

198724



198724

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento de unión de la goma al metal" - - -

a favor de: PIRELLI SOCIETÀ PER AZIONI, de nacionalidad italiana, domiciliada en: 94, Viale Abruzzi, MILANO (Italia).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente memoria descriptiva se refiere a una patente de invención cuyo objeto está constituido por un nuevo procedimiento de unión de la goma natural y de la goma sintética a los metales.

5 La unión de la goma a los metales ha sido muy estudiada en el pasado y ha dado origen a numerosas aplicaciones. Recordamos entre éstas las llantas macizas y semineumáticas para ruedas de vehículos, los diversos tipos de amortiguadores y de antivibrantes, los cercos neumáticos y las correas de transmisión con elementos metálicos de refuerzo,
10 los tubos armados con torzal o hilos metálicos y los reves-



timientos de tanques, molinos, cilindros y otros objetos.

Estas aplicaciones requieren generalmente que la goma forme un cuerpo único con el metal y que la unión quede inalterada en las condiciones de empleo. Mientras que para algunas aplicaciones basta que la unión se mantenga a la temperatura ordinaria, para otras es menester que ésta resista una temperatura más o menos elevada; y mientras que en algunos casos las sollicitaciones son de pequeña importancia, en otros actúan acciones mecánicas intensas que tienden a separar la goma de las partes metálicas. Las fuerzas actuantes pueden ser constantes o variables periódicamente o irregularmente con el tiempo, y una de las mayores misiones de la goma, en casi todas las estructuras compuestas de goma y de metal, es la de absorber vibraciones y de amortiguar sacudidas y golpes.

Los procedimientos de unión hasta ahora conocidos responden en distintas medidas a tales requisitos, y a los necesarios caracteres de sencillez y economía.

Se pueden citar, entre los más conocidos, los procedimientos basados en el empleo de ebonitas, gomas ciclizadas, derivados clorurados de la goma, resina sintética, di- y poli-isocianatos y especiales polímeros.

Bajo muchos aspectos, los mejores resultados hoy día son todavía los que se obtienen por un procedimiento bien conocido y extensamente empleado, que consiste en revestir el metal con un depósito galvánico de latón de composición adecuada, al cual la mezcla de goma se une directamente por vulcanización.



El procedimiento basado en el latonado no está exento de inconvenientes, porque requiere el empleo de productos químicos fuertemente venenosos, y de instalaciones completas y costosas. La composición del depósito debe ser cuidadosamente controlada y pueden resultar muchos desechos de elaboración. El inconveniente mayor es el de que la composición de la mezcla de goma está sujeta a notables limitaciones. La resistencia de la unión a los golpes es por otra parte relativamente baja.

Se ha encontrado ahora un procedimiento que permite realizar la unión al hierro y a los otros metales industriales, de mezclas vulcanizables de goma natural y de las principales gomas sintéticas, sin limitaciones particulares en la composición de la mezcla. Dicha unión es muy resistente al calor, a las acciones estáticas, a las sollicitaciones repetidas y a los golpes, y puede efectuarse de manera segura, sencilla y económica sin recurrir al empleo de productos irritantes o particularmente venenosos o de difícil preparación.

El procedimiento normalmente comprende las siguientes operaciones:

La aplicación sobre el metal bien pulido (este es, exento de incrustaciones y de pátinas de óxido, o de cualquier otro material) de una delgada capa de una solución que denominaremos "capa de adherencia", que no contiene goma, sino solamente sustancias de peso molecular relativamente pequeñas, y entre ellas por lo menos una que tenga afinidad para los metales, y sucesiva desecación de la solución por



evaporación del disolvente;

2ª aplicación, sobre la solución precedente, de una capa muy delgada de una solución, que denominaremos "solución adhesiva", de goma natural o de goma sintética, o de sus mezclas (la misma o las mismas contenidas en las mezclas que se han de fijar, u otras distintas, para que se sueldan juntas en la vulcanización) que contengan por lo menos una substancia nitrogenada capaz de reaccionar con la substancia o con las substancias dotadas de afinidad para los metales y eventualmente también con otros componentes de las dos soluciones, para formar una resina insoluble, infusible y adherente al metal, y sucesiva desecación de la disolución por evaporación del disolvente;

3ª tratamiento térmico, en presencia de aire o de otra mezcla gaseosa que contenga oxígeno, de las partes metálicas embadurnadas sucesivamente con las dos soluciones, a fin de provocar la resinificación de algunos de los ingredientes de las dos soluciones en contacto con el metal, y eventual enfriamiento en el aire de las piezas tratadas;

4ª aplicación, por el procedimiento de moldeado por presión, por inyección, o por otro procedimiento apropiado, de la mezcla de goma vulcanizable en caliente, para unirla a las partes metálicas recubiertas y tratadas térmicamente como se dijo;

5ª tratamiento térmico de vulcanización bajo presión del conjunto formado por las partes metálicas recubiertas y tratadas térmicamente como se ha dicho y la mezcla de goma.

Las operaciones 4ª y 5ª, que se efectúan normalmente



una a continuación de la otra y con los mismos aparatos, son comunes a todos los posibles procedimientos de unión.

5 Durante el primer tratamiento térmico algunos de los componentes de las dos soluciones emigran y reaccionan entre sí formando una capa resinosa, relativamente flexible y no termoplástica, adherente al metal y fijada a la película de goma formada por la solución adhesiva que queda de este modo unida al metal. Como que la solución adhesiva no contiene los ingredientes necesarios para la vulcanización, 10 o solamente los contiene en parte, la película de goma que queda fijada al metal por efecto de este primer tratamiento térmico queda sin vulcanizar y adhesiva. Aplicando sobre esta película la mezcla de goma vulcanizable que se ha de unir, ésta se suelda en bruto. Durante el sucesivo tratamiento térmico de vulcanización bajo presión, de la masa 15 de la mezcla emigran a la película los ingredientes necesarios para la vulcanización, ausentes en ella por lo menos en parte, y se produce la vulcanización de la película y de la masa de la mezcla adherida que llega a formar un todo único. De este modo se obtiene, como se ha dicho, una 20 óptima unión de la goma al metal.

Las partes metálicas sobre las que se debe realizar la unión de la mezcla de goma han de prepararse, antes de la aplicación de las dos soluciones, por los sistemas en 25 uso en la mayor parte de los procedimientos ya conocidos. Óptimos resultados se obtienen, por ejemplo con el tratamiento con chorro de arena o con los tratamientos en baño ácido.

Los ingredientes de la capa de adherencia que, por su



afinidad con los metales y por su capacidad de resinificación con los otros componentes de las dos soluciones, aseguran la unión, según la invención, pueden pertenecer a diversas clases de productos químicos orgánicos.

5 Resultados particularmente buenos se obtienen con los fenoles o los tiofenoles que contienen en su mezcla más de un sustituyente y por lo menos dos átomos de hidrógeno débiles, siendo los sustituyentes oxígeno, azufre, halógenos, nitrógeno, ya soles o asociadas entre sí, y eventualmente
10 con el hidrógeno o el carbono. Por otra parte, hay grupos oxhidrilo fenólico -OH y sulfidrilo tiofenólico -SH que separada o conjuntamente figuran en los compuestos de este modo definidos, y los sustituyentes pueden ser, por ejemplo, átomos de cloro, átomos de bromo y grupos: sulfuro
15 -S-, bisulfuro -S-S-, pelisulfuro -S_n-, sulfoxido -SO-, sulfone -SO₂-, halogenuro de sulfonio -S-A (en el cual A representa un átomo de halógeno), hidrácido de sulfonio -S-OH, óxido -O-, amínico primario -NH₂-, amínico secundario)NHR (en el cual R es un radical arílico), nitro
20 -NO₂-, sulfocianógeno -SCN. Los átomos de hidrógeno débiles, a los efectos de la resinificación con los otros componentes de las dos soluciones, son los situados en los grupos sulfidráulicos y en los grupos oxhidráulicos en los que la transposición sucede en el núcleo, o en los núcleos aromáticos, en las posiciones orto y para libres, a los cuales
25 en definitiva corresponde el número de los átomos de hidrógeno débiles.

Además de los grupos de hidrógeno activos anteriormente

198724



- 7 -

indicados, tales productos pueden contener otros, no eficaces al objeto de la presente invención, como por ejemplo radicales alquídicos, cicloalquídicos, arílicos y aralquídicos.

5 Ejemplos de productos dotados de particular afinidad para los metales y susceptibles de resinificarse con los otros componentes de las dos soluciones que se indicarán, adecuados para los fines de la presente invención son:

10 la resorcina, la 2-metilresorcina, la pirocatequina, el pirogalolol, la fluoroglucina, la ditiioresorcina, la mercaptioresorcina, las mercaptohidroquinonas, el p-bromofenol, la 4-cloreresorcina, la 2,5 dibromhidroquinona, el p-nitrofenol, los productos éteres de anhidrificaciones de la resorcina, los sulfuros de resorcina, los bisulfuros de

15 resorcina, los polisulfuros de resorcina, los diresorcinsulfuros, el p,p'-dihidroxi-difenilsulfuro, los cloruros de resorcinsulfonio, los hidróxidos de resorcinsulfonio, el p-aminofenol, la p-hidroxi-difenilamina y los análogos derivados de la naftalina en estado de pureza y en mezcla entre sí, o eventualmente bajo forma de productos

20 técnicos o de productos brutos de reacción, depurados si es necesario. Merecen particular mención los productos brutos de reacción de la resorcina y de los otros fenoles con el azufre, con los cloruros de azufre y con el cloruro de tionilo.

25

De la capa de adherencia pueden formar parte, en general, junto con los anteriormente indicados, productos fenólicos dotados de menor afinidad para los metales, y que por



si solos no se resinifican con los otros componentes de las soluciones adhesivas, o se resinifican muy lentamente, pero que se resinifican regularmente con éstos en el caso de ser mezclados con los compuestos fenólicos ya citados a dosis no muy elevadas que no superan en la relación de 1:1 en peso. Estos productos fenólicos, que se denominarán semiactivos, para distinguirlos de los precedentes que se denominarán activos, son los que contienen en su mezcla un solo oxhidrilo fenólico no asociado con otros grupos substitutivos activos, y poseen no obstante dos o tres átomos de hidrógeno débiles, como por ejemplo el fenol y el parametaresol (mezcla comercial de los cresoles para y meta).

Otros compuestos fenólicos pueden añadirse en función de antioxidantes de la capa de adherencia en el acto de la aplicación, es decir antes del tratamiento térmico, cuando dicha capa contenga compuestos susceptibles de oxidarse con el aire, aunque también en este caso el añadir antioxidante no sea generalmente indispensable. Con tal fin, se pueden emplear compuestos fenólicos activos y semiactivos y también de tipo distinto, como por ejemplo, la hidroquinona, el betanaftol, el éter monobencílico de la hidroquinona y el 2,6 terz.butil-4-metilfenol.

