Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, tercera edición (1978), volumen 3, páginas 213-242, se describe la preparación de poliamidas aromáticas y el hilado de estas. En la patente de los Estados Unidos 4.320.081 se describe un método particularmente adecuado de hilado en húmedo de poli(p-fenilén tereftalamida) para obtener hilos multifilamentosos.

40 Si se acopla a un proceso de hilado en húmedo, la aplicación del compuesto epoxídico curable se puede realizar durante o entre diferentes etapas del proceso, seguido de lavado del hilo. En un procedimiento preferido, el compuesto epoxídico y el agente apropiado de curado se aplican al hilo lavado no secado. Se prefiere usar una mezcla acuosa diluida (más de 90% en peso de agua) del compuesto epoxídico y opcionalmente de uno o más agentes alcalinos de curado. Después el hilo así tratado se seca y se somete opcionalmente a un tratamiento especial de curado, después de lo cual se trata de nuevo con el compuesto epoxídico, seguido de un tratamiento con un recubrimiento adhesivo al caucho y a materiales similares al caucho y diferente del tratamiento con el compuesto epoxídico curable y opcionalmente se bobina. Aplicando el primer compuesto epoxídico al hilo cuando está todavía húmedo y no ha sido secado, se obtiene un hilo con un bajo contenido de epóxido libre después de un tratamiento relativamente corto de secado y/o curado a una temperatura no mayor que 300°C. Se prefiere que el compuesto epoxídico curable consista total o principalmente en di- y/o triglicidil éter de glicerol o en poliglicidil éter de poliglicerol. Después de aplicar la mezcla de compuesto epoxídico y opcionalmente agente de curado, preferiblemente el hilo se seca a una temperatura de 130-250°C y posteriormente se somete a un tratamiento de curado a una temperatura de 150-300°C.

50 Para el secado y curado se usan métodos y equipos convencionales, como cilindros calientes, placas calientes, rodillos calientes, gases calientes, cámaras de vapor de agua, calentadores de rayos infrarrojos, etc. Preferiblemente, ni el tratamiento de secado ni el tratamiento de curado deben durar más de 10 segundos.

55 El proceso totalmente continuo antes descrito, en el que la obtención del hilo se combina con la aplicación del compuesto epoxídico al hilo húmedo, se puede realizar a las velocidades de hilado usadas comúnmente en el hilado de poli(p-fenilén tereftalamida). Generalmente, el hilo pasa por las etapas sucesivas del proceso a una velocidad mayor que 200 m/min, preferiblemente mayor que 300 m/min. El compuesto epoxídico también se puede aplicar al hilo después de secarlo. Esta operación se puede realizar combinada con el proceso de hilado o por separado. Se ha encontrado que también por esta ruta, siempre que se usen las condiciones apropiadas, se obtiene un hilo que, en estado recién producido, tiene un contenido suficientemente bajo de epóxido libre. Se obtiene un bajo contenido de epóxido libre tratando el hilo a temperatura elevada. Sin embargo, por razones económicas y por el posible efecto perjudicial sobre las propiedades del hilo, dicho tratamiento se considera no atractivo. Se ha encontrado que se obtiene un producto con un bajo contenido de epóxido libre aplicando el compuesto epoxídico curable a un hilo de poli(p-fenilén tereftalamida) seco, no trenzado o prácticamente no trenzado, y sometiendo el hilo así tratado a un tratamiento de curado a una temperatura de 180 a 230°C durante un tiempo de 1 a 25 segundos. La cantidad de di- y/o triglicidil éter a aplicar al hilo es 0,01-5% en peso, preferiblemente 0,03-1,0% en peso, calculado sobre el hilo seco.

