

213949 293949



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de látex adhesivos para el tratamiento de hilados, filamentos, cuerdas, tejidos y similares a fin de conferir a tales sistemas la propiedad de ligarse fuertemente a estructuras vulcanizadas tales como compuestos de goma natural, de goma sintética o de sucedáneos de la goma en general. - - - - -

5.

La invención se refiere más particularmente a un método nuevo y perfeccionado para efectuar una unión entre las estructuras de goma vulcanizada y los materiales de refuerzo tales como hilados y tejidos de fibras poliamídicas, resinas poliésteres, celulosa regenerada. - - - - -

10.

La notable difusión (en especial en los neumáticos de goma para ruedas de automóviles) del sistema de refuerzo de la estructura de goma vulcanizada mediante la unión de la misma con fibras (poliamídicas, de celulosa regenerada o poliésteres) y además la necesidad de hacer tal unión sólida y resistente a las altas temperaturas, a esfuerzos de varios géneros y a los choques dentro de límites cada vez más amplios, ha hecho surgir una nueva exigencia con relación a la preparación y a las propiedades del látex adhesivo goma/tejido; en particular se ha hecho evidente la necesidad de disponer de látexs adhesivos de más fácil y rápida

15.

20.



293949

preparación y que presenten un mejoramiento efectivo de la capacidad de pegado, respecto a los productos conocidos en el comercio.-----

- 5. Desde hace tiempo se han indicado como componentes de adhesivos entre tejidos y vulcanizados, entre otros, los látexs vinilpiridínicos, obtenidos polimerizando, en emulsión, butadieno/estirolo/vinilpiridina de modo que se obtenga un terpolímero que, tratado adecuadamente con agentes reticulantes (resinas de fenol-formaldehído), suministren el ligante del hilado o del tejido a la goma. El tejido (poliamídico, poliéster o de celulosa regenerada) se inmerge en tal látex adhesivo, se seca y después de vulcaniza junto con el artículo de goma que debe reforzarse.-----
- 10.

- 15. El empleo de tales látexs vinilpiridínicos presenta todavía la desventaja debida al hecho de que la preparación de los terpolímeros butadieno/estirolo/vinilpiridina es más bien compleja sobre todo a causa de las dificultades creadas por la introducción de la vinilpiridina en fórmulas del tipo SBR, (copolímeros butadieno-estirolo) tales como por ejemplo la modificación y la adaptación de los procesos de polimerización y de separación. Además los látexs que contienen butadieno no poseen buena resistencia al envejecimiento.-----
- 20.

- 25. Es objeto de la presente invención obtener de modo simple y rápido un látex adhesivo goma-tejido. Otro objeto de la presente invención es obtener un látex adhesivo goma-tejido que tenga óptimos valores de adhesividad, tanto en condiciones estáticas como en condiciones dinámicas, que represen-

293949



tan en la práctica la resistencia a la fatiga. - - - - -

Otro objeto de la invención es el suministrar un látex adhesivo goma-tejido dotado de buena estabilidad y de notable resistencia al envejecimiento. - - - - -

5. Estos objetos son alcanzados mediante la presente invención que se refiere a un látex adhesivo goma-tejido obtenido mezclando en relaciones oportunas, látexs SBR comerciales con látexs de homopolímero de polivinilpiridina (llamada de ahora en adelante PVP). - - - - -

10. El sistema adhesivo así obtenido posee propiedades sensiblemente mejoradas, esto es resistencia mejorada del conjunto goma-/adhesivo/tejido al esfuerzo estático (pruebas de tracción a diversas temperaturas) y dinámico (pruebas de fatiga). - - - - -

15. Además el látex que contiene vinilpiridina según la invención presenta la ventaja de una notable facilidad de preparación y de empleo respecto a los látexs vinilpiridínicos del comercio; en efecto, el homopolímero de vinilpiridina se prepara con altísima conversión y, por no contener monómero residuo, no requiere separación; aquél está además dotado de buena resistencia al envejecimiento y de notable estabilidad.

20. Otra ventaja de la presente invención está representada por la posibilidad de variar fácilmente, en el sistema adhesivo, el contenido de componente pirídico dentro de un amplio intervalo y de elegir según el caso la fórmula más apropiada. Al objeto de obtener el sistema adhesivo según la presente invención, el copolímero de butadieno/estirolo y el homopolímero de vinilpiri-



293949

dina se mezclan según relaciones en peso comprendidas en el intervalo de 98/2-50/50 y preferentemente en el intervalo 90/10-80/20. - - - - -

5. La adición de pequeñas cantidades (en general menores del 1% en peso respecto al látex SBR) de un emulsionante (sulfónico, no iónico, resínico, etc.) al látex SBR antes de la mezcla con el látex de polivinilpiridina, permite obtener una mezcla (y después un adhesivo) perfectamente estable durante largo tiempo. - - - - -

10. Es preferible, en particular, adicionar al estabilizante al látex SBR (en lugar de al látex de polivinilpiridina) porque de tal modo se tienen mezclas de mejor estabilidad. Se ha observado además que la adición del látex de polivinilpiridina puede hacerse inmediatamente después de la adición del estabilizante; el óptimo de estabilidad se alcanza en cualquier caso añadiendo el látex de polivinilpiridina al cabo de poco tiempo después de la adición del estabilizante. - - - - -

20. Los siguientes ejemplos ilustran el concepto inventivo de la presente invención: en ellos las partes y las proporciones están indicadas en peso.