De la capa de adherencia forman parte regularmente aunque no sean indispensables para la unión, pero generalmente mejorándola, substancias nitrogenadas susceptibles de resinificarse con los productos a este fin indicados, pertenecientes a la serie de los productos de condensación del



amoniaco y de la amina primaria con el aldehido alifático, aromático y eterocíclico. Estos productos básicos tienen también la misión de llevar a la neutralidad el pH de la capa de adherencia, que pueda ser fuertemente separado en el campo ácido de algunos de los productos fenólicos y tiofenólicos antes citados, evitando de este modo el peligro de corrosión del metal en el acto de la aplicación. Ejemplos de tales productos de condensación son: la exametilentetramina, el amonaldehido, la furfuramina, la metilenetilamina trimera y la benzoletilamina.

Para preparar la capa de adherencia se emplea un disolvente común de los diversos componentes o una mezcla de disolventes, o se disuelven los componentes en diversos disolventes y se mezclan las soluciones. Según las respectivas solubilidades, los disolventes pueden ser: alcoholes, como el metilo, el etílico u otro; cetonas, como la acetona o la metiletilacetona; un disolvente halogenado, como el cloruro de metileno o el cloroformo; etc. y también el agua, que ha de emplearse no obstante en pequeña cantidad.

Por comodidad, es decir para valorar con más facilidad la uniformidad y el espesor de la capa de adherencia durante la aplicación, puede dicha capa colorearse mediante la incorporación de colorantes minerales, lacas colorantes o pigmentos orgánicos, y preferiblemente añadiéndole sustancias colorantes, solubles en la mezcla disolventes, como el violeta metilo, el verde etilo y otros.

La proporción en peso entre los componentes nitrogena-



- 10 -

dos y los componentes fenólicos o mercaptianos activos o semioactivos puede variar dentro de límites muy extensos de 1:10, y también menores de 1:1; de éstos son preferibles los comprendidos entre 1:5 y 1:2. Los compuestos fenólicos que se emplean como antioxidantes no están generalmente en dosis superiores al 5 por 100 de peso total de los citados componentes; los pigmentos no superan normalmente la cantidad del 5 por 100; y los colorantes la cantidad del 1 por 100 en peso sobre el total de las sustancias disueltas.

La aplicación de la capa de adherencia puede hacerse por medio de pincel, de chorro o de inmersión, o mediante cepillos, rodillos, cilindros u otro medio cualquiera apto para formar sobre el metal una capa delgada continua y de espesor uniforme.

El residuo seco total de la capa de adherencia puede variar, según su composición, del 15 al 20 por 100 o poco más, cuando es aplicado con pincel, del 6 al 10 por 100 aproximadamente cuando es aplicado a chorro.

La aplicación de las sucesivas soluciones de goma puede hacerse tan pronto como se han evaporado los disolventes de la primera capa.

Los ingredientes característicos de la segunda solución, o solución adhesiva propiamente dicha, continente de una o más gomas, o sea los ingredientes que resificándose con los componentes característicos de la capa de adherencia aseguran la unión al metal y entre las dos capas, deben evidentemente elegirse a base de la composición de la primera

198724

= 5



- 11 -

capa. Con una capa de adherencia formada como anteriormente se ha indicado se prestan particularmente a los fines de la invención las soluciones adhesivas que contienen aldi-
5 minas nitrosustituídas que tengan en su molécula dos o más grupos nitrometánicos $-N=CH-$, correspondientes a la fórmula general $R (-N=CH-R')$ _n, en la cual n es un número entero igual o superior a 2, R es un radical orgánico de valencia n, y R' representa un átomo de hidrógeno o un radical monovalente. Los n grupos R' pueden ser iguales o distintos,
10 ya solos o mezclados entre sí, o también con aldiminas nitrosustituídas que tengan en su mezcla un solo grupo nitrometánico, y eventualmente con productos fenólicos y tiofenólicos, que contengan en su mezcla por lo menos dos átomos de hidrógeno débiles pertenecientes al uno o al otro de
15 los grupos de los fenoles y tiofenoles activos y semiactivos definidos al tratar de la capa de adherencia.

Las aldiminas nitrosustituídas correspondientes a la fórmula general que citamos constituyen bases de Schiff dobles y múltiples, que se denominarán respectivamente
20 dialdimina y polialdimina y genéricamente aldiminas, distinguiendo con el nombre de monoaldiminas las bases de Schiff sencillas en las que estén unidos, en un único grupo nitrometánico, solo radicales monovalentes.

R y R', cuando R' no sea un átomo de hidrógeno, pueden ser radicales alquídicos, cicloalquídicos, arílicos
25 (de uno o más núcleos, simples o condensados) aralquídicos y otros que contengan también átomos de elementos de la familia del oxígeno o átomos de halógenos sustituidos.



- 12 -

Por lo menos uno de los R' está no obstante formado, con preferencia, por un radical olefínico de pequeño número de átomos de carbono, por un furilo o por otro radical que contenga un núcleo furánico; y los R son con preferencia radicales bivalentes constituidos por cadenas polimetílicas de al menos cuatro términos, a los que se pueden intercalar también átomos de oxígeno o de azufre.

Las di- y polialdaminas se pueden obtener fácilmente por condensación, con eliminación de agua de la diamina y poliamina primaria con los aldehidos, y precisamente con el que contenga en su molécula un solo grupo aldehídico en la relación de una molécula de aldehído para cada grupo amínico primario. Para preparar la aldimina mixta, esto es que contengan grupos R' distintos entre sí, basta hacer reaccionar dos o más aldehidos distintos con la diamina o poliamina.

En la preparación de las di- y poli-aldimina se pueden emplear por ejemplo como componentes amínicos: la tetrametilendiamina, la exametilendiamina, el éter di-beta-aminoetílico, el sulfuro de beta-aminoetilo, la p-fenilendiamina, la m-toluilendiamina, el 1-cloro-2, 4-diaminobenzol, la bencidina, el p,p'diaminodifenilmetano, la naftilendiamina, el 1,3,5-triaminobenzol y el p,p'p'-triaminotrifetilmetano; y en la preparación de la monoaldimina, la 2-etillexilamina y la anilina. Como componentes aldehídicos se pueden emplear por ejemplo el formaldehído, el aldehído acético, la acroleína, el aldehído crotonico, el aldehído benzoico, el furfurool y la furilacroleína.

198724

E5



- 13 -

Entre las aldíminas que se pueden emplear para los fines de la invención se citan por ejemplo: la metil-furfurilidén-exametilendiamina, la di-furfurilido-exametilendiamina, el sulfuro de furfurili-beta-aminoetilo, la dimetilo-p-fenilendiamina, la di-allylido-p-fenilendiamina, la di-furfurildén-p-fenilendiamina y el tri-furfurildén-p, o 'p' triamino trifenilmetano.

Como se sabe, las bases de Schiff son susceptibles de polimerizarse en el acto mismo de la preparación, formando prevalentemente los respectivos dímeros y trímeros. Estas bases polímeros también pueden emplearse para los fines de la invención, pero es preferible usar las aldíminas monoméricas por ser más reactivas.

La dosis de aldimina o aldíminas que se deben incorporar a la solución adhesiva puede variar dentro de límites muy amplios, del 8 al 100 por 100 en peso, sobre la goma, y con preferencia del 30 al 1'80 por 100 en conjunto. La dosis total de los componentes fenólicos y tiofénicos, a la vez presentes, no es generalmente superior al 20 por 100 en peso respecto al de la goma y no supera normalmente el 12 por 100.

Además de las aldíminas y los eventuales productos fenólicos y tiofenólicos necesarios para la unión, que se indicarán con el nombre de ingredientes adhesivos, la solución adhesiva puede, y tal vez debe, contener algunos de los ingredientes usuales para la goma que evidentemente deben adaptarse a la índole de la goma o de las gomas presentes en la disolución.



En el caso de la goma natural y de la goma sintética formada por polímeros o copolímeros, del butadieno y de sus homólogos, la solución puede contener óxido de zinc y acelerantes, y normalmente no debe contener azufre ni otros vulcanizantes; aunque, usando algunas de las aldiminas citadas pueden incorporarse cantidades notables de azufre a la solución adhesiva, sin comprometer la unión. En el caso específico de la goma sintética citada, es prácticamente necesaria a su vez la presencia en las soluciones adhesivas de una dosis de negro, o de otra carga reforzante, eventualmente de una mezola de cargos, para dar a la película así formada la necesaria propiedad mecánica.

La presencia en las soluciones adhesivas de antioxidantes, en especial de la clase de la amina aromática secundaria (como, por ejemplo, la fenil-beta-naftilamina, la N,N'-difenil-p-fenilendiamina y la p,p'-dimetoxi-difenilamina), en dosis hasta el 3 por 100 en peso respecto al de la goma, es oportuna si el tratamiento térmico de resinificación posee una larga permanencia de temperatura elevada, puesto que sirve para evitar que la goma se oxide demasiado intensamente. Ejecutando la resinificación de los ingredientes adhesivos a temperatura más baja, la adición de los antioxidantes a las soluciones adhesivas no es necesario.

En las soluciones adhesivas a base de goma sintética que ya contienen antioxidantes pero que por efecto de un tratamiento al aire a temperatura elevada tienden a endurecerse y resinificarse, perdiendo la necesaria plasticidad y



adhesividad, es frecuentemente oportuno incorporar un agente peptizante, como el beta-naftilmercaptano, el xililmercaptano, el tricolorotiofenol y el O,O'-dibenzamidadifenildisulfuro, en cantidades hasta el 1 por 100 en peso respecto al de la goma, o poco más.

La goma puede ser substituida total o parcialmente en la solución adhesiva por regenerados de restos de goma vulcanizada.

Las soluciones adhesivas necesarias para la unión de la mezcla de goma sintética formada por polímeros o copolímeros de los clorobutandienes, que vulcanizan con el óxido de zinc, han de componerse con la misma goma sintética y con los corrientes ingredientes adhesivos, y no deben naturalmente contener óxido de zinc. Se les puede incorporar, pero no es necesario, el óxido de magnesio que en esta clase de goma actúa de acelerante.

Las soluciones adhesivas pueden formarse incorporando los ingredientes adhesivos, y los otros eventualmente necesarios, a la goma o gomas en los corrientes mezcladores y disolviendo la mezcla así obtenida en un disolvente o en una mezcla de disolventes de la goma o gomas. También se puede añadir a la goma, o a una parte de ésta, una parte de los ingredientes, por ejemplo los ingredientes minerales, y disolver luego juntos o separadamente la mezcla así obtenida, las gomas eventualmente todavía necesarias preelaboradas en el mezclador, si es necesario, y los ingredientes no incorporados a la mezcla, en el mismo disolvente o en distintos disolventes, mezclando luego las so-

198724

5 JUN



- 16 -

luciones.

