

320593



1965

P-30.650

D 46031 IVc/22i

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCIÓN

formulada el 11 de Diciembre de 1965, con el núm. 320.593

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VON ALB
ROESSLER, entidad alemana establecida en Weissfrauenstrasse
9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana, por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LOS AGENTES PARA PEGAR OBJETOS DE
CAUCHOS SINTÉTICOS Y/O NATURALES"

=====

El invento concierne a un agente para pegar ob-
jetos de caucho tanto de tipo sintético como de proceden-
cia natural, incluidos los objetos que contienen ambas o
varias clases de tales cauchos.

5 Unas buenas y resistentes uniones o juntas de ob-
jetos de goma y/o de caucho entre sí o con objetos de otros
materiales, van ligadas al cumplimiento de determinadas con-
diciones, en contraposición con las uniones de materiales
porosos tales como por ejemplo, cuero, textiles, madera,
10 etc., en los cuales se pueden utilizar como pegamentos ca-

320593



si todos los formadores de película, sin una preparación previa especial del material.

Los objetos de goma o de caucho solo podían ser pegados hasta ahora con pegamentos de base afín. Además, di-
5 chas piezas debían ser sometidas siempre a un tratamiento previo especial para lograr uniones de alta calidad. Un tratamiento previo de las superficies con disolventes tal como se utiliza frecuentemente para desengrasar, esponjar o
10 ablandar no conduce aquí generalmente por sí solo al fin deseado. La asperización mecánica de las superficies se ha mostrado como indispensablemente necesaria. Para ésto se deben ajustar cuidadosamente las herramientas de asperización, a velocidad de trabajo, la evacuación del calor resultante, y del polvo de esmeril, con relación al material de goma tra-
15 tado, para asegurar el éxito del tratamiento. La asperización tiene lugar en parte desde el punto de vista de la separación de una capa superficial que rechaza al pegamento y que se encuentra sobre las piezas de goma. Esta capa puede estar constituida por ejemplo, por la emigración o exudación
20 de plastificantes, extendedores, agentes lubricantes, agentes de vulcanización, etc.. Dicha capa que rechaza el pegamento se encuentra también sin embargo sobre piezas de goma que han sido fabricadas sin aditivos de la clase mencionada dignos de mención, de manera que se supone que también son
25 responsables de este comportamiento, por ejemplo, las variaciones o modificaciones por oxidación de las superficies durante la vulcanización o el almacenamiento de los objetos.

En la práctica se ha demostrado que este tratamiento de asperización se debe llevar a cabo siempre poco antes
30 de la unión por pegado y que el efecto disminuye o desaparece

320593

27.E



completamente al almacenar las piezas asperizadas. Los materiales de goma especialmente sensibles muestran ya después de algunas horas de almacenamiento a la luz del sol una clara reaparición de la capa que rechaza el pegamento.

5 Junto a este fin descrito, la asperización sirve según es conocido también para un determinado aumento de las superficies de pegado.

10 Tal como ya se ha indicado, todos los agentes para pegar objetos de caucho contenían como componente esencial las sustancias que estaban relacionadas con los materiales en los que consistían los objetos a pegar y/o sustancias de clase similar. Por ejemplo, hasta ahora los objetos de caucho fueron pegados ventajosamente con pegamentos a base de poli (2-clorobutadieno). Con estos agentes conocidos solo se pudie-
15 ron lograr uniones altamente valiosas, después de los descritos tratamientos previos de los objetos. Esto se verifica tanto para pegamentos con disolvente como también por ejemplo, para pegamentos en fusión. Así, según anteriores propuestas de la solicitante en las uniones de piezas de goma llevadas
20 a cabo con pegamentos en fusión, la base de las mezclas de pegamento eran siempre elastómeros de caucho y se había mostrado conveniente en este caso también el tratamiento previo arriba indicado.

25 De forma totalmente sorprendente para el especialista o técnico en pegamentos se ha encontrado ahora un nuevo agente para el pegado de objetos a base de cauchos sintéticos y/o naturales con objetos de los mismos o de otros materiales, que está caracterizado porque contiene al menos un copolímero de al menos estileno y acetato de vinilo.