Ejemplo n. 1

A) Preparación del látex de polivinilpiridina

25. Un látex de homopolímero de vinilpiridina (PVP) se prepara según la siguiente fórmula:

293949



2-metil, 5-vinil piridina purificada	100	partes
sodio oleato	5,72	"
persulfato potásico	0,57	"
agua	430	"

5. Temperatura de polimerización 80°C; velocidad de agitación ca. 400 revoluciones/minuto; conversión final 100% ca; contenido de sólidos finales (TSC) 19,7 %.

Operando de este modo se obtiene solamente una cantidad insignificante (0,1%) de polímero no emulsionado.

10. B) Preparación de la mezcla de los látexs y estabilización.

Un látex comercial de un copolímero estirolo/butadieno de tipo SBR 2108 (según las especificaciones de ASTM D 1420) se diluye, hasta un TSC de ca. 33 %, mediante adición a temperatura ambiente de una solución acuosa al 1%, de un emulsionante, constituido por sal sódica de ácidos poliarsulfónicos conocidos comercialmente como Darvan 1, Vanderbilt Co. U.S.A.). La cantidad de emulsionante adicionada corresponde al 0,45 ca. de la mezcla SBR más PVP calculado sobre la materia seca. Al látex SBR así diluido se adiciona el látex

20. PVP preparado según el punto A de modo que se obtenga una relación SBR/PVP (calculada para los productos secos) de ca. 85/15 y un TSC de ca. 30%.

C) Preparación de la resina fenolformaldehídica.

25. Una resina fenolformaldehídica al TSC de ca. 6,5% se prepara como sigue:
a 238 partes de agua se añade sucesivamente, a temperatura

293949



ambiente:

hidróxido sódico	0,3 partes
resorcinol	11,0 "
formaldehído (solución acuosa al 37%)	16,2 "

5. se lleva a solución completa y se deja reaccionar durante seis horas a ca. 25°C. -----

D) Preparación del baño adhesivo.

10. La mezcla PVP/SBR (preparada como en el punto B) se adiciona a la resina fenolformaldehídica (preparada como en el punto C) en la relación (calculada para los productos secos) de 100/17,3; a las soluciones se adiciona agua hasta obtener un TSC del 20% ca. -----

E) Medidas de estabilidad

15. La estabilidad tanto de la mezcla SBR/PVP, como del adhesivo completo, se evalúa midiendo los granes de líquido filtrado por cm² de superficie filtrante de un disco de fieltro de características normales, soportado por un embudo Büchner metálico, montado en un aparato de vacío. -

20. La medida se efectúa a una presión residual de 360 mm. Hg con una muestra homogénea de 30 cc. de látex (iguales a la capacidad del embudo Büchner). Se experimenta que un látex satisfactoriamente estable pasa completamente a través del fieltro mientras que se tiene una rápida obstrucción con un látex no muy estable; la prueba se suspende si
25 la velocidad del goteo es inferior a una gota cada 5 segundos. -----

Tanto la mezcla SBR/PVP como los adhesivos correspon-

293949



dientes preparados como se ha indicado anteriormente dan un ensayo positivo a las pruebas de filtrabilidad incluso 15 días después de su preparación. - - - - -

5. La estabilidad mecánica del látex se determina con el ensayo ASTM D. 1076 que proporciona resultados positivos incluso 15 días después de la preparación del látex citado. - -

F) Pruebas de pegado

10. Las pruebas de pegado se realizan según el ensayo ASTM D. 903. Las probetas están compuestas de tres estratos encolados entre sí; el primer estrato (de refuerzo) de madera compensada, de 3 mm de espesor, el segundo de goma de 2 mm de espesor (después de la vulcanización); el tercer estrato de nylon, de 0,25 mm de espesor, replegado sobre sí mismo como para formar un cuarto estrato, no encolado, sin embargo, con
15. los otros. - - - - -

20. Se emplea un tejido de nylon de mallas amplias constituido por filamentos de aproximadamente 0,5 mm de diámetro; la mezcla de goma a vulcanizar es material comercial para regeneración de neumáticos. El baño de adhesivo, (preparado según D) en el momento de la inmersión de la probeta, tiene 18 horas de vida, calculadas desde el momento en que se mezcló la mezcla SBR/PVP con la resina fenolformaldehídica. - - - - -

25. La superficie de nylon, así como el estrato de madera compensada, encolados a la goma, se inmergen durante 5 minutos en el baño de adhesivo a 23°C y se seca durante 14 minutos a 30°C. - - - - -

Las probetas se vulcanizan durante 15 minutos a 150°C a una presión de 48 Kg/cm²; después se mantienen durante 48 mi-

293949



nutos a 23°C y 50% de humedad relativa. - - - - -

La resistencia a la tracción de las probetas se mide con un dinamómetro, con una velocidad de separación de las pinzas, de 300 mm/minuto correspondientes a una velocidad de arranque de 150 mm/minuto. - - - - -

5.