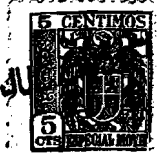
Como disolventes de la goma se podrán emplear, en muchos casos, las distintas clases de bencina corriente en la industria, pero se preferirán los hidrocarburos aromáticos, especialmente los más volátiles (benzol, toluol, xilol) y el cloroformo que disuelve generalmente hasta las aldiminas. Para las gomas sintéticas se puede recurrir, si es necesario, también a disolventes especiales como la metiltilacetona y el acetato de butilo, o una mezcla de disolventes. Para la eventual adición de los productos fenólicos y tiofenólicos, se puede emplear la acetona en cantidad tal que no provoque la separación de la goma o de las gomas, cuya presencia es generalmente suficiente para mantener en dispersión todos los ingredientes. Es necesario evitar a su vez, si es posible, el empleo de los alcoholes.

Los disolventes o mezcla de disolventes anteriormente indicados presentan la ventaja de no disolver en medida sensible la mayoría de los componentes de la primera capa, evitando de este modo el peligro de removerlos durante la aplicación de la solución adhesiva.

La solución adhesiva puede aplicarse por uno cualquiera de los procedimientos indicados para formar la capa de adherencia. Su residuo seco total puede variar, con arreglo a la composición, del 6 al 17 por 100 para la aplicación por pincel, y del 3 al 5 por 100, o poco más, para la aplicación a chorro.

Los pesos de substancia seca depositada por unidad de superficie con la capa de adherencia y con la solución ad-

198724



- 17 -

hesiva en una misma aplicación pueden variar dentro de límites bastantes amplios, pero no son completamente independientes; en cierto modo han de ser proporcionales. Su relación puede variar con las composiciones de las dos soluciones, y para las composiciones más o menos comunes ésta debe estar comprendida entre 1:3 y 1:7.

El tratamiento térmico de las piezas metálicas preparadas con las soluciones puede hacerse tan pronto como se han evaporado los disolventes de la solución adhesiva; 10 media hora aproximadamente después de la aplicación de la solución, o también en más breve tiempo, especialmente si el espesor de la solución es muy pequeño, o eventualmente también al cabo de algunas horas.

El tratamiento térmico puede efectuarse bajo presión, 15 pero se ejecuta con mayor sencillez a la presión ordinaria en una estufa precalentada a la temperatura establecida, que contiene aire o aire enriquecida en oxígeno, aire ozonizado o una mezcla de gas que contenga no mucho menos del 20 por 100 volúmenes de oxígeno con tal de que los otros 20 componentes no tengan alguna acción química sobre el metal, ni sobre los componentes de las dos soluciones adhesivas. El tratamiento podrá efectuarse también a presión reducida, pero ello no presenta prácticamente utilidad alguna. El aire u otro gas contenido en la estufa debe tener una 25 humedad relativa, medida a temperatura ambiente no superior al 80 por 100, y con preferencia alrededor del 50 por 100.

La temperatura y la duración del tratamiento varían



con la composición de las dos soluciones. Para una composición dada la duración depende de la temperatura, en el sentido de que se puede obtener el mismo resultado con un tratamiento corto a una temperatura elevada, o con un
5 tratamiento de mayor duración a una temperatura menor. Para una temperatura dada, la duración puede variar no obstante dentro de límites bastante amplios. La amplitud del espacio dentro del cual puede variar la duración del tratamiento a una cierta temperatura, es tanto mayor cuanto
10 menor es la temperatura.

Para las soluciones compuestas con los ingredientes adhesivos anteriormente citados la temperatura puede variar de 100 grados centígrados, y también menos, a 170
15 grados centígrados, y también más; y a 140 grados centígrados puede bastar, en la mayoría de las soluciones adhesivas, un tratamiento de la duración de dos horas. Establecido el horario de resinificación para una temperatura dada, se puede calcular la duración ocasionada para una temperatura distinta, doblándola o reduciéndola a mitad
20 para cada diferencia de temperatura de 8 grados centígrados aproximadamente en menos o en más.

El aire y la otra mezcla de gas continente de oxígeno debe mantenerse con preferencia bajo agitación en el interior de la estufa durante el tratamiento térmico, para
25 facilitar la subida de temperatura de las piezas metálicas solucionadas y para obtener una mayor uniformidad de la temperatura en el interior de la estufa.

El tratamiento térmico de vulcanización del conjunto



formado por las piezas metálicas preparadas como se ha dicho y de la mezcla de goma vulcanizable en caliente que se ha de unir, ya en contacto con las partes metálicas solucionadas y tratadas térmicamente, ha de hacerse con un horario tal que asegure una buena vulcanización del cuerpo de la mezcla. La vulcanización de la película de goma formada por la solución adhesiva ocurre en realidad totalmente o en gran parte a costa de los ingredientes que emigran del cuerpo de la mezcla, y por consiguiente en las mismas condiciones, puesto que el espesor de la película es tan pequeño que el tiempo necesario para tal emigración es prácticamente despreciable. Bastan de sobras tiempos de vulcanización de 20 minutos a 143 grados centígrados, o de 1 hora a 127 grados centígrados, o también tiempos menores a temperatura más elevada.

Como se ha indicado, una de las mayores ventajas del procedimiento respecto al latonado y a otros procedimientos de unión ya conocidos es que no existe prácticamente casi ninguna limitación en la composición de la mezcla de goma vulcanizable de unión. Esta puede contener cualquier acelerante de la vulcanización y cualquier activante de los mismos acelerantes, por ejemplo el ácido esteárico, también en cantidades elevadas (3 por 100 del peso de la goma y más) cantidades también elevadas de plastificantes y de antioxidantes de cualquier naturaleza y regenerados de cualquier modo. La unión de la mezcla de goma natural y de goma sintética a base de polímeros y copolímeros del butadieno y sus homólogos es igualmente buena para las



mezclas que contienen azufre, continentes no obstante de otros vulcanizadores sulfurados, como por ejemplo el bisulfuro de tetrametilthiouramo, en cantidades adecuadas.

La unión es igualmente buena para mezclas de goma que asuman por vulcanización durezas muy diversas de 32 a 75 Shore A y más. Con mezclas más blandas, que sufren bajo la carga deformaciones mucho mayores, se manifiestan, no obstante, concentraciones de esfuerzos tales que el desprendimiento ocurre generalmente para cargas totales inferiores a las que se tienen con la mezcla más dura, con las cuales se llega más fácilmente a la rotura de la goma. Este inconveniente se puede remediar aplicando sobre las partes metálicas solucionadas, después del primer tratamiento térmico, una o más capas de una solución de una mezcla dura que tenga el mismo tiempo de vulcanización que la mezcla blanda de unión y que contenga los mismos acelerantes y vulcanizantes, o una hojuela de la mezcla dura, obtenida por calentamiento, antes de superponer la mezcla de goma de unión y de proceder a la vulcanización del conjunto.

Una de las ventajas del procedimiento objeto de la patente es que una misma capa de adherencia permite obtener uniones igualmente buenas o casi igualmente buenas sobre el hierro homogéneo, sobre los metales ferrosos (aceros al carbono y fundiciones) y sobre metales y uniones metálicas de características químicas y físicas muy diversas, como el acero inoxidable (al 18 por 100 de níquel y 8 por 100 de cromo) el cobre, el aluminio, el zinc, el plomo, el

198724

55



- 21 -

estaño, el latón, el bronce, el níquel y el cromo. Resultados mejores sobre metales especiales o grupos de metales se pueden obtener, por otra parte, variando la capa de adherencia.

5 Análogamente, con una capa dada de adherencia y con una misma solución adhesiva de goma natural, se pueden obtener buenas uniones, tanto con las mezclas vulcanizables de goma natural como con las de base de goma sintética formadas de copolímeros del butadieno con el estírol (Buna S, GR-S), ya solo o mezclado con la goma natural y con las bases de tioplasto (tiocol A, tiocol D, tiocol F), especialmente si éste contiene también una pequeña cantidad de goma natural. Buenas uniones se obtienen asimismo con las gomas sintéticas estirélicas haciendo uso de soluciones adhesivas continentales de goma sintética de la misma clase. 10
15 A este último procedimiento se debe necesariamente recurrir para la unión de las otras gomas sintéticas formadas de copolímeros del butadieno con el nitrilo acrílico (Perbunan, Hycar OR, Polysar N), o de polímeros o copolímeros de los clorobutadienos (Neoprene GN, Neoprene GN-A) o de 20 copolímeros del isobutileno con pequeña cantidad de butadieno o de isopreno (butil caucho).

25 La resistencia de la unión a la acción hinchadora de los disolventes y de los plastificantes es generalmente igual o superior a la de la mezcla de goma vulcanizada que forma parte del conjunto, siempre que la solución adhesiva se haya hecho con la misma goma, o mezcla de gomas, existentes en aquella mezcla y que los productos de resinifica-



ción de los ingredientes adhesivos sean por sí mismo insolubles en los diversos disolventes y plastificantes.

La resistencia al calor de la unión producida es muy buena. Efectuando las pruebas mecánicas a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, por ejemplo a 100 grados centígrados, se produce generalmente la rotura de la goma antes que la desunión de la misma del metal, porque la resistencia mecánica de la parte de goma decae más rápidamente que la propia de la unión. Lo mismo se observa efectuando la prueba sobre piezas envejecidas artificialmente en termostato.

Otra óptima característica del procedimiento es que la unión obtenida presenta una resistencia muy elevada a las sollicitaciones repetidas y a los golpes, característica que por la buena resistencia de la unión al calor se mantiene invariable también efectuando la prueba a temperaturas de 100 y 120 grados centígrados.

Las pruebas de laboratorio, a base de las cuales ha sido evaluada la resistencia mecánica de la unión obtenible por el procedimiento objeto de la patente, han sido hechas con métodos estudiados por la solicitante. Para la mejor interpretación de los resultados que se exponen en los ejemplos siguientes dichos métodos van a ser a continuación sumariamente descritos.

Pruebas de carácter práctico, hechas sobre amortiguadores de diversos tipos, ruedas elásticas, ruedas cercadas con goma, cilindritos engomados y otros objetos han confirmado los óptimos resultados obtenidos en las pruebas



de laboratorio.

MÉTODOS DE PRUEBA.

Preparación de las catas.- Para las diversas pruebas se emplean dos tipos de catas que se denominarán respectivamente "del tipo primero" y "del tipo segundo".