30 El nuevo agente puede contener adicionalmente, con



ventaja especial, también otras resinas adhesivas conocidas así como eventualmente materiales de carga y de refuerzo, colorantes, pigmentos, estabilizadores, plastificantes, absorbentes de los rayos ultravioleta, agentes protectores contra envejecimiento, agentes protectores contra la fatiga y similares.

No se podía suponer de ninguna manera que los citados copolímeros desarrollasen, especialmente en combinación con resinas adhesivas conocidas, propiedades adhesivas muy favorables sobre objetos de goma y de caucho, especialmente después de que los polímeros de los diversos componentes de partida de los copolímeros citados solo muestran sobre materiales de goma adherencias insuficientes y no han sido hasta ahora utilizados en cantidades esenciales para artículos de goma o de caucho.

Los copolímeros de al menos etileno y acetato de vinilo son de por sí conocidos y son preparados según procedimientos conocidos. Generalmente tienen puntos de reblandecimiento de 70°C y más. Los puntos de reblandecimiento son dependientes del peso molecular y de la proporción de los participantes en la copolimerización del copolímero. Por ejemplo, son conocidos copolímeros de ambos monómeros de etileno y acetato de vinilo. Han sido aconsejados ya para otros fines. Según el invento, se emplean preferiblemente en el nuevo agente los copolímeros, que contienen entre aproximadamente 15 y 50% en peso de acetato de vinilo. También pueden ser utilizados eventualmente según el invento, copolímeros con proporciones mayores y menores de acetato de vinilo. Las propiedades adhesivas de las resinas varían naturalmente con la composición

320593

27



ción variable. Así, generalmente se puede comprobar que mayores proporciones de acetato de vinilo en el copolímero dan como resultado resistencias disminuidas de las uniones.

5 El agente según el invento puede contener además también varios copolímeros con un contenido variable en acetato de vinilo y/o con pesos moleculares diversos en mezcla entre si. Como especialmente ventajosas se han mostrado las mezclas de copolímeros con índices de fusión bajos y altos. En este caso los índices de fusión de los copolímeros utilizables pueden oscilar entre aproximadamente 3 y 350 g por 10 minutos (medidos según la norma ASTM D-1.238-57 T).

10 Otros copolímeros utilizables según el invento son terpolímeros que contienen etileno y acetato de vinilo. Entre éstos se cuenta entre otros el copolímero de etileno, 15 acetato de vinilo y de alcohol endometilen-tetrahidrobencílico, en el que está contenida por ejemplo una proporción de los monómeros citados de 68: 18 : 14 (según el peso).

20 Junto a los copolímeros o mezclas de copolímeros citadas, los nuevos agentes pueden contener convenientemente también las resinas adhesivas de por si conocidas que permiten modificar las propiedades de pegamento. Se trata en este caso de resinas naturales, tales como por ejemplo colofonia purificada y/o modificada, así como resinas fenólicas, resinas alcohilfenólicas, resinas arilfenólicas, resinas terpeno-fenólicas, resinas fenólicas modificadas con resinas naturales, resinas de ácido maléico, resinas politerpénicas, resinas de cumarona-indeno, resinas de cetonaldehído y similares y, además, se puede tratar de poliamidas, especialmente las de ácidos grasos dimerizados o trimerizados y 25 poliaminas condensadas con ellos, así como de mezclas de las 30



resinas adhesivas citadas.

5 Como especialmente ventajosos para la combinación con los copolímeros de al menos etileno y acetato de vinilo, con relación a la utilización del agente y a sus propiedades adhesivas, se han mostrado las resinas de cetonaldehído y terpeno-fenólicas. En particular se pueden averiguar por medio de ensayos las combinaciones mas favorables, eventualmente también con otras resinas y/o polímeros, según el fin de utilización y el material de goma a pegar. Las proporciones de los adiciones de resina al copolímero pueden llegar hasta aproximadamente 50% en peso, preferiblemente hasta aproximadamente 35% en peso, referido a la mezcla total.