ES 2 321 223 T3

Cuando se usan agentes de curado, el compuesto epoxídico y el agente de curado se pueden aplicar al hilo en forma de mezcla o por separado, antes o después del tratamiento de secado. Así, se puede aplicar al hilo no secado un compuesto epoxídico (sin agente de curado), que posteriormente se seca, después de lo cual el compuesto epoxídico se cura con un ácido de Lewis, por ejemplo, un éterato de BF_3 , a temperatura ambiente. Para conseguir una mejora
5 adicional de la adherencia del producto, después del tratamiento de curado se puede proporcionar un 0,1 a 5,0% en peso, preferiblemente 0,4 a 1,0% en peso de un agente de acabado. Un agente preferido de acabado es Leomin[®] OR o Afilan[®] PTU.

También se puede aplicar al hilo el agente de acabado en alguna fase del proceso, por ejemplo, inmediatamente
10 antes o después del secado y simultánea o separadamente de la aplicación del compuesto epoxídico. El compuesto epoxídico, agentes de curado, catalizador y agente de acabado se aplican con ayuda de aplicadores conocidos de líquidos. Para este fin, se puede usar un rodillo tangencial cuya superficie en contacto con el hilo se mueve en la misma dirección o en dirección opuesta al hilo. El rodillo tangencial se humedece de la manera usual con el líquido a aplicar, por ejemplo, cuando el rodillo tangencial giratorio está parcialmente sumergido en el líquido. Alternativamente,
15 también se puede realizar el proceso con un aplicador de ranuras.

Se puede proporcionar al hilo, tal como se utiliza en la invención, los adyuvantes usuales, como sustancias tensoactivas, sustancias antiestáticas y otros constituyentes de acabado usados comúnmente. Los procesos de acuerdo con la invención permiten la fabricación rápida, con medios sencillos, de hilos multifilamentosos pretratados hechos
20 de poli(p-fenilén tereftalamida) y que no contienen compuestos epoxídicos libres en una cantidad perjudicial para la salud humana y que originan, sin un tratamiento adicional de sumersión o después de un tratamiento de sumersión de una sola etapa, un material de refuerzo que presenta un comportamiento favorable de adherencia y fatiga.

El contenido de epóxido libre del hilo se determina en principio de la manera siguiente. Se extraen 5-10 g del hilo durante 2 horas con diclorometano en un extractor Soxhlet. Alternativamente, se puede usar un extractor acelerado (por ejemplo, Dionex ASE 200). El extracto se evapora a 5-10 ml en un evaporador rotativo a vacío a temperatura ambiente o en un concentrador de muestras (Techne DB-3D). Después de la extracción con una cantidad particular de diclorometano, se determina el contenido de epóxido de la manera siguiente: Se deja que la solución reaccione durante
25 10 minutos a temperatura ambiente con una solución de ácido 2,4-dinitrobenzenosulfónico en dioxano. Posteriormente, la solución se hace alcalina con hidróxido de tetrabutilamonio y se completa el volumen con diclorometano. El color naranja resultante se mide espectrofotométricamente a 498 nm en un barrido de tiempo.

Como agentes se usan:

- 35 (a) diclorometano,
- (b) ácido 2,4-dinitrobenzenosulfónico (por ejemplo, de Aldrich), 0,5% (peso/volumen) en dioxano,
- 40 (c) hidróxido de tetrabutilamonio (por ejemplo, de Merck), 0,1 mol/l en 2-propanol.

El procedimiento para determinar el contenido de epóxido libre del hilo de la invención es el siguiente:

- 45 (a) Se pesa en un tubo de extracción aproximadamente 5-10 g del hilo con una precisión de 1 mg ("p" gramos),
- (b) Se extrae en un aparato Soxhlet durante 2 horas con diclorometano o en un extractor acelerado durante 5 minutos (tiempo de extracción estática) a 90°C,
- (c) Se evapora el extracto en diclorometano hasta un volumen de 5.010 ml a temperatura ambiente con ayuda de un evaporador rotativo a vacío o un concentrador de muestras,
- 50 (d) Se transfiere cuantitativamente el extracto a un matraz aforado de 50 ml, completando el volumen con diclorometano y homogeneizando la solución,
- 55 (e) Se pipetea 5 ml de la solución a un matraz aforado de 25 ml,
- (f) Se añaden con pipeta 2 ml de solución de ácido 2,4-dinitrobenzeno-sulfónico y se mezcla intensamente. Se espera 10 minutos,
- 60 (g) Se añaden con pipeta 6 ml de solución de hidróxido de tetrabutilamonio, completando el volumen con diclorometano y homogeneizando la solución,
- (h) Se mide la absorbancia durante por lo menos 250 segundos a 498 nm frente a aire como referencia,
- 65 (i) Se anota la absorbancia máxima (E_1),
- (j) Se realiza una determinación en blanco de la misma manera usando una muestra que no contiene epóxido libre (E_0),

ES 2 321 223 T3

(k) Se lee en la curva de calibración construida como se describe a continuación la cantidad de grupos epoxi (“q” moles) que corresponde a ($E_1 - E_0$).

5 La curva de calibración se obtiene de la manera siguiente:

(l) Se prepara una solución estándar del di- y/o triglicidil éter de glicerol o del poliglicidil éter de poliglicerol usando el procedimiento siguiente: En un matraz aforado de 100 ml se disuelven aproximadamente 200 mg de un producto comercial, por ejemplo, GE 100® (de Raschig GmbH) en diclorometano, completando el volumen con diclorometano.
10 Se homogeneiza la solución. Se pipetea 1 ml de esta solución a un matraz aforado de 50 ml, completando el volumen con diclorometano y homogeneizando la solución. La concentración del extracto se calcula mediante determinación del contenido del producto comercial usado (por ejemplo, GE 100®) como se describe más adelante.

(m) Se pipetea 1 ml de la solución estándar de epóxido a un matraz aforado de 25 ml,
15

(n) Se añaden con pipeta 2 ml de solución de ácido 2,4-dinitrobenceno-sulfónico y se mezcla intensamente. Se espera 10 minutos,

(o) Se añaden con pipeta 6 ml de solución de hidróxido de tetrabutilamonio, completando el volumen con diclorometano y homogeneizando la solución,
20

(p) Se mide la absorbancia durante por lo menos 250 segundos a 498 nm frente a aire como referencia,

(q) Se anota la absorbancia máxima,
25

(r) Se repiten estas etapas con 0, 2, 4, 8 y 10 ml de la solución estándar de epóxido,

(s) Se representa gráficamente la concentración de epóxido (en $\mu\text{mol}/25\text{ ml}$) en función de los respectivos valores de la absorbancia.
30

La determinación del contenido de epóxido libre del producto comercial (por ejemplo, GE 100®, de Raschig GmbH) usado para la preparación de la solución estándar se realiza de la manera siguiente:

(t) Se pesan aproximadamente 250 mg del producto comercial (“a” gramos), se disuelven en ácido acético glacial y se completa hasta el volumen hasta 100 ml con ácido acético glacial en un matraz aforado de 100 ml,
35

(u) Se pipetea 25 ml de esta solución a un vaso de 100 ml y se añaden con pipeta 25 ml de bromuro de cetiltrimetilamonio (16 g en 200 ml de ácido acético glacial),
40

(v) Se valora potenciométricamente con ácido perclórico en ácido acético glacial ($0,1\text{ mol/l} = t$) hasta el punto de equivalencia (“ v_1 ” ml),

(w) Se realiza una valoración en blanco con los reactivos químicos usados (“ v_0 ” ml).
45

El producto comercial contiene entonces:

$$4(v_1 - v_0)t/a \text{ milimoles de epóxido/gramo}$$

50

(Para construir la curva de calibración para las determinaciones que se realizaron dentro del alcance del ejemplo de la presente invención, se usó el producto comercial GE 100, de Raschig GmbH, que contenía 6,7 milimoles de epoxi/gramo).
55

El contenido de epóxido libre del hilo es:

$$q/p \text{ milimoles de epóxido/kilogramo de hilo}$$

60

siendo:

$q = \mu\text{mol}/25\text{ ml}$ de epóxido libre en la solución, encontrado en la curva de calibración, y
65

$p =$ gramos de hilo pesados antes de la extracción.