5 Las catas del primer tipo son análogas a las adoptadas por la American Society for Testing Materials (A.S.T.M. Standards 1946, Part. III B Nonmetallic Materials, Standard method of test for "Adhesion of Vulcanized rubber to metal", D. 429-39), pero de dimensiones menores, y además su parte de goma no está formada de un
10 cilindro sino de una corona cilíndrica circular recta, limitada por dos superficies coaxiales de 22 y 10 milímetros de diámetro y de 2 milímetros de altura, teniendo las coronas circulares sus bases fijadas a dos armaduras
15 metálicas de 10 milímetros de altura, o bien en forma de corona cilíndrica circular recta de diámetros iguales a los de la parte de goma. Las armaduras están provistas de una acanaladura en la superficie cilíndrica externa y de un fileteado interno, que sirve para asegurarlas a las
20 mordazas de la máquina de prueba. Las superficies de unión son planas y lisas, y resultan paralelas y coaxiales en el ensayo terminado. El ensayo se obtiene interponiendo un pedazo de goma cruda de la misma forma que el vulcanizado y del mismo diámetro, pero de altura superior, entre las
25 dos armaduras y vulcanizando el conjunto dentro de un molde descomponible de forma adecuada en una prensa hidráulica



calentada por vapor. Los diámetros especificados corresponden casi exactamente a una superficie de unión de 3 centímetros cuadrados.

5 En las catas del segundo tipo la parte de goma está formada por un anillo limitado por dos superficies cilíndricas rectas, coaxiales, de 48 y 40 milímetros de diámetro, de 4 y 5'8 milímetros de altura respectivamente y de dos superficies cónicas coaxiales con las superficies cilíndricas y simétricas respecto al centro del ensayo. Las
10 superficies cilíndricas de dicho anillo están unidas respectivamente, en toda su extensión, por un anillo metálico exterior de 4 milímetros de altura y por un anillo metálico interior de 5'8 milímetros de altura. Los diámetros y las alturas de las superficies cilíndricas son calculadas de modo que se establezca una carga específica
15 tangencial igual sobre las dos superficies de unión. Las superficies metálicas cilíndricas sobre las que se efectúa la unión son perfectamente lisas. El moldeo del ensayo es realizado seguidamente por inyección en un molde adecuado en una prensa hidráulica calentado a vapor.
20

Prueba estática de resistencia a la tracción.- Son a continuación solicitadas a tracción catas del primer tipo, mediante un dinamómetro de 250 kilogramos provisto de un dispositivo de registro de carga y accionado de modo que las
25 mordazas se alejen durante la prueba a una velocidad de 25 milímetros aproximadamente por minuto. La carga de 250 kilogramos no es sin embargo siempre suficiente para provocar el despegue o la rotura de las catas obtenidas



por el procedimiento objeto de la patente.

Como en el ensayo A.S.T.M., se indica la carga específica necesaria para el desprendimiento o para la rotura de la goma, o eventualmente se toma nota de la no acaecida rotura.

5
10
15
Prueba estática de resistencia al escurrimiento.- Para esta prueba se emplean catas del primer tipo. Para efectuar la prueba, después de haber fijado la armadura de la cata a las mordazas de un dinamómetro de torsión, se hace girar una respecto a la otra alrededor del eje de simetría de la cata sin apartarla de la dirección del eje, hasta haber provocado la separación o rotura de la goma, y se registra el valor del par alcanzado, por medio del cual se calcula la carga específica tangencial máxima a la periferia de la cata que ha provocado la separación o rotura. El dinamómetro está contenido en un cajón cerrado, que puede ser calentado interiormente mediante unas resistencias eléctricas, por lo cual la prueba puede conseguirse también a

20
25
Prueba dinámica de resistencia al escurrimiento.- Esta prueba se realiza mediante sollicitaciones dinámicas alternativas de torsión de la parte de goma, de intensidad inferior a la necesaria para producir la rotura inmediata, con dos máquinas que trabajan respectivamente sobre catas de los dos tipos.

La prueba dinámica de resistencia al escurrimiento que emplean las catas del primer tipo y será señalada con la letra A, se adopta solo para mezclas de la dureza Shore

198724



- 26 -

A de 60-70 aproximadamente. Para efectuar el ensayo, se ha-
ce girar una armadura respecto a la otra alrededor del eje
de simetría de la cata ángulos de 24 grados alternativamente
en un sentido y en el sentido opuesto, bajo la acción de un
5 par casi constante (17'2 kilogramos por centímetro) con una
frecuencia de 320 ciclos al minuto. Esta prueba se efectúa
solo a la temperatura ambiente. Se registra el número de
ciclos necesarios para producir la separación de la goma de
las armaduras metálicas y la rotura de la goma, en un sector
10 bastante amplio.

La prueba dinámica de resistencia al escurrimiento que
emplea las catas del segundo tipo se señalará con la letra B,
se efectúa imponiendo la rotación de una de las armaduras me-
tálicas respecto a la otra, alrededor del eje de simetría de
15 la cata, alternativamente en un sentido y en el sentido opues-
to, de ángulos iguales en los dos sentidos, con una frecuen-
cia de 360 ciclos por minuto. El ángulo de torsión es regu-
lado con arreglo a la dureza o más precisamente con arreglo
al módulo de rigidez de la mezcla de goma vulcanizada que
20 se emplea para la prueba, de manera que se produzca una car-
ga tangencial máxima más o menos igual para todas las mez-
clas. La máquina está contenida en un cajón cerrado, que
se puede calentar interiormente mediante resistencias eléc-
tricas, por lo cual la prueba puede efectuarse también a
25 temperaturas superiores a la temperatura ambiente hasta a
120 grados centígrados. Se registra el número de ciclos ne-
cesarios para producir la separación de la goma de las ar-
maduras metálicas o la rotura de la goma, en un sector bas-



tante amplio.

Prueba de resistencia al choque.- Para esta prueba se emplean catas del primer tipo, Se dispone la cata con el eje vertical, se fija la armadura metálica superior a un sostén, colocado a suficiente altura, y se une a la armadura metálica inferior una cadenilla metálica provista de un peso en el otro extremo. Levantando el peso a la altura de la cata y dejándolo caer libremente, se produce una rasgadura axial. El trabajo de choque es dado evidentemente por el producto de la altura de caída 1,50 metros por el peso (3 kilogramos). Se registra el número de los desgarros necesarios para producir la separación de la goma de la armadura metálica y la rotura de la goma.

Habiéndose descrito en todas sus partes el procedimiento objeto de la presente invención y las distintas maneras que puede efectuarse, los resultados obtenibles con él se comprobarán mejor con los ejemplos siguientes a los cuales no se limita no obstante el procedimiento, que debe entenderse extendido a todas las variantes citadas en la precedente descripción. Mientras no se indique lo contrario, las cifras que aparecen en las recetas representan partes en peso.

EJEMPLO 1a.

Este ejemplo explica los resultados que se obtienen en la prueba estática de resistencia a tracción con capas de adherencia que contienen como componentes dotados de afinidad para los metales compuestos fenólicos sulfurados, y con soluciones adhesivas que contienen una aldimina deri-



vada de una diamina aromática.

Se preparan los monosulfuros o los bisulfuros de resorcina haciendo reaccionar respectivamente el bicloruro de azufre SCl_2 , o el monocloruro de azufre S_2Cl_2 , con la resorcina, en relación molecular de 1:2, en solución en el éter etílico anhidro, eliminando luego el disolvente y el cloruro de hidrógeno formados. Reduciendo con zinc granular y ácido sulfúrico, en solución acuosa, los bisulfuros de resorcina que se obtienen y extrayendo el líquido acuoso con éter etílico, se obtiene una mezcla de mercaptoresorcina isómera. Se prepara, con método más sencillo y más económico, una mezcla formada esencialmente de sulfhidratos y monosulfuros de resorcina, que contenga también resorcina inalterada, bisulfuros de resorcina, bisulfhidratos y sulfuros resinosos, haciendo reaccionar la resorcina con el azufre en relación de un gramo molécula por un gramo átomo, a 220-225 grados centígrados, durante dos horas aproximadamente. La reacción se realiza con desarrollo de hidrógeno sulfurado. El producto bruto de la reacción, hecho con la adición del 1 por 100 en peso de hidroquinona, se indicará a continuación con la sigla RZ.

Se pueden obtener mezclas más ricas en sulfuros resinosos haciendo reaccionar la resorcina con cantidades mayores de cloruro de azufre, hasta la relación molecular de 1:1, o con mayores cantidades de azufre.

Se pueden hacer reaccionar con los cloruros de azufre y con el azufre otros productos fenólicos, como el fenol, la hidroquinona y otros. Para obtener la reacción del azu-



fre con el fenol hace falta no obstante operar hacia los 300 grados centígrados y por consiguiente bajo presión. Los productos de reacción de la hidroquinona con el azufre, que se obtienen hacia los 250 grados centígrados son prácticamente insolubles en los disolventes orgánicos, pero pueden transformarse en derivados mercaptanos solubles tratando el producto bruto de la fusión con una solución de sulfuro sódico en caliente, acidificando el líquido y recogiendo y extrayendo los productos fenólicos sulfurados que de este modo se ponen en libertad.

Los productos brutos de las reacciones a que anteriormente nos hemos referido y los productos puros (mercaptanos, monosulfuros, bisulfuros y otros) que se pueden obtener por su tratamiento sirven igualmente para confeccionar capas de adherencia. Con tal objeto se añade al derivado fenólico sulfurado, en solución concentrada en el alcohol etílico de 95 grados, puro o desnaturalizado, una solución acuosa al 40 por 100 de exametilentetramina, y se diluye con alcohol etílico de modo que se tenga una relación en peso de 5:2 entre los productos y un residuo seco total del 20 por 100.

Se indicará a continuación con la sigla ERZ una capa de adherencia preparada, como se ha dicho, con el producto R2 y con la exametilentetramina, con añadidura del 3 por 100 de hidroquinona sobre el total de dichos dos componentes. Se indicará a su vez con la sigla ERZ la capa de adherencia que se obtiene sin dicha añadidura, empleando como derivado fenólico sulfurado el producto bruto de la reacción, a 220-225 grados centígrados, de 32 partes en

198724

5 JU



- 30 -

peso de azufre, 99 de resorcina y 11 de hidroquinona: la capa de adherencia EIRZ se colorea con el 0'5 por 100 en peso sobre residuo seco de violeta de metilo.

5 Se prepara la difurfurilo -p-fenilendiamina haciendo reaccionar la p-fenilendiamina en solución, o también en suspensión en el alcohol etílico, con furfurool, en la relación molecular de 1:2.

El producto bruto de esta reacción se indicará en adelante con la sigla PF.

10 Se confeccionan diversas mezclas bajo las siguientes composiciones:

receta	a)	b)	c)	d)	e)	f)
Goma (Smoked Sheets)	100	100	100	100	100	100
Oxido de zinc	5	5	5	5	5	5
Mercaptobenzotiazol	1	1	1	1	1	1
Fenilbetanafilamina	2	1	1	1	3	1
Negro de gas	25	-	-	-	-	-
PF	10'8	14'4	21'6	21'6	24'3	32'4
Resorcina	6	12	-	12	9	12

Se preparan las correspondientes soluciones adhesivas disolviendo dichas mezclas en benzol, en la relación en peso de 1:5.