10 A los pegamentos se pueden añadir además materiales de carga tales como talco, yeso o tiza caolín, sulfato de bario artificial, ácido silícico precipitado u obtenido pirogénicamente o similares. Lo mismo puede ser apropiada la utilización conjunta de plastificantes tales como por ejemplo ceras, parafinas, cloroparafinas, especialmente de plastificantes polímeros tales como por ejemplo poli(adipato de propileno), poli(sebacato de propileno), plastificantes epoxi, etc. Además se emplean convenientemente conjuntamente en el pegamento antioxidantes, estabilizadores contra el calor, agentes protectores contra el envejecimiento y similares.

25 Los agentes propuestos según el invento para pegar elastómeros tienen un amplio campo de utilización; entre otros, se cuentan entre los elastómeros que pueden pegarse con los nuevos agentes: la goma y las mezclas de goma a base de caucho sintético y natural; además por ejemplo los siguientes cauchos modificados, derivados de caucho y cauchos

30

320593

27



sintéticos; elastómeros de dieno tales como polímeros de butadieno, polímeros de butadieno-estireno, polímeros de butadieno-acrilonitrilo, polímeros de butadieno-acrilamida, polímeros de butadieno-eter metílico del metacrilato de metilo y similares, y además por ejemplo poli(2-clorobutadieno),
5 caucho butílico, elastómeros de ésteres del ácido acrílico, cauchos de uretano y clorhidrato de caucho.

Con ayuda de los pegamentos según el invento se pueden unir muy bien y resistentemente objetos de cauchos
10 sintéticos o naturales con objetos de los mismos o de otros materiales. Entre otras cosas es posible especialmente la unión por pegado con objetos de otros materiales tales como por ejemplo: cuero, madera, productos textiles, papel, cartón, linóleo, materiales sintéticos, hierro, acero y
15 otros metales, cemento, piedra, cerámica etcl.

En la utilización del agente según el invento para pegar objetos de caucho se han mostrado las siguientes ventajas, en parte sorprendentes: con objetos de los citados elastómeros las medidas inicialmente indicadas, y que
20 anteriormente había que desarrollar muy cuidadosamente, de asperizar y separar la capa superficial de las superficies a pegar ya no son de una importancia tan decisiva para la calidad de la unión. Un aumento de la superficie por asperización es todavía conveniente con materiales especialmente lisos y elásticos, pero los nuevos pegamentos son
25 ampliamente insensibles frente a la capa anteriormente tan desventajosa, y que se formaba siempre de nuevo repelente del pegamento sobre las superficies de goma de caucho o similares. Por ello, la asperización puede tener lugar mucho antes de
30 la unión por pegado propiamente dicha y el material puede



ser suministrado por ejemplo en estado esperizado por la firma fabricante y/o puede ser almacenado durante espacios de tiempo más largos. Esto no era posible hasta ahora, aunque por razones de racionalización se deseaba desde hace

5 tiempo una forma de trabajo como esta.

La unión por pegado de los objetos de elastómeros de goma no de caucho con los agentes según el invento tiene lugar preferiblemente con ayuda del pegamento sólido a la temperatura normal y hecho líquido por medio de calor. En

10 este caso se puede fundir el pegamento presente en forma gránula o de bloque y aplicarlo de la manera usual sobre las piezas a unir.

Las temperaturas, a las que funden los nuevos agentes, son dependientes de la composición cuantitativa de los

15 mismos y de la clase o tipo de los diversos aditivos; estas temperaturas deben estar preferiblemente entre aproximadamente 70 y 150°C. Sin embargo las masas fundidas son mantenidas apropiadamente para la elaboración a temperaturas superiores, para lograr las propiedades reológicas óptimas

20 y para proporcionar, al lento proceso de juntar las piezas a pegar, un cojin de calor suficiente en la capa de pegamento aplicada. Por ello las temperaturas del pegamento o adhesivo líquido deben estar apropiadamente dentro del orden de magnitud de 120 a 200°C. Las descomposiciones y las coloraciones pueden ser reprimidas por medio de estabilizadores apropiados.

25

La aplicación del pegamento líquido sobre las piezas de junta puede tener lugar por uno o por ambos lados. Una ventaja especial es que, al contrario de lo que ocurría

30 con los pegamentos hasta ahora usuales, sobre todo con los

320593

27 EN



que contenian disolventes, una aplicación por un solo lado proporciona también excelentes resistencias de unión.