ES 2 321 223 T3

La densidad lineal de una muestra de fibra se determina pesando una muestra de una longitud particular (100 cm bajo una tensión de 0,1 cN/dtex). La densidad de muestras del hilo y del cordón se mide en un tubo de gradiente de densidad a 23°C.

5 La fatiga del disco de los cordones en caucho textil (Dunlop® 5320) debida a compresión y/o extensión se determina de acuerdo con el método de ensayo de fatiga del disco descrito en ASTM D885-62T. Se realizaron dos experimentos con programas de compresión/extensión de -18/+0% y -5/+10%, respectivamente, siendo en ambos casos 860.000 el número de ciclos. Se determinó la resistencia retenida del cordón y se expresó como porcentaje de la resistencia retenida de un cordón formado de hilo estándar (hilo "A"; véase el ejemplo) después de una sumersión en dos baños.

10 Además, se determinó la fatiga por compresión-flexión (CFF). En este ensayo, se curvó sobre un huso (diámetro 25 mm) a una carga de 340 N una tira de caucho (Dunlop® 5320) de 25 mm de ancho que contenía dos capas de cordón. Los espesores de la capa inferior de caucho (situada frente al huso), la capa de caucho entre las capas de cordón y la capa superior de caucho fueron 1, 1 y 2 mm, respectivamente. La capa del cordón superior contenía material de fibras de alto módulo y la capa del cordón inferior contenía 8 cordones a ensayar. Durante la flexión (a 5,2 Hz) la capa del cordón de alto módulo soportó prácticamente toda la carga de tracción. Los cordones a ensayar de la capa inferior experimentaron curvado, compresión (deformación) axial y tensión (presión) lateral de la capa del cordón superior. La disminución de resistencia la causa el curvado y compresión axial en presencia de presión lateral. Después de haberse curvado la tira (2 horas, que significan 37.500 ciclos), los cordones se separaron de la tira mediante cortado y empuje suave. Usando mordazas móviles se determinó la resistencia retenida de 6 de los 8 cordones (descartando los 2 exteriores), en comparación con el cordón de una tira no ensayada. Los resultados se expresan como porcentaje de la resistencia retenida de un cordón hecho de hilo estándar (hilo "A"; véase el ejemplo) después de una sumersión en dos baños.

25 La adherencia de los cordones al caucho (Dunlop® 5320) se determina de acuerdo con el método del ensayo de adherencia descrito en ASTM D4393-94. Los resultados se expresan como porcentaje de la adherencia de un cordón hecho de hilo estándar (hilo "A"; véase el ejemplo) después de una sumersión en dos baños.

30 La invención se describirá en el ejemplo siguiente.

Ejemplo I

35 Se hicieron de la manera siguiente tres hilos (A, B y C) de poli(p-fenilén tereftalamida), cada uno de una densidad lineal de 1.680 dtex y compuesto de 1.000 filamentos.

40 A. Se preparó una masa de hilatura mezclando ácido sulfúrico concentrado (98,8% en peso) con poli(p-fenilén tereftalamida) en polvo que tenía una viscosidad relativa de 5,2. La viscosidad relativa se calculó midiendo en un viscosímetro Ubbelohde el tiempo de flujo de una solución en ácido sulfúrico de 96% en peso a 25°C. Bajo condiciones idénticas se midió también el tiempo de flujo del disolvente. La relación entre los dos tiempos de flujo observados es la viscosidad relativa. La masa de hilatura contenía 19,0% en peso de poli(p-fenilén tereftalamida).