Los resultados indicados en la tabla son la media de diez determinaciones; se han descartado los valores que se separan del valor medio $\pm 10\%$. - - - - -

	Producto	Tracción Kg/cm ²
10.	látex vinilpiridínico comercial	6,2
	látex vinilpiridínico comercial (1)	6,1
	PVP + látex SBR 2108 (2)	7,2
	látex SBR 2108	5,8
	látex SBR 2000 (2)	5,5
15.	látex SBR 2000 (1)	5,2

(1) sometido a vulcanización durante 45 minutos.
(2) según ASTM D 1420.

Se efectúan pruebas de pegado en condiciones dinámicas según lo indicado por E. Cuyot, Revue Gen. Caoutchouc 35 (11), 1349 (1958). Se obtiene para la mezcla PVP-SBR 2108 valores de aproximadamente el 100% superiores a los obtenidos con solamente SBR 2108 y de aproximadamente 30% superiores a los obtenidos con los látex vinilpiridínicos comerciales. - - -

20.

Ejemplo nº 2

25.

Operando en las condiciones del ejemplo 1, pero empleando como monómero vinilpiridínico el 2-vinilpiridina, se obtiene, en las mismas condiciones operativas, el siguiente valor de pegado:

293949



PVP + látex SBR 2108

Kg/cm² 7,0

Ejemplo nº 3

5. Operando en las condiciones del ejemplo 1, con la sola variante de emplear en vez de un látex SBR 2108, un látex SBR 2000, se obtienen los siguientes valores de pegado:

látex SBR 2000	Kg/cm ²	5,5
PVP + látex SBR 2000	"	6,4

Ejemplo nº 4

10. Operando en las condiciones del ejemplo 1, pero usando una mezcla SBR/PVP en las relaciones 90/10, se obtiene el siguiente valor de pegado:

PVP + látex SBR 2108	Kg/cm ²	6,8
----------------------	--------------------	-----

Ejemplo nº 5

15. Operando en las condiciones del ejemplo 1, pero usando en vez de un tejido de nylon, un tejido de celulosa regenerada de elevada tenacidad, tejida en cuadro (80 x 80) del título de 275 deniers, se obtienen los siguientes resultados relativos a una mezcla SBR/PVP en las relaciones de 90/10. - - - - -

20.	látex vinilpiridínico comercial	10,2 Kg/cm ²
	látex SBR 2108	8,0 "
	PVP + látex SBR 2108	12,5 "

Ejemplo nº 6

25. Operando en las condiciones del ejemplo 1, pero usando en vez de un tejido de nylon, un tejido de fibra de poliéster se obtienen los siguientes valores de pegado relativos a una mezcla SBR/PVP en las relaciones 85/15. - - - - -

293949



látex vinilpiridínico comercial	6,7 Kg/cm ²
látex SBR 2108	5,4 "
PVP + látex SBR 2108	7,6 "

N O T A

5. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 10. 1.- Procedimiento de preparación de una composición adhesiva, para hacer adherir goma vulcanizada (natural o sintética) a tejidos, en particular de tipo poliamídico, de celulosa regenerada o poliéster, caracterizado por mezclar un copolímero del butadieno con un compuesto vinílico, de un homopolímero de vinilpiridina y de una resina fenolformaldehídica. - - - - -
- 15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el homopolímero vinilpiridínico es un homopolímero de la 2-metil-5-vinil piridina. - - - - -
- 20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el homopolímero vinilpiridínico es un homopolímero de la 2-vinilpiridina. - - - - -
- 25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copolímero del butadieno es un copolímero que contiene butadieno-estirolo en las relaciones en peso comprendidas en el intervalo entre aproximadamente 5/95 y aproximadamente 95/5 y preferentemente en el intervalo entre aproximadamente 50/50 y aproximadamente 90/10. - - - - -



293949

5. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación en peso entre el copolímero del butadieno con compuestos vinílicos en particular estírol, y el homopolímero de vinilpiridina está comprendida en el intervalo entre aproximadamente de 98/2 y aproximadamente 50/50 y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 90/10 y aproximadamente 80/20. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación en peso entre la mezcla polivinilpiridina más estírol-butadieno y la resina fenolformaldehídica está comprendida en el intervalo entre aproximadamente 100/30 y aproximadamente 100/1. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición se estabiliza mediante adición de un agente emulsionante en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 4% en peso de la mezcla copolímero butadieno-estírol y polivinilpiridina, calculado sobre las materias secas. - - - - -

20. 8.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION ADHESIVA". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras. - - - - -

BARCELONA, 18 NOV 1963

P.A.


M. CURELL SUÑOL