5 La aplicación del nuevo agente puede tener lugar mediante rodillos extendiéndolo, por colada de película y similares. Para juntar las piezas de unión después de la aplicación se dispone, según la temperatura de la masa fundida, de tiempos entre aproximadamente 5 y 20 segundos. Em-
píricamente, este tiempo es suficiente para reunir las piezas a pegar y llevarlas eventualmente a un dispositivo de
10 prensado. Los tiempos de prensado son dependientes de la temperatura del agente líquido y de la evacuación del calor, de la clase y forma de la unión por pegado así como del material pegado propiamente dicho; en general son suficientes tiempos de prensado de aproximadamente un minuto a presio-
15 nes de aproximadamente 3 kg/cm^2 y superiores.

Además de esta forma de trabajo es también posi-
ble recubrir una, ambas o todas las piezas de unión prime-
ramente por un lado con el pegamento, almacenarlas después
del enfriamiento y, después de un periodo de tiempo de cual-
20 quier duración, llevarlas para la unión por pegado después de una activación térmica. El tratamiento de asperización de las piezas de caucho etc. en la instalación en la que deben ser pegadas desaparece en estos casos, lo que puede ser o es ventajoso. Para la activación térmica se utilizan
25 convenientemente radiadores de calor con alta potencia que permiten llevar a la película adhesiva en un corto tiempo (aproximadamente 3 a 20 segundos) un fuerte caldeo superficial sin una carga térmica demasiado fuerte de la base inferior. La película adhesiva es llevada así convenientemen-
30 te a las temperaturas de tratamiento del pegamento líquido



en fusión arriba citadas. La absorción de calor por unidad de tiempo puede ser aumentada adicionalmente en los agentes según el invento por utilización conjunta de pigmentos de color oscuro o negros.

5 Otro modo de empleo, ventajoso para algunos fines, del nuevo agente consiste en la utilización de películas o láminas prefabricadas. Tales láminas pueden ser fabricadas por ejemplo a partir de la masa fundida por colada sobre rodillos o bandas. Pero también pueden ser pasadas las
10 láminas por una calandra según se deposite el pegamento. Las prensas de rodillos, y similares son provistas de forma conveniente con un recubrimiento de siliconas o de poli (tetrafluoretileno) o similares. Los espesores de película dependen del fin de utilización previsto. Al almacenar las
15 láminas o películas se utilizan de forma conveniente capas intermedias de papel siliconado o de polietileno, para impedir la adherencia de las láminas entre sí.

Al utilizar el nuevo agente en esta forma de láminas, la lámina es colocada sobre las superficies a pegar
20 y es fundida por acción del calor. El resto del tratamiento se verifica seguidamente de manera similar a como se ha descrito más arriba en el caso de las capas aplicadas en estado fundido.

Especialmente para el pegado de grandes superficies se ha mostrado conveniente equipar a las láminas de
25 pegamento descritas con un soporte que puede consistir en un cuerpo textil tal como un tejido, velo, red, rejilla o malla de fibras naturales o sintéticas o también por ejemplo de alambre o de fibras de vidrio. Una tal capa intermedia o inferior, juntamente con la manipulación mejorada
30

320593

27E



de la lámina y la fusión y el humedecimiento uniformes bajo la fuente de calor, ofrece también ventajas en la fabricación de láminas u hojas adhesivas, ya que el material de soporte, por ejemplo un tejido abierto, es decir no muy
5 tupido, puede ser utilizado bajo ciertas condiciones como capa separadora para apilar las láminas adhesivas, cuando se comprueba que en la posterior fusión el nuevo agente que se ha vuelto muy fluido pasa a través del tejido, eventualmente bajo acción de presión al prensar la unión.

10 Los pegamentos pueden ser utilizados también en solución. Son apropiados como disolventes compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, bencina u productos cicloalifáticos, hidrocarburos clorados, éteres, cetonas y ésteres,
15 preferiblemente en mezcla entre sí.

Sin embargo, la utilización de dichas soluciones de pegamento no se ha mostrado tan ventajosa ya que los disolventes en contraposición con al menos etileno y acetato de vinilo, permanecen evidentemente mucho tiempo y se disipan solo despacio e incompletamente. Con ello resulta
20 dificultada la técnica de utilización ya que son necesarios tiempos de aireación muy largos y las resistencias de los pegamentos resultan claramente disminuidas por el disolvente residual. Estas desventajas se evitan con la utilización
25 del pegamento exento de disolvente.