45 La masa de hilatura se desaireó, se calentó a 90°C en una extrusora de un solo tornillo y se alimentó a una hilera a través de un filtro y una bomba de hilado. La hilera tenía 1.000 orificios de hilado de 60 µm de diámetro.

50 La masa de hilatura se extrudió a través de los orificios de la hilera y después pasó sucesivamente a través de una zona de aire de 8 mm de longitud y un baño de coagulación. Este baño era una solución diluida de ácido sulfúrico en agua (aproximadamente 5% en peso) y tenía una temperatura de aproximadamente 10°C. El haz de filamentos así formado se pasó sucesivamente a través de un baño de neutralización que contenía una solución diluida de hidróxido sódico y un baño de lavado en el que los filamentos se lavaron a fondo con agua a aproximadamente 75°C. El exceso de agua adherida se separó con ayuda de un par de rodillos de presión. El haz no secado de filamentos se pasó posteriormente sobre un rodillo tangencial giratorio sumergido parcialmente en una mezcla acuosa de acabado exenta de epoxi. De esta manera, el hilo absorbió 0,4% en peso (referido al hilo, excluida el agua) de esta mezcla de acabado, como se menciona en la tabla II (apartado a). A continuación, se pasó el hilo sobre una serie de cuatro cilindros secadores a una temperatura de 195°C. El hilo estuvo en contacto con la superficie de los cilindros durante 1 segundo. Posteriormente, se pasó el hilo sobre una serie de ocho cilindros de curado (tiempo de contacto 2 segundos) a una temperatura de 205°C. A continuación, se proporcionó al hilo 0,4% en peso (referido al hilo) de Leomin OR® como acabado posterior con ayuda de un aplicador de ranuras y una bomba de alimentación. Posteriormente el hilo se bobinó a una velocidad de 375 m/min.

65 B. Se hizo y lavó un hilo de la misma manera. Posteriormente se pasó el haz no secado de filamentos sobre un rodillo tangencial giratorio sumergido parcialmente en una mezcla acuosa de acabado exenta de epoxi. Pero ahora el hilo absorbió 0,14% en peso (referido al hilo, excluida el agua) de esta mezcla de acabado, como se menciona en la tabla II (apartado a). A continuación se pasó el hilo sobre una serie de cuatro cilindros secadores a una temperatura de 195°C. El hilo estuvo en contacto con la superficie de los cilindros durante 1 segundo. Posteriormente, se pasó el hilo sobre una serie de ocho cilindros de curado (tiempo de contacto 2 segundos) a una temperatura de 205°C. A continuación, se bobinó el hilo a una velocidad de 375 m/min. El hilo seco no trenzado resultante se sometió a

ES 2 321 223 T3

los siguientes tratamientos. El hilo se desenrolló de la bobina, se pasó sucesivamente sobre un rodillo tangencial giratorio, a través de una cámara de vapor de agua (temperatura 250°C; tiempo de residencia 12 segundos) y por un aplicador de líquido y finalmente se bobinó. Con el rodillo tangencial el hilo se recubrió con una mezcla epoxídica de acabado cuya composición se menciona en la tabla II (apartado b), originándose un recubrimiento de 0,6% en peso (referido al hilo, excluida el agua). Con el aplicador de líquidos, se proporcionó al hilo 0,6% en peso (referido al hilo) de LW 245[®] como aceite posterior (LW 245[®] consiste en estearato de 2-etilhexilo y lo suministra Cognis).