15 Para comprobar la resistencia de la unión se establece sucesivamente a pincel, sobre las superficies de fijación de armaduras de hierro de catas del primer tipo, con un intervalo de dos horas aproximadamente, espesores delgados de una u otra de las capas de adherencia y de una u otra de las
2 0 soluciones adhesivas a que nos hemos referido. Una hora aproximadamente después de la segunda aplicación de tales so-



luciones se lleva la armadura, a una estufa, de aire no
 circulante, precalentada a 160 grados centígrados, y se
 mantiene aquélla a dicha temperatura durante 2 horas. Se
 preparan luego las catas con una mezcla de goma de la si-
 guiente composición, que indicaremos a continuación con la
 5 sigla A 50:

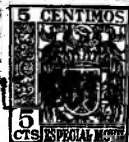
Goma (Smoked Sheets).....	100
Oxido de zinc.....	10
Benzotiazilcicloexilsulfenamida	0'5
Fenilbetanaftilamina.....	0'8
Fenilalfanaftilamina.....	0'2
Acido esteárico.....	4
Negro de gas.....	25
Azufre.....	2'5

Esta mezcla, por su elevado contenido en ácido esteá-
 rico y por la naturaleza del acelerante, no se presta pa-
 ra la fijación sobre hierro latonado. Vulcanizándola a la
 10 temperatura de 143 grados centígrados en discos aptos para
 ser cortados en anillos Schopper y sometiénolos a la trac-
 ción con un dinamómetro apropiado, se determina un óptimum
 dinamométrico de 30 minutos a 143 grados centígrados.

Vulcanizada al óptimo la A 50 tiene las siguientes ca-
 15 racterísticas mecánicas:

Dureza Shore A.....	50
Rigidez (carga al alargamiento del 300 por 100) Kg.cm ²	70
Carga de rotura.....	" " 280
Alargamiento de rotura....	% 600

198724



- 32 -

Las catas de unión, vulcanizadas al óptimum de la
mezcla, al someterse a tracción se rompen bajo cargas dis-
tintas, con arreglo a las capas de adherencia y a las so-
luciones adhesivas empleadas. Mientras que con las capas
5 de adherencia a base de sulfhidratos de resorcina y bisul-
furos de resorcina, las cargas de desprendimiento varían de
63 a 83 kilogramos por centímetro cuadrado; con las capas
de adherencia ERZ y EIRZ tales cargas son corrientemente
superiores a 80 kilogramos por centímetro cuadrado, y fre-
10 cuentemente de 83 kilogramos por centímetro cuadrado. La
rotura tiene lugar normalmente en el espesor de la solución
adhesiva.

EJEMPLO 22.

Este ejemplo se refiere a los resultados de diversas
pruebas hechas introduciendo en la solución adhesiva una
15 aldimina derivada de una diamina alifática.

Se prepara la difurfurilidenesametilendiamina monó-
mera haciendo reaccionar la exametilendiamina con furfu-
rel, en la relación molecular de 1:2, de modo que la tem-
peratura no exceda de los 50 grados centígrados aproxima-
20 damente, y desecando el producto para eliminar el agua que
se forma en la reacción. El producto bruto de esta reac-
ción se indicará en adelante con la sigla EF,

Se preparan luego separadamente tres mezclas a base
de goma A, B y C de las composiciones siguientes:



	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Goma (Smoked Sheets).....	50	25	25
Oxido de zinc.....	5	-	-
Mercaptobenzotiazol.....	1	-	-
Fenil-beta-naftilamina....	3	-	-
Resorcina.....	9	-	-
EF.....	-	16'2	-
EF.....	-	-	16'7
	<u>68</u>	<u>41'2</u>	<u>41'7</u>

Se prepara la solución adhesiva disolviendo conjuntamente 68 partes de la mezcla A, 41'2 de la mezcla B y 41'7 de la mezcla C, en 750 partes de benzol, de modo que se obtenga una relación total en peso de 1:5 aproximadamente de las tres mezclas con el disolvente.

Se establecen sucesivamente con el pincel, sobre las superficies de fijación de las armaduras de 30 catas de hierro del primer tipo, con un intervalo de una hora aproximadamente, espesores delgados de la capa de adherencia ERZ, descrita en el ejemplo 1^a y de la solución adhesiva que se acaba de citar, y media hora después de la segunda aplicación de solución se lleva la armadura a una estufa de circulación de aire, precalentada a 140 grados centígrados y se mantiene la armadura a esta temperatura durante 3 horas.

Se preparan luego las catas con una mezcla de goma de la siguiente composición, que se indicará en adelante con la sigla M 70:

198724

- 5 JUL



- 34 -

Goma (Smoked Sheets).....	100
Oxido de zinc.....	10
Mercaptobenzotiazol.....	0'75
Fenil-beta-naftilamina.....	0'80
Fenil-alfa-naftilamina.....	0'20
Acido esteárico.....	1
Negro HMF.....	80
Azufre.....	3

Esta mezcla presenta un óptimo dinamométrico de vulcanización de 30 minutos a 143 grados centígrados. Así vulcanizada la M 70 tiene las siguientes características mecánicas:

Dureza Shore A.....	72
Rigidez (carga al alargamiento de 200 por 100 Kg. cm ² .)	120
Carga de rotura.....	165
Alargamiento de rotura.....	285

5 Las cetas vulcanizadas al óptimum de la mezcla se hacen solicitar en el dinamómetro por torsión, hasta la rotura de la mitad aproximadamente de la parte de goma, no verificándose jamás el desprendimiento, unas a la temperatura ambiente, otras a la temperatura de 50 y 100 grados centígrados respectivamente, después de una permanencia de 10 minutos a la misma temperatura; otras también a la temperatura ambiente, pero después de periodos de envejecimiento acelerado de 7, 14 y 28 días en termostatos de aire a la temperatura de 56 grados centígrados. Los valores
10
15 particulares de las cargas específicas tangenciales calcu-



ladas para cada ensayo, con la medida relativa de cada tratamiento son:

A temperatura ambiente Kg. cm ²	94-113-87-94-92	media	96
A 50°.....	74-65-74-72-74	"	72
A 100°.....	56-62-55-59-62	"	59
Después de 7 días a 56°	115-107-110-104-108	"	109
" " 14 " " 56°	92-102- 95-112-115	"	103
" " 28 " " 56°	104-115-113-111-106	"	110

5 No habiéndose jamás comprobado el desprendimiento, los valores menores de las cargas específicas, en la prueba hecha a 50 y 100 grados centígrados, dependen de la menor resistencia intrínseca de la parte de goma de las catas a tales temperaturas, y en realidad la misma disminución se nota efectuando la unión por otros procedimientos, por ejemplo por el latonado que con mezclas de esta clase da iguales
10 buenos resultados.

El aumento de las cargas específicas, realizado sobre catas envejecidas a 56 grados centígrados respecto a las catas en el estado natural, depende del mejoramiento de la propiedad mecánica de la goma, que a menudo se observa en
15 la fase inicial de la prueba de envejecimiento acelerado, y demuestra que la unión se mantiene perfectamente a pesar de la prolongada permanencia de las catas a 56 grados centígrados durante la prueba de envejecimiento.

20 Se obtienen también buenos resultados variando, en la solución adhesiva, la cantidad de resorcina, llevándola por ejemplo del 9 al 3 y también al 1 por 100 en peso de la goma; o substituyendo la resorcina por otros compuestos fenólicos, como el producto RZ en cantidades del 5'10, o 15 por



100, o la hidroquinona, en cantidades del 3 al 12 por 100, o también empleando el producto EF por sí solo, sin el producto PF, con los componentes citados o con el fenol, en distintas cantidades.

EJEMPLO 3a.

5 Este ejemplo describe una solución adhesiva que contiene una aldimina mixta, y da los buenos resultados que con ésta se alcanza en las diversas pruebas.

Se prepara la metilen-furfuriliden-exametilendiamina bruta haciendo reaccionar un gramo-molécula de exametilendiamina con un gramo-molécula de furfurool, disolviendo el producto en alcohol etílico, añadiendo a esta solución una solución acuosa de aldehído fórmico al 38 por 100 en dosis correspondiente a un gramo-molécula, y se va desecando en baño maría en el vacío.

15 El líquido negruzco oleoso resultante se incorpora, en solución benzólica y en cantidad correspondiente al 25'2 por 100 de la goma, a una solución benzólica de la mezcla siguiente, de manera que haya una relación en peso de 1:12 entre los componentes del residuo seco y el disolvente.

Goma (Smoked Sheets).....	100
Oxido de zinc.....	5
Mercaptobenzotiazol.....	1
Fenil-beta-naftilamina.....	3

20 Se aplica a pincel una capa delgada de esta solución adhesiva sobre las superficies de unión de la armadura de 8 catas de hierro del primer tipo y de 12 catas de hierro del segundo tipo, recubiertas desde una hora antes con la capa de adherencia ERZ descrita en el ejemplo 1a, se deja secar



también la solución adhesiva y se somete la armadura a un tratamiento de 2 horas a 140 grados centígrados en una estufa de circulación de aire. Se preparan luego las catas de los dos tipos, ya sea con la mezcla A 50, ya sea con la M 70. Las catas vulcanizadas son sometidas a la siguiente prueba con los resultados a continuación indicados.

MEZCLA A 50.

Prueba de tracción Kg. cm². 83-83-83

Prueba dinámica B (ángulo de escurrimiento \pm 52°).

A 25° C. millares de ciclos 525-545-555 término medio 540

A 100° C. " " " 465-450-315 " " 410

MEZCLA M 70.

Prueba de tracción Kg. cm². 71-83-83

Prueba dinámica A a escurrimiento ciclos 126.000-144.000

Prueba dinámica B (ángulo de escurrimiento \pm 40°).

A 25° C. millares de ciclos 750-495-865 término medio 700

A 100° C. " " " 320-365-365 " " 35 P

En todas las pruebas se ha comprobado la rotura de la parte de goma.

EJEMPLO 4º.

Todas las soluciones adhesivas descritas en los ejemplos anteriores contienen cantidades más o menos elevadas de antioxidantes. Este ejemplo da los resultados que se ob-



tienen con una solución adhesiva sin antioxidantes, y que tiene como único componente adhesivo el producto EF, cuya preparación se ha descrito en el ejemplo 2º.

5 Se prepara en un mezclador de cilindros una mezcla de la composición siguiente:

Goma (Smoked Sheets).....	100
Oxido de zinc.....	10
Mercaptobenzotiazol.....	0'5
EF.....	60

Se prepara la solución adhesiva, que se indicará en adelante con la sigla GMEF disolviendo 10 partes en peso de esta mezcla en 135 partes en peso de benzol técnicamente puro.

10 En todos los casos se ha empleado la capa de adherencia ERZ descrita en el ejemplo 1º. Las mezclas con que se han hecho las pruebas son la M 70 y la A 50 de las que se han dado ya las composiciones y las dos a continuación indicadas:

<u>MEZCLA</u>	<u>E 40</u>	<u>E 65</u>
Goma (Smoked Sheets).....	100	100
Oxido de zinc.....	10	10
Benzotiazildinitrofenilsulfuro	0'75	0'75
Difenilguanidina.....	0'50	0'50
Fenil-beta-naftilamina.....	0'80	0'80
Fenil-alfa-naftilamina.....	0'20	0'20
Acido esteárico.....	0'50	0'50
Negro FF.....	-	50
AZUFRE///.....	3	3



Estas dos mezclas permiten establecer uniones particularmente ordinarias sobre hierro latonado. Los óptimums dinámicos de vulcanización son 20 a 30 minutos respectivamente, a la temperatura de 143 grados centígrados.