Junto a las ventajas ya descritas del agente según el invento hay que hacer resaltar especialmente que
ahora, en la unión por pegado de objetos de elastómeros de goma o de caucho se alcanzan resistencias a la separación
30 que hasta ahora se podían lograr solamente con materiales



especialmente afines entre sí; las resistencias a la separación están generalmente entre 6 y 9 kp/cm (ensayo según la norma DIN 53.274). Las uniones por pegado muestran además, juntamente con una alta resistencia al calor, una flexibilidad muy buena dentro de un extenso margen de temperaturas. Estas propiedades de las uniones por pegado hacen al agente según el invento para pegar objetos de caucho especialmente apropiado donde los objetos de tales materiales han de ser sometidos a esfuerzos especialmente altos tales como por ejemplo en piezas de calzado, cintas transportadoras, correas de transmisión, amortiguadores de goma y metal y similares así como especialmente en objetos sometidos a fuertes esfuerzos dentro del margen elástico.

EJEMPLOS

1) En 25 partes en peso de una resina natural modificada, a saber el éster de pentaeritrita del producto de adición de ácido maléico con colofonia, con un punto de reblandecimiento de 110 a 120°C, un índice de color de 15 a 30 para la solución al 50% en bencina, y un índice de acidez de 15 a 30 (Harz KPM de la firma BASF de Ludwigshafen) se incorporan calentando de nuevo cuidadosamente y mezclando bien 37,5 partes en peso de un copolímero de 67 partes en peso de etileno y 33 partes en peso de acetato de vinilo (punto de reblandecimiento 118°C, índice de fusión aproximadamente g/10 minutos) y 37,5 partes en peso de un copolímero de 72 partes en peso de etileno y 28 partes en peso de acetato de vinilo (punto de reblandecimiento 89°C, índice de fusión 150 g/10 minutos). En este caso la temperatura no debe sobrepasar los 200°C.

La mezcla fundida resultante es aplicada enton-

320593

27 E



ces directamente sobre varias bandas de 3 cm. de anchura de la denominada goma Nora (producto comercial de la firma C. Freudenberg KG, Weinheim/Bergstrasse), que se encuentran todavía en el estado en que fueron suministradas y que no fueron asperizadas de nuevo antes de la aplicación de la masa fundida. Después de enfriar la masa fundida aplicada se almacenan las bandas durante 48 horas aproximadamente y se reactiva entonces la capa de pegamento por radiación calorífica para la ejecución de la unión por pegado. Esta activación tiene lugar con un radiador de infrarrojos con una potencia de 6 KW sobre una superficie de radiación de 40 x 65 en 10 segundos, estando el radiador a una distancia de 10 cm. aproximadamente de la goma Nora. Después de alejar la fuente de radiación, se deposita sobre la capa de pegamento activado una banda no recubierta del mismo material de goma y se mantiene la junta o unión en una prensa, durante un minuto, con una presión de 6 kg/cm².

La resistencia a la separación determinada según la norma DIN 53.274 era de 8,3 kp/cm. por término medio para estas uniones por pegado.

Con el mismo material asperizado de nuevo previamente se midieron con este pegamento, en ensayos de comparación, resistencia medias a la separación de incluso 9,3 kp/cm.

2) 25 partes en peso de una resina terpeno-fenólica con un punto de reblandecimiento de 129 a 135°C (resina "Durez 12.603" de la firma Durez Plastics and Chemicals, North Tonawanda, N.Y., USA) son calentadas a temperatura por encima del punto de fusión de esta resina. A la masa fundida se añaden gradualmente, continuando el calentamiento cuidadoso



y mezclando bien, 37,5 partes en peso de un copolímero de 67 partes en peso de etileno y 33 partes en peso de acetato de vinilo. Después de una disolución completa de la mezcla, tiene lugar la adición de otras 37,5 partes en peso de un copolímero de 72 partes en peso de etileno y 28 partes en peso de acetato de vinilo. Durante el proceso de mezcla la temperatura no debe sobrepasar los 200°C.