C. Se hizo y lavó un hilo de la misma manera. Pero ahora se pasó el haz no secado de filamentos a través de un primer aplicador de ranuras alimentando con una bomba una mezcla epoxídica de acabado. De esta manera el hilo absorbió 0,4% en peso (referido al hilo, excluida el agua) de esta mezcla de acabado, como se menciona en la tabla II (apartado c). A continuación se pasó el hilo sobre una serie de cuatro cilindros secadores a una temperatura de 195°C. El hilo estuvo en contacto con la superficie de los cilindros durante 1 segundo. Posteriormente, se pasó el hilo sobre una serie de ocho cilindros de curado (tiempo de contacto 2 segundos) a una temperatura de 205°C. A continuación, se proporcionó al hilo 0,5% en peso (referido al hilo) de LW 245[®] como acabado posterior con ayuda de un aplicador de ranuras y una bomba de alimentación. Posteriormente se bobinó el hilo a una velocidad de 375 m/min.

Los hilos A, B y C se procesaron trenzando dos haces de filamentos de cada uno de estos hilos a 330 vueltas/m y combinando los haces resultantes en un cordón que tenía una torsión igual pero en dirección opuesta a la del haz. Así, se obtuvieron cordones de los hilos A, B y C con la construcción de 1.680 x 2 dtex (330/330).

Los cordones se trataron en un proceso de sumersión de dos baños y en un proceso de sumersión de un solo baño.

El proceso de sumersión en dos baños es el siguiente. El cordón a tratar se alimentó a un primer baño lleno de una solución acuosa que comprendía un compuesto epoxídico. Después de salir del primer baño de sumersión, se pasó el cordón a través de dos hornos manteniendo una tensión de 9 N. En el primer horno, el cordón se calentó a 150°C durante 120 segundos. En el segundo horno el cordón se calentó a 240°C durante 90 segundos. La composición de la solución epoxídica acuosa es la siguiente (cantidades en porcentaje en peso):

Agua desmineralizada	97,82
Piperazina (anhidra)	0,05
Diocilsulfosuccinato sódico (75%)	0,13
Di/triglicidil éter de glicerol (GE 100 [®] , de Raschig)	2,00

Posteriormente, se alimentó el cordón a la cubeta de un segundo baño llena con una solución acuosa que contenía una mezcla de resorcinol-formaldehído-látex (RFL). Después de salir del segundo baño, se pasó el cordón bajo una tensión de 9 N a través de un tercer horno en el que se calentó a 235°C durante 90 segundos y finalmente se bobinó formando una bobina.

La composición de la solución acuosa de RFL que contenía 25% en peso de materia sólida es la siguiente (cantidades en porcentajes en peso):

Agua desmineralizada	38,59
Hidróxido amónico (25%)	1,29
Resina RF precondensada (50%) (Penacolite R50; de Indspec Chem. Corp.)	6,94
Látex de vinilpiridina (40%) (Pilocord VP 106; de Goodyear Chem.)	50,87
Formaldehído (37%)	2,31

El procedimiento de un proceso de sumersión de un solo baño es el siguiente:

El cordón a tratar se alimentó a un primer baño lleno de una solución acuosa que comprendía resorcinol-formaldehído-látex (RFL). Después de salir del baño, se pasó el cordón bajo una tensión de 9 N a través de dos hornos.

ES 2 321 223 T3

En el primer horno el cordón se calentó a 150°C durante 120 segundos. En el segundo horno el cordón se calentó a 230°C durante 90 segundos. Posteriormente, el cordón tratado se bobinó formando una bobina. La composición de la solución acuosa de RFL que contenía 20% en peso de materia sólida es la siguiente (cantidades en porcentajes en peso):

Agua desmineralizada	50,86
Hidróxido amónico (25%)	1,03
Resina RF precondensada (50%)	5,56
Látex de vinilpiridina	40,70
Formaldehído (37%)	1,85

Las propiedades de los cordones hechos con los hilos A, B y C, después de este procedimiento de sumersión en dos baños, se resumen en la tabla I.