5 Así vulcanizadas tienen las siguientes características mecánicas:

<u>MEZCLA</u>	<u>E 40</u>	<u>E 65</u>
Dureza Shore A	40	65
Rigidez (carga al alargamiento de 300 %)	Kg.cm. ² 30	190
Carga de rotura	" " 200	240
Alargamiento de rotura	% 590	375

La capa de adherencia y la solución adhesiva han sido aplicadas, generalmente a pincel, en espesores delgados con una hora de intervalo; la resinificación se ha producido siempre aproximadamente una hora después de la aplicación de la segunda solución, y se ha hecho en cada caso con el horario óptimo la vulcanización de la mezcla empleada. Por consiguiente se especificarán, para cada prueba, solo el metal que constituye la armadura de las catas y la calidad de la mezcla; también el horario de resinificación, cuando éste sea distinto del de 2 horas a 140 grados centígrados, y la temperatura de prueba para las pruebas dinámicas B de resistencia al escurrimiento.

En las pruebas estáticas de resistencia a la tracción, la carga de desprendimiento resulta normalmente, con armadura de hierro, y con las cuatro mezclas, igual o mejor a 83 kilogramos por centímetro cuadrado. Vulcanizando directamente, por composición, la mezcla M 70 sobre armadu-



ra de hierro latonado, se tienen cargas de desprendimiento de cerca de 65 kilogramos por centímetro cuadrado.

En una serie de 25 pruebas dinámicas A de resistencia al escurrimiento, hecho con catas con armadura de hierro y preparados con la mezcla M 70, en diversas épocas, se han obtenido duraciones correspondientes como mínimo a 80.000 ciclos y como máximo a 210.000 ciclos, con una media de 142.000 ciclos; y el final de la prueba ha sido determinada casi siempre por la rotura y no por el desprendimiento. En una prueba hecha análogamente con la mezcla E 65 se han obtenido los resultados siguientes:

Millares de ciclos 139-176-173-154, media 160.

Catas del primer tipo, preparadas vulcanizando directamente la mezcla M 70 sobre armadura de hierro latonado, sometidas a la misma prueba han dado duraciones correspondientes a una media de 100.000 ciclos aproximadamente.

En una serie de pruebas dinámicas B de resistencia al escurrimiento, hechas sobre catas con armadura de hierro y preparadas con las cuatro mezclas, efectuando la re-sinificación de los ingredientes adhesivos en diversos tiempos, como más abajo se indicará y las pruebas en condiciones más gravosas, a la temperatura de 100 y 120 grados centígrados, se han obtenido los siguientes resultados:



- 41 -

TIEMPOS DE RESINI-
FIGACION:

MILLARES DE CICLOS:

MEDIA DE CICLOS:

Mezcla A 50 (ángulo de escurrimiento \pm 52°)

Temperatura de prueba 100°

2 horas a 140°	146-160-133-191-171	160.000
1 hora a 150°	220-280-270	257.000
20 minutos a 160°	170-200-130	167.000
10 " " 170°	120-310-140	190.000

Temperatura de prueba 120°

2 horas a 140°	92-85-77-92-83	86.000
----------------	----------------	--------

Mezcla M 70 (ángulo de escurrimiento \pm 40°)

Temperatura de prueba 100°

2 horas a 140°	263-590-530-417-431	446.000
1 hora a 150°	480-520-580	527.000
20 minutos a 160°	480-410-580	490.000
10 " " 170°	570-440-590	533.000

Temperatura de prueba 120°

2 horas a 140°	240-150-290-260-310	250.000
----------------	---------------------	---------

Mezcla E 40 (ángulo de escurrimiento \pm 52°)

Temperatura de prueba 100°

2 horas a 140°	123-284-240-212-142	200.000
----------------	---------------------	---------

Mezcla E 65 (ángulo de escurrimiento \pm 40°)

Temperatura de prueba 100°

2 horas a 140°	280-460-430-400-530	420.000
----------------	---------------------	---------

Las pruebas han terminado todas por la rotura de la goma y no por su desprendimiento.

Otras del mismo tipo, preparadas vulcanizando directamente la mezcla M 70 sobre armaduras de hierro latonado, sometidas a la misma prueba a la temperatura de 100 grados cen-

198724 - 5 JUL



- 42 -

tígrados, han dado dimensiones correspondientes a una media de 200.000 ciclos aproximadamente.

Una serie de catas del primer tipo, con armaduras de hierro, preparadas con la mezcla E 65, han sido sometidas a una prueba de envejecimiento acelerado de 0-3-7-14-21 días en termostato a 78 grados centígrados. Al final de los respectivos periodos de envejecimiento, los ensayos han sido sometidos a pruebas estáticas de resistencia a la tracción y a pruebas dinámicas A de resistencia al escurrimiento con los resultados siguientes:

<u>CATAS</u>	<u>A TRACCION</u>	<u>A ESCURRIMIENTO</u>
No envejecidas Kg.cm. ²	83-83-83	Ciclos 240.000-176.000-154.000
Después de 3 días a 78º cm. ²	83-83	" 230.000-134.000
" " 7 " " 78º " "	83-81	" 230.000-197.000
" " 14 " " 78º " "	83-83	" 230.000-154.000
" " 21 " " 78º " "	62-74	" 69.000-154.000

Las pruebas mecánicas, estáticas y dinámicas han terminado todas por rotura de la goma y no por desprendimiento.

Se han hecho también pruebas de resistencia a choques sobre catas preparadas con armaduras de hierro, haciendo uso de la capa de adherencia EIRZ descrita en el ejemplo 1º, diluida con un peso igual de alcohol y aplicada a pincel; también ha sido aplicada a pincel la solución adhesiva GMEF diluida con un peso igual de benzol. Las catas regularmente resinificadas en estufas con circulación de aire durante 2 horas a 140 grados centígrados, han sido preparadas con las mezclas A 50 y M 70, y vulcanizadas durante 30 minutos a 143 grados centígrados. En la siguiente tabla se relacionan



los números de desgarro producidos por un peso de 3 kilogramos, cayendo de una altura de 1'5 metros, necesarios para romper dichas catas.

Mezcla A 50	10-14-11-11-9	Media 11
"	10- 7-10- 8-9	" 9

5 La rotura se ha producido, para la A 50 en el grueso de la solución adhesiva, y para la M 70 casi por completo en el seno de la goma.

10 Las catas preparadas, para composición, vulcanizando directamente la mezcla M 70 sobre armadura de hierro latonado, se rompen, en las mismas condiciones, después de uno o dos desgarros solamente.

15 Pruebas estáticas de resistencia a la tracción, y pruebas dinámicas A de resistencia a escurrimiento, se han hecho sobre catas preparadas aplicando a pincel la capa de adherencia ERZ, y la solución adhesiva GMEF, sobre armaduras de metales diferentes del hierro (o de hierro revestido con otro metal, como en el caso del plomo), cuidadosamente enarenados, resinificando los ingredientes adhesivos durante 2 horas a 20 140 grados centígrados, aplicando la mezcla M 70, y vulcanizando durante 30 minutos a 143 grados centígrados. Se han obtenido para cada metal los resultados a continuación indicados:

<u>ARMADURA DE:</u>	<u>A TRACCION:</u>	<u>A ESCURRIMIENTO:</u>
Aluminio.....	Kg.cm ² 83-83	ciclos 110.000
Zinc.....	" " 83-83	" 102.000
Plomo (hierro emplomado)	" " 83-83	" 88.000
Cobre.....	" " 64-76	" 154.000
Latón.....	" " 73-83	" 134.000
Acero inoxidable.....	" " 64-76	" 50.000



En correspondencia con los valores más elevados se ha observado la rotura de la goma, en los otros casos el desprendimiento en el grueso de la solución adhesiva.

5 Algunos resultados buenos se han obtenido también sobre catas con armadura de cobre niquelado.

La aplicación de este procedimiento al latón, presenta, en relación con la unión directa, las ventajas de no tener limitación en las composiciones de la mezcla de goma y del metal, y de obtenerse también resultados más seguros y
10 sensiblemente mejores.

Resultados igualmente buenos se obtienen empleando en la preparación de la solución adhesiva el sulfuro de furfuriliden-beta-aminoetil, aldimina derivada de una diamina alifática lineal, en cuya cadena polimetilénica hay un esteroatomo.

EJEMPLO 52.

15 Este ejemplo describe los resultados que se obtienen con una capa de adherencia que contenga, como componente dotado de afinidad para los metales, la ditioresocrina, producto que no contiene oxídricos fenólicos sino solo dos grupos sulfidrílicos en un núcleo benzóico.

20 Se prepara la capa de adherencia disolviendo 10 partes de ditioresocrina y 0.4 de hidroquinona, como antioxidante, en alcohol etílico desnaturalizado a 95 grados, añadiendo 4 partes de exametilentetramina, en solución acuosa al 40 por 100 y llevado con alcohol a la concentración final del 20
25 por 100 en peso.



Esta capa de adherencia se aplica a pincel sobre la armadura de catas del primer tipo constituida o revestida por diversos metales, como a continuación se indicará. Apenas secada al aire la primera capa, se aplica a pincel la solución adhesiva GMEF del ejemplo 4º, diluida en un peso igual de benzol. Secada también ésta, se somete la armadura al tratamiento térmico de resinificación durante 2 horas a 140 grados centígrados, en una estufa de circulación de aire. Las catas se preparan luego con la mezcla M 70, y se someten a un tratamiento térmico de vulcanización de 30 minutos a 143 grados centígrados. Dichas catas dan, a la prueba de tracción y a la prueba dinámica A de resistencia al escurrimiento, los siguientes resultados:

<u>ARMADURA DE:</u>	<u>A TRACCION:</u>	<u>A ESCURRIMIENTO:</u>
Hierro.....Kg.cm ²	60-56	ciclos 38.000
Aluminio..... " "	37-37	" 91.000
Zinc..... " "	58-61	" 72.000
Cobre..... " "	54-55	" 38.000
Níquel (cobre níquelado) " "	71-57	" 86.000
Latón..... " "	83-83	" 115.000
Estafío..... " "	49-47	" no probado
Plomo (hierro emplomado) " "	71-72	" " "
Cromo (cobre cromado) " "	35-34	" " "
Acero inoxidable..... " "	40-43	" " "

Se ha observado la rotura de la goma solo en las catas con armadura de hierro, latón y hierro emplomado; la laceración en correspondencia con la solución adhesiva con el alu-



minio, el zinc, el cobre y el estaño. Se nota a su vez el desprendimiento del metal, en zonas más o menos extensas, con las armaduras de cobre niquelado, cobre cromado y acero inoxidable.

EJEMPLO 68.

5 Este ejemplo aporta los resultados obtenidos con capas de adherencia que contengan, como componentes dotados de afinidad para los metales, dos productos de reacción de la resorcina con el cloruro de tionilo, en presencia de cloruro de aluminio anhidro.

10 Haciendo reaccionar la resorcina con el cloruro de tionilo, en la relación molecular de 1:2, en solución en una mezcla de éter etílico anhidro y de sulfuro de carbono, y en presencia de una pequeña cantidad de cloruro de aluminio anhidro, y tratando el producto bruto de la reacción, de modo
15 que se eliminen los disolventes y los compuestos de aluminio, se obtiene un producto depurado, formado de diresorcinsulfosidos y de cantidades menores del producto que abajo se describiré.

20 Esta mezcla se indicará con el nombre de "Resorcinsulfosido".

Operando análogamente, pero con una relación molecular de 3:2:2 entre la resorcina, el cloruro de tionilo y el cloruro de aluminio anhidro, se obtiene un producto que tiene la composición de un cloruro de resorcinsulfonio que sea indicado con este nombre.
25

El "Resorcinsulfosido" y el "Cloruro de resorcinsulfonio" han sido empleados, en soluciones en el alcohol etílico,



para la preparación de las capas de adherencia "Resorcinsulfosido-esa" y "Cloruro de resorcinsulfonio-esa" en relación en peso de 5:1 con la exametilentetramina, añadiendo siempre en solución acuosa al 40 por 100, en cantidades tales que den un residuo seco del 17 por 100.

Con estas capas de adherencia, con la solución adhesiva GMEF, y con la mezcla M 70, se han preparado catas mediante la manipulación indicada en el ejemplo 5º, empleando también en este caso armaduras formadas, o revestidas, por diversos metales. Dichos ensayos han dado, a la prueba de tracción y a la prueba dinámica A de resistencia al escurrimiento, los resultados siguientes:

<u>CAPA DE ADHERENCIA:</u>	<u>RESORCINSULFOSIDO-ESA:</u>			
Armadura de:	a tracción:		a escurrimiento:	
Hierro.....Kg.cm ²	83-83 ciclos		134.000	
Aluminio....."	77-83 "		134.000	
Zinc....."	83-83 "		99.000	
Plomo (hierro emplomado)"	65-53 "		67.000	
Cobre....."	67-70 "		115.000	
Níquel (cobre níquelado)"	59-53 "		45.000	
Latón....."	83-80 "		96.000	
Acero inoxidable 18/8..."	83-83 "		62.000	
Estaño (hierro estañado)"	65-83 "		no probado	
Cromo (cobre cromado)..."	29-35 "		" "	

Se ha observado la rotura de la goma, o la laceración de la solución adhesiva, para las catas con armadura de hierro, cobre, latón y acero inoxidable. En los otros casos,



se ha notado siempre algún desprendimiento más o menos extenso, en la proximidad del metal.

CAPA DE ADHERENCIA: CLORURO DE RESORCINSULFONICO-ESA:

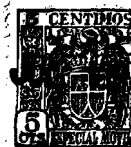
Armadura de:	a tracción:	a escurrimiento:
Hierre.....Kg.cm ²	83-83 ciclos	154.000
Aluminio....." "	83-83 "	115.000
Zinc....." "	83-83 "	115.000
Cobre....." "	82-75 "	115.000
Latón....." "	83-83 "	125.000
Acero inoxidable 18/8. " "	83-76 "	no probado.

EJEMPLO 7º.

Todas las pruebas terminan con la rotura de la goma.

Este ejemplo aporta los resultados obtenidos en las pruebas estáticas de resistencia a tracción y en la prueba dinámica A de resistencia al escurrimiento, con capa de adherencia que contengan, como componentes dotados de afinidad para los metales, los productos fenólicos que se indicarán a continuación mezclados con la exametilentetramina, en la relación en peso señalada al lado de cada uno de ellos. La exametilentetramina ha sido incorporada, en solución acuosa, a una solución alcohólica o alcohólica-acetónica del producto, de manera que dé un residuo seco del 6-20 por 100. La aplicación se ha hecho a pincel o a chorro, según la concentración, sobre armadura de hierro y en algún caso también sobre armadura de aluminio. Luego se han aplicado la solución adhesiva GMEF y la mezcla M 70, por el procedimiento indicado en el ejemplo 5º.

Los resultados obtenidos son los siguientes sobre



las catas con armaduras de hierro:

<u>PRODUCTO:</u>	<u>A TRACCION:</u>		<u>A ESCURRIMIENTO:</u>
	<u>RELACION</u>	<u>Kg.cm²</u>	<u>Ciclos:</u>
Resorcina.....	5:2	74-58	101.000
2-metilresorcina.....	5:2	53-47	86.000
4-clororesorcina.....	5:2	83-83	77.000
Pirocatequina.....	5:2	47-53	43.000
Fluroglucina.....	5:2	49-39	67.000
p-bromofenol.....	3:1	63-63	154.000
p-nitrofenol.....	5:2	73-73	144.000
p-aminofenol.....	5:2	67-67	58.000
p-hidroxidifenilamina.....	4:1	72-65	64.000
2,5 dibromhidroquinona.....	5:1	66-57	54.000
p-p'-dihidroxidifenilsulfuro	5:2	43-40	74.000
Hidroquinona.....	5:2	33-33	no probado
m-aminofenol.....	5:2	33-47	" "

El fenol en partes iguales en peso con la resorcina, o con el producto RZ, en relación total de 5:2 con la eximetilentetramina, da, en las mismas condiciones, en la prueba de tracción, cargas de desprendimiento de 59-53- y 76-70 kilogramos por centímetro cuadrado respectivamente.

En los ensayos con armadura de aluminio se han obtenido los resultados siguientes:

<u>PRODUCTO:</u>	<u>A TRACCION:</u>		<u>A ESCURRIMIENTO:</u>
	<u>RELACION:</u>	<u>Kg.cm²</u>	<u>Ciclos:</u>
Resorcina.....	5:2	70-72	102.000
4-clororesorcina.....	5:2	43-53	58.000
Fluroglucina.....	5:2	40-42	58.000
p-p'-dihidroxidifenilsulfuro	5:2	39-37	45.000

EJEMPLO 89.

Este ejemplo aporta los resultados obtenidos empleando una solución adhesiva que contiene, junto con la goma natural, una elevada cantidad de regenerado.

Se prepara una mezcla de las composiciones siguientes:

Goma (Smoked Sheets).....	100
Regenerado picado.....	200
Oxido de zinc.....	40
Mercaptobenzotiazolo.....	0'5

5 El regenerado indicado en la receta es del tipo que se obtiene por plastificación térmica de desechos de pisos, mezclados con el 10 por 100 de un aceite de alquitrán de carbón fósil.

10 Se disuelve en benzol la mezcla citada y se añade a esta solución el producto EF, en cantidades correspondientes al 180 por 100 en peso respecto a la goma (igual al 60 por 100 del contenido total de goma y regenerado) en solución benzólica, de modo que se tenga una relación conjunta en peso de 1:15 entre los componentes del residuo seco)

15 y el disolvente.

Se aplica a pincel, sobre la armadura de hierro de algunas catas del primer tipo, la capa de adherencia ERZ y la solución adhesiva citada, a intervalos convenientes, y desecada tal solución se somete la armadura al tratamiento de resinificación de 2 horas a 140 grados centígrados; se prepara luego con la mezcl A 50 y M 70, y se vulcanizan las catas con el horario de 30 minutos a 143 grados centígrados. En la prueba estática a tracción y

20



- 51 -

con la prueba dinámica A de resistencia del escurrimiento se obtiene los resultados siguientes:

MEZCLA A 50 A TRACCION: Kg.cm² 67-53
 MEZCLA M 70 " " " " 83-83
 A ESCURRIMIENTO: Ciclos 115.000 - 120.000.

5 Con la A 50 se observa el despegamiento en correspondencia a la solución adhesiva y con la M 70 la rotura de la goma.

EJEMPLO 98.

Este ejemplo aporta los resultados obtenidos con una goma formada por un copolímero del butadieno con el nitrilo acrílico. Se ha empleado una mezcla de la composición siguiente:

Polisar NP 350.....	100
Oxido de zinc.....	20
Benzotiazilcicloexilsulfonamida.....	1'2
Fenil-beta-naftilamina.....	1'5
Acido esteárico.....	2
Resina de cumarona.....	10
Tricresilfosfato.....	20
Negro SRF.....	70
Azufre.....	2

10 Esta mezcla tiene un óptimum dinamométrico de 30 minutos a 143 grados centígrados, vulcanizada al óptimum tiene las siguientes características mecánicas:



- 52 -

Dureza Shore A.....	58
Rigidez (carga del alargamiento de 300 %)	Kg.cm ² 100
Carga de rotura.....	" " 130
Alargamiento de rotura.....	" " 400

Para obtener la solución adhesiva, se ha preparado una mezcla de la composición siguiente:

Polisar NF 350.....	100
Oxido de zinc.....	5
Mercaptobenzotiazol.....	1
Agente peptizante.....	1
Negro SRF.....	40

El agente peptizante que se ha empleado está constituido por una mezcla en partes iguales de triclorofenol y parafina.

Para obtener la solución adhesiva se ha disuelto esta mezcla en benzol, y se ha añadido a la solución el producto EF en cantidades correspondientes al 60 por 100 en peso de la goma, o bien en solución benzólica, de modo que haya una relación conjunta en peso de 1:13 entre los componentes del residuo seco y el disolvente.

Armaduras de hierro de cetas del primer tipo recubiertas a pincel con la capa de adherencia ERZ y con dicha solución adhesiva, resinificadas en estufa de circulación de aire durante 2 horas a 140 grados centígrados han sido empleadas para preparar cetas con la mezcla descrita al principio del presente ejemplo, que han sido luego vulcanizadas con 30 minutos a 143 grados centígrados. Dichas cetas han



dado los resultados siguientes:

A la prueba de tracción.....Kg.cm² 83-83
 A la prueba dinámica A de re-
 sistencia a escurrimiento....ciclos 88.000

En algunos casos se ha comprobado la rotura de la goma.

EJEMPLO 10a.

Este ejemplo aporte los resultados obtenidos con una goma formada por un copolímero de los clorobutadienos. Se ha empleado una mezcla de la composición siguiente:

Neopren GN-A.....	100
Oxido de magnesio ligero.....	4
Fenil-beta-naftilamina.....	1'2
Fenil-alfa-naftilamina.....	0'3
Parafina.....	1
Aceite mineral.....	5
Negro de antroceno.....	20
Negro humo.....	40
Carbonato de calcio.....	15
Oxido de zinc.....	5

Esta mezcla tiene un óptimum dinamométrico de 30 minutos a 143 grados centígrados, y vulcanizada al óptimum tiene las siguientes características mecánicas:

Dureza Shore A.....	70
Rigidez (carga al alargamiento del 200 %)	Kg.cm ² 140
Carga de rotura.....	" " 150
Alargamiento.....	% 210

La solución adhesiva se ha obtenido disolviendo el Neoprene GN-A en benzol, añadiéndole el producto EF en cantidad del 60 por 100 en peso sobre la goma, también en solución benzólica, y diluyendo de manera que tenga una
 5 relación conjunta en peso de 1:15 con el disolvente. Aplicando a pincel esta solución sobre la armadura de hierro de catas del primer tipo, ya recubierta con la capa de adherencia ERZ ejecutando la resinificación durante 2 horas a 140
 10 grados centígrados, preparando las catas con la mezcla anteriormente descrita, vulcanizándolos al óptimum de la mezcla y sometiénolos luego a la prueba de tracción y a la prueba dinámica A de resistencia al escurrimiento, se han obtenido los resultados siguientes:

A tracción.....Kg.cm ²	67-58-67
A escurrimiento.....ciclos	96.000

El final de la prueba se obtiene siempre por desprendimiento en correspondencia con la solución adhesiva, con
 15 parcial rotura de la goma.

EJEMPLO 112.

Este ejemplo aporta los resultados obtenidos en la prueba hecha con un tetrasulfuro de etileno polímero. Se ha empleado una mezcla de las composiciones siguientes:

Ticcol.A.....	100
Goma (Smoked Sheets).....	7
Oxido de zinc.....	10
Bisulfuro de tetrametiltiourano....	0'15
Bifenilguanidina.....	0'30
Acido esteárico.....	5
Negrohumo.....	25



Esta mezcla tiene un óptimum dinamométrico de 20 minutos a 143 grados centígrados, vulcanizada al óptimum tiene las siguientes características mecánicas:

Dureza Shore A	75
Carga de rotura.....Kg.cm ²	50
Alargamiento de rotura..... %	300

Con esta mezcla se han preparado 5 catas del primer tipo, con armadura de hierro, previamente relacionada con la capa de adherencia ERZ y con la solución adhesiva GMEF, y se han sometido al tratamiento térmico de 2 horas a 140 grados centígrados en estufa con circulación de aire. Las catas han sido vulcanizadas durante 20 minutos a 143 grados centígrados, y enfriadas bajo presión. En la prueba de tracción y en la prueba dinámica A de resistencia al escurrimiento han dado los resultados siguientes:

A tracción.....Kg.cm ²	40-33-28-27
Al escurrimiento.....ciclos	6.400

En todos los casos se ha observado la rotura de la mezcla en la proximidad de la solución adhesiva.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento de unión a los metales y a las aleaciones metálicas de mezclas vulcanizables en caliente compuestos a base de goma natural o de una goma sintética,



o de una mezcla de goma, caracterizado por las sucesivas aplicaciones sobre el metal perfectamente pulido de dos soluciones, denominadas respectivamente capa de adherencia y solución adhesiva y de un tratamiento térmico en presencia de aire o de otra mezcla de gas que contenga oxígeno, efectuando antes de la aplicación de la mezcla vulcanizable y de la vulcanización bajo presión del conjunto; estando la capa de adherencia exenta de goma y formada solamente por sustancias de peso molecular relativamente pequeño, de las cuales al menos una esté dotada de afinidad para los metales, y conteniendo la solución adhesiva una o más gomas susceptibles de soldarse por vulcanización con la goma o las gomas existentes en la mezcla que deba fijarse al metal, al menos una sustancia nitrogenada capaz de reaccionar con la sustancia o las sustancias dotadas de afinidad para los metales pudiendo haber eventualmente otros componentes de las dos soluciones, para formar una resina insoluble, infusible y adherente al metal, durante el citado tratamiento térmico.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las sustancias dotadas de afinidad para los metales, contenidas en la capa de adherencia, son los fenoles y los tiofenoles que contengan en su molécula más de un sustituyente, y en conjunto al menos dos átomos de hidrógeno débiles, estando dichos sustituyentes constituidos por oxígeno, azufre, halógenos o nitrógeno, ya sean solos ya sea distintamente asociados, eventualmente también con el hidrógeno o el carbono.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,

198724



- 57 -

en el cual las sustancias dotadas de afinidad para los metales son los compuestos fenólicos sulfurados.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el cual las sustancias dotadas de afinidad para los metales son los monosulfuros y bisulfuros y los sulfhidratos de resorcina, eventualmente en mezcla.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el cual las sustancias dotadas de afinidad para los metales son los productos crudos de reacciones de la resorcina con el azufre, preparados a la temperatura de 220-225 grados centígrados, eventualmente en presencia de hidroquinona.

6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la sustancia, o una de las sustancias dotadas de afinidad para los metales, es la ditioresorcina.

7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual las sustancias dotadas de afinidad para los metales son los productos de reacción de los fenoles con el cloro de tionil, preparados en presencia de cloruro de aluminio anhidro y depurados para eliminar esta sustancia y sus productos de transformación.

8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual las sustancias dotadas de afinidad para los metales son los diresorcinsulfosidos.

9.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual las sustancias dotadas de afinidad para los metales son los cloruros de resorcinsulfonio.

10.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,



en el cual la substancia, o una de las substancias dotadas de afinidad para los metales, es la resorcina.

5 11.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la substancia, o una de las substancias dotadas de afinidad para los metales, es el p-nitrofenol.

12.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la substancia, o una de las substancias dotadas de afinidad para los metales, es el p-bromofenol.

10 13.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la substancia, o una de las substancias dotadas de afinidad para los metales, es la 4-clororesorcina.

15 14.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la capa de adherencia contiene junto con la substancia, o las substancias dotadas de afinidad para los metales, una o más substancias nitrogenadas pertenecientes a la serie de los productos de condensación del amoniaco y de las aminas primarias con los aldehidos alifáticos, aromáticos y eterocíclicos.

20 15.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 14, en el cual la capa de adherencia contiene junto con la substancia, o las substancias dotadas de afinidad para los metales, la exametilentetramina.

25 16.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la substancia nitrogenada o las substancias nitrogenadas contenidas en la solución adhesiva, capaces de reaccionar con la substancia, o las substancias dotadas de afinidad para los metales, están constituidas por aldíminas nitrosubstituidas que tienen en sus moléculas dos o más grupos ni-



trotónicos, correspondientes a la fórmula general $R (-N-CH-R')_n$, en el cual n es un número entero, igual o superior a dos, R es un radical orgánico de valencia n , y R' representa un átomo de hidrógeno o un radical monovalente, pudiendo los n grupos R' no ser iguales.

17.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual en la aldimina o en las aldimas nitrosustituidas, correspondientes a la fórmula general $R (-N-CH-R')_n$, al menos uno de los grupos R' es un furilo u otro radical que contenga un núcleo furílico.

18.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual en la aldimina o en las aldimas nitrosustituidas, correspondientes a la fórmula general $R (-N-CH-R')_n$, el radical R es una cadena polimetilénica de al menos cuatro términos, en los cuales pueden ser intercalados también átomos de oxígeno o de azufre.

19.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 16, 17 y 18, en el cual la aldimina, o una de las aldimas nitrosustituidas contenidas en la solución adhesiva, cualquiera que sea la goma o la mezcla de gomas, es la difurfurilidenexametilendiamina monómera.

20.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 16, 17 y 18, en el cual la aldimina o una de las aldimas nitrosustituidas contenidas en la solución adhesiva, es la N-metilen-N'-furfurilidenexametilendiamina monómera.

21.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 16 y 17, en el cual la aldimina, o una de las aldimas nitrosustituidas contenidas en la solución adhesiva, es la



difurfuriliden-p-fenilendiamina monómera.

22.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual la solución adhesiva contiene, conjuntamente con la aldimina o las aldiminas nitrosubstituidas, uno o más productos fenólicos o tiofenólicos, teniendo en sus moléculas al menos dos átomos de hidrógeno débiles.

23.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual para la unión a los metales de mezclas vulcanizables en caliente, a base de goma natural, o de gomas sintéticas formadas por copolímeros del butadieno con el estireol, o de tioplastos, o de sus mezclas, se emplea una solución adhesiva que contenga goma natural sin vulcanizantes o con cantidades de vulcanizantes insuficientes para producir la vulcanización de la misma solución.

24.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el que para la unión a los metales de las mezclas vulcanizables en caliente a base de goma sintética formada por copolímeros del butadieno con el estireol o con el nitrilo acrílico, o del butadieno o del isopreno con el isobutileno, se emplea una solución adhesiva a base de la misma goma sintética existente en la mezcla de unión, que contenga una o más cargas reforzantes, y sin vulcanizantes o con cantidades de vulcanizantes insuficientes para producir la vulcanización de la misma solución.

25.- 25.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual para la unión a los metales de mezclas vulcanizables en caliente a base de gomas sintéticas formadas por copolímeros del butadieno, con el estireol o con el ni-



trato acrílico, se emplea una solución adhesiva a base de la misma goma sintética existente en la mezcla de unión, que contenga una o más cargas reforzantes y un agente peptizante de la goma, sin vulcanizantes o con cantidades de vulcanizantes insuficientes para producir la vulcanización de la misma solución.

26.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual para la unión a los metales de mezclas vulcanizables en caliente a base de goma natural, o de gomas sintéticas formadas por copolímeros del butadieno con el estírol, se emplea una solución adhesiva en la cual la goma está parcialmente substituída por regenerados de desechos de goma vulcanizada, aún a fuertes dosis.

27.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual para la unión a los metales de mezclas vulcanizables en caliente, a base de gomas sintéticas formadas por polímeros o copolímeros de los clorobutadienos, se emplea una solución adhesiva que contenga la misma goma sintética existente en la mezcla de unión, y sin contener óxido de zinc.

28.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual el tratamiento térmico de las partes metálicas recubiertas sucesivamente con las dos soluciones se efectúa a presión ordinaria, en aire que contenga a la temperatura ambiente una humedad relativa no superior al 80 por 100, y a una temperatura comprendida entre 100 y 180 grados centígrados.

29.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2



y 16, en el cual la vulcanización bajo presión del conjunto formado por las partes metálicas recubiertas sucesivamente con las dos soluciones y tratadas térmicamente, y por la mezcla de goma vulcanizable a aquéllas aplicada, es efectuada durante un tiempo tal que asegure una buena vulcanización del cuerpo de la mezcla.

30.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 16, en el cual una misma capa de adherencia permite obtener la unión de la mezcla de goma vulcanizable a muchos metales y aleaciones metálicas, dotados de propiedad química y física también muy distintos.

31- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

"Un procedimiento de unión de la goma al metal".

Consta la presente memoria de sesenta y dos hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 5 de Julio de 1951.

P. p. de: PIRELLI, SOCIETÀ PER AZIONI,