Entonces la mezcla caliente y fluida por fusión es elaborada por colada para obtener una lámina, y ésta es utilizada después del enfriamiento para pegar varias bandas individuales de 3 cm de ancho de un material de goma Nora de 3 mm. de espesor, recientemente asperizado. La resistencia a la separación de estas uniones por pegado, medida según la norma DIN 53.274, es en promedio de 8,5 kp/cm.

3) En la masa fundida de 50 partes en peso de una resina modificada de ácido maléico (p. de f. 105 a 115°C, índice de acidez 260-280, punto de goteo según la norma DIN 51.801 de 139°C; producto "Wetstrez 1215" de la firma Reichhold Chemie, Hamburgo) se incorporan 50 partes en peso de un copolímero de etileno y acetato de vinilo y se mezcla con un nuevo calentamiento hasta la completa disolución. El copolímero utilizado tiene una proporción de acetato de vinilo de 28% en peso (el resto etileno), su punto de reblandecimiento es de 89°C, su índice de fusión es de 150 g/10 minutos. Al disolver la resina hay que elevar la temperatura despacio; no debe pasar ésta de 200°C.

A partir de la masa fundida de ambos componen-

320593

27



tes de la mezcla, se prepara por formación de pelí-
cula una lámina de aproximadamente 0,5 mm. de espesor y
se utiliza ésta después del enfriamiento para pegar va-
rias bandas individuales de 3 cm. de ancho de un material
5 de goma Mora de 3 mm. de espesor y recientemente asperi-
zado. Para ello se coloca un recorte correspondiente de
la lámina sobre una de las placas de goma Mora a unir en
ancho de 3 cm. y se funde el copolímero irradiándolo con
un radiador de infrarrojos. Para ello se utiliza un ra-
10 diador con una potencia de 1,5HW para una superficie de
radiación de aproximadamente 20 x 25 cm. La separación
de la fuente de radiación de la lámina de pegamento es al
calentar de aproximadamente 4 a 5 cm. y el período de ra-
diación la duración de la irradiación es de 10 segundos.
15 Después de este período de tiempo se aleja la fuente de
radiación y se coloca la contrapieza de goma Mora no recu-
bierta. La junta o unión se mantiene subsiguientemente en
una prensa durante un minuto a una presión de aproxima-
damente 6 kg/cm².

20 En el ensayo de separación según la norma DIN
53.274 se determinan en tiras de ensayo pegadas de esta
manera, resistencias a la separación de 5,0 kp/cm en pro-
medio.

25 4) 22,5 partes en peso de resina natural de miera (resi-
na de miera portuguesa; suministrador: firma Biesterfeld y
Co., Hamburg) son calentadas a temperaturas por encima del
punto de fusión de esta resina. A la masa fundida se incor-
poran primeramente 10 partes en peso de un hidrocarburo
30 clorado (contenido en cloro: 40 a 42%; densidad a 20°C
1,14 a 1,17; viscosidad de 20°C; 8 a 15 poises; índice

320593

27



de refracción: n_D^{20} : 1,5 a 1,51; la denominada "cloroparafina 40, líquida N" de la firma Farbwerke Hoechst, Frankfurt/Main-Hoechst) y subsiguientemente se mezclan otras 33,75 partes en peso de un copolímero de 67 partes en peso de etileno y 33 partes en peso de acetato de vinilo, así como otras 33,75 partes en peso de un copolímero de 72 partes en peso de etileno y 28 partes en peso de acetato de vinilo. Tal como en los ejemplos anteriores, se agita en este caso cuidadosamente y se calienta simultáneamente. El pegamento fundido, obtenido de esta manera, es extendido en estado caliente sobre tiras de 3 cm. de ancho de una goma de suela de 2,7 mm. de espesor (designación: ERSTA GUZ II togo, producto de la firma Continental Gummiwerke A.G., Hannover). Las tiras son almacenadas después del enfriamiento de la masa fundida y tal como el ejemplo 1 tienen lugar después de 48 horas aproximadamente la reactivación y la unión por pegado, utilizándose como contrapieza de la unión una empella o pala de zapato no asperizada, con el lado fibroso.

La resistencia a la separación de la junta determinada según la norma DIN 53.274 con la goma de suela recientemente asperizada antes de la incorporación del pegamento, es en promedio de 3,6 kp/cm. Al utilizar tiras de goma no asperizadas resulta un valor medio de resistencia a la separación de 3,3 kp/cm. En este caso, la resistencia de la unión no entra totalmente en acción; resulta determinada por la constitución fibrosa del material de la pala.

5) En la masa fundida de 25 partes en peso de una resina cetónica (producto de condensación de ciclohexanona y de metilciclohexanona con un punto de reblandecimiento de 80 a 90°C, un índice de color de 1 a 2 y un índice de acidez práctica-

320593²⁷E



mente nulo; "Kunstharz AW 2" de la firma BASF, Ludwigshafen), se incorporan lentamente 37 partes en peso de un copolímero de 67 partes en peso de etileno y 33 partes en peso de acetato de vinilo, así como 37 partes en peso de un copolímero
5 de 72 partes en peso de etileno y 28 partes en peso de acetato de vinilo, y la masa fundida es pigmentada subsiguientemente con una parte en peso de un pigmento negro (producto "Luh-Schwarz" de la firma G.H. Luh, Niederwalluf/Rhein).

Con la aplicación de la masa fundida caliente sobre
10 un material de goma Nora en forma de placa recientemente asperizado, y con una inmediata unión por pegado con otra banda de goma Nora recientemente asperizada (anchura de la junta 3 cm., tiempo de prensado 1 minuto aproximadamente, a 3,0 kg/cm² de presión aproximadamente) se obtienen juntas de
15 una resistencia media a la separación de 9,2 kp/cm.

6) A partir de un copolímero de 60 partes en peso de etileno y 40 partes en peso de acetato de vinilo con un punto de reblandecimiento de 93°C y un índice de fusión de 55 g/10 min. según la norma ASTM D-1.238-57 T, se obtiene por prensado a
20 una temperatura de 150°C y una presión de aproximadamente 20 kg/cm², entre papeles siliconizados, una lámina de aproximadamente 0,5 mm. de grueso.

Se utiliza esta lámina para pegar una placa de 3 mm de espesor de material de goma Nora (producto comercial de
25 la firma Freudenberg, Weinheim) con una placa igual de goma Nora. Para ésto se coloca un trozo correspondiente de la lámina sobre una de las tiras de 3 cm. de ancho de goma Nora a unir y se funde el copolímero por irradiación con un radiador infrarrojo. El aparato de infrarrojos tiene una potencia de
30 6 kW con una superficie de radiación de aproximadamente 40 x 65



320593

cm. La separación entre el radiador y la lámina es de aproximadamente 10 cm. y la duración de la radiación es de 15 segundos. Después de este período de tiempo se retira la fuente de radiación y sobre dicha lámina se coloca la contrapiez
5 za de goma Nora no recubierta. La junta se mantiene subsiguientemente en una prensa durante un minuto aproximadamente, a una presión de aproximadamente 6 kg/cm^2 .

Las uniones son ensayadas después de un almacenamiento de 24 horas con el ensayo de separación según la norma DIN
10 53.274.

En la unión por pegado de material de goma Nora recientemente asperizado se logran resistencias de separación de $7,9 \text{ kp/cm}$. en promedio.

7) Correspondientemente al ejemplo 6, se fabricó una lámina a
15 partir de un copolímero de etileno y acetato de vinilo con una proporción de 67 partes en peso de etileno y 33 partes en peso de acetato de vinilo (punto de reblandecimiento 118°C , índice de fusión de aproximadamente 25 g/10 min.). En este caso se fijó adicionalmente en la lámina por prensado, como material
20 de soporte, un tejido de algodón de malla abierta gasa para vendas usual con una graduación de hilo de $11/8$). El grueso de la lámina es de aproximadamente $0,5 \text{ mm}$.

Tal como en el Ejemplo 6 se efectuaron ensayos de
unión por pegado con placas de material de goma Nora. Los valores
25 obtenidos de resistencia a la separación eran en promedio de $7,2 \text{ kp/cm}$.

8) A la masa fundida de 22,5 partes en peso de una resina natural de miera (resina de miera portuguesa, suministrador firma Biesterfeld y Co, Hamburg) se añaden 33,75 partes en peso
30 de un copolímero de 67 partes en peso de etileno y 33 partes



5 on peso de acetato de vinilo y 33,75 partes en peso de un copolímero de 72 partes en peso de etileno y 28 partes en peso de acetato de vinilo tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores. Subsiguientemente se incorporan con agitación en la masa fundida 10 partes en peso de cablín como material de carga y se distribuyen cuidadosamente.

10 Tal como se indica en el Ejemplo 3. la masa fundida es transformada en una lámina que se utiliza para pegar tiras de 3 cm. de ancho de gama Nora (condiciones como las citadas en el Ejemplo 1).

15 En el ensayo de separación según la norma DIN 53.274 se obtiene como resultado, con juntas de material de gama Nora recientemente asperizado, una resistencia media a la separación de 6,9 kp/cm. Si se utiliza material de gama Nora tal como ha sido suministrado, es decir sin una reciente asperización, se obtienen valores medios de resistencia a la separación de 7,6 kp/cm.

20 9) En 25 partes en peso de resina de miera (resina de miera portuguesa de la firma suministradora Biesterfeld y Co. Hamburg) - se disuelven por encima de las temperaturas de fusión de la resina, tal como ya se ha descrito, 37,5 partes en peso de un copolímero de 67 partes en peso de etileno y 33 partes en peso de acetato de vinilo así como 37,5 partes en peso de un copolímero de 72 partes en peso de etileno y 28 partes en peso de acetato de vinilo.

25 La masa fundida es transformada, tal como ya se ha descrito en el Ejemplo 3, en láminas, utilizándose éstas para pegar places de los diversos tipos de gomas comerciales abajo enumeradas. Las condiciones de realización de las uniones están indicadas en el Ejemplo 1. En el ensayo de las resistencias

30

a la separación según la norma DIN 53.274 han resultado los siguientes valores:

	Material Nora recientemente asperizado con material Nora recientemente asperizado	8,5 kp/cm
5	Material Nora no asperizado posteriormente con material Nora no asperizado posteriormente	6,4 kp/cm
10	ERTA GUZ II, togo, 2,7 mm., recientemente asperizado con ERSTA GUZ II, togo, 2,7 mm., recientemente asperizado	7,9 kp/cm
	ERTA GUZ II, togo, 2,7 mm., asperizado posteriormene con ERSTA GUZ II, togo, 2,7 mm., asperizado posteriormente	6,5 kp/cm
15	Agopor, 3 mm. (producto de la fiema Vorwerk u.Sohn, Wuppertal) recientemente asperizado, consigo mismo.	6,0 kp/cm
	Agopor, 3 mm., no asperizado posteriormente, consigo mismo.	4,9 kp/cm
20	Durotrans 80, 4 mm. (producto de la firma Continental Gummiwerke A.G., Hannover) recientemente asperizado consigo mismo.	8,7 kp/cm
	Durotrans 80, 4 mm., no asperizado posteriormente, consigo mismo.	7,9 kp/cm

25 Con pegamentos de disolvente, comerciales, a base de un policloropreno fuertemente cristalizante no se puede lograr ninguna adhesión sobre todos estos materiales en estado no asperizado recientemente.

30 10) 25 partes en peso de una resina natural modificada ("KPM-Harz" de la firma BASF, Ludwigshafen, punto de reblandecimiento llo a 120°C, para datos más detallados véase el Ejemplo 1) son fundidas a temperaturas entre aproximadamente 130 y 150°C. Con un calentamiento lento y prolongado se incorpora en esta masa fundida un terpolímero consistente en 68 partes en peso de etileno, 18 partes en peso de acetato de vinilo y 14 partes en peso de alcohol endometilentetrahidrobencílico y se agita hasta
35 disolución completa. La temperatura final de la masa fundida

320593

27 E



llega hasta aproximadamente 150 a 200°C.

Después de transformar la masa fundida resultante, con el aparato de estirado en láminas, en una lámina de aproximadamente 0,5 mm. de espesor, y después de enfriarse cortan tiras de 3 cm. de ancho y aproximadamente 15 cm. de largo para pegarlas con Agopor (véase el Ejemplo 9) de 3 mm. de grueso (fabricante