TABLA I

	Hilo		
	A	B	C
Composición de la mezcla de acabado	a	a / b	c
Cantidad de esta mezcla en el cordón (% en peso, después de secar)	0,4	0,14 / 0,6	0,4
Cordón hecho del hilo, después de la sumersión en dos baños (sumersión en un compuesto epoxídico + sumersión en RFL)			
Fatiga GB con respecto a A (%)	100	118	135
Fatiga AF con respecto a A (%)	100	116	127
Adherencia SPAF con respecto a A (%)	100	95	100
Cordón hecho del hilo, después de la sumersión en un solo baño (baño de RFL)			
Fatiga GB con respecto a A (%)	100*	99	102
Fatiga AF con respecto a A (%)	100*	102	105
Adherencia SPAF con respecto a A (%)	100*	91	90

a = acabado; b = compuesto epoxídico; c = compuesto epoxídico (véase la tabla II)

A = hilo estándar; B = hilo de acuerdo con EP 107.887 (fuera de línea); C = hilo de acuerdo con EP 107.887 (en línea)

* El hilo estándar se sometió a una sumersión en dos baños

ES 2 321 223 T3

En la tabla II se dan las composiciones a, b y c de las mezclas aplicadas en porcentajes en peso:

TABLA II

	Composición		
	a	b	c
Poliglicidil éter de poliglicerol (Denacol [®] EX 521; suministrado por Nagase)			1,5
Di/triglicidil éter de glicerol (GE 100 [®] ; suministrado por Raschig)		1,17	
Piperazina hexahidrato		0,13	
Ankamine [®] K 54*		0,13	
Afilan PTU [®] **			4,5
Leomin OR [®] ***	2,5	1,3	
Agua desmineralizada	97,5	97,27	94

* Ankamine[®] K 54 es un catalizador suministrado por Air Products y consiste en 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol técnicamente puro

** Afilan PTU[®] es un material de acabado comercializado por Clariant y que comprende un oxalquilato de un ácido graso con extremo rematado

*** Leomin OR[®] es un material de acabado comercializado por Clariant y que comprende ésteres de poliglicol y un ácido graso

La tabla I muestra que los hilos B y C después de una sumersión en un solo baño tienen propiedades de resistencia a la fatiga similares a las del hilo estándar y una resistencia a la fatiga 16-18% mayor después de una sumersión en dos baños. El hilo en línea C mostró una resistencia a la fatiga 27 a 35% mayor que el hilo estándar. Las propiedades adhesivas de los hilos B y C no quedaron influenciadas negativamente.

ES 2 321 223 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Un cordón de aramida con elevada resistencia a la fatiga, hecho de un hilo multifilamentoso de aramida y obtenido por las etapas que comprenden:

- 10 a) hilar una solución de una poliamida aromática en un baño de coagulación,
- b) neutralizar opcionalmente y lavar el hilo multifilamentoso resultante,
- 15 c) tratar en línea el hilo con un compuesto epoxídico curable, opcionalmente junto con o seguido de tratamiento del hilo con por lo menos un agente alcalino de curado,
- d) obtener el hilo que tiene un contenido de epóxido libre no mayor que 10 mmol/kg,
- e) convertir el hilo en un cordón, en donde el cordón se obtiene trenzando juntos haces del hilo, todos los cuales consisten por completo en el hilo de la etapa d);
- 20 f) tratar el cordón con un compuesto epoxídico curable, seguido de
- g) tratar el cordón con un recubrimiento adhesivo al caucho y a materiales similares al caucho y diferente del compuesto epoxídico curable.

25 2. El cordón de aramida de la reivindicación 1, en el que el compuesto epoxídico curable comprende di- y/o triglicidil éter de glicerol o el poliglicidil éter de poliglicerol.

3. El cordón de aramida de la reivindicación 1 ó 2, en el que el recubrimiento adhesivo al caucho y a materiales similares al caucho y diferente del compuesto epoxídico curable es un recubrimiento de resorcinol-formaldehído-látex (RFL).

30 4. Un objeto reforzado con fibras, que comprende el cordón de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

5. El objeto reforzado con fibras de la reivindicación 4, en donde el objeto es un neumático.

35

40

45

50

55

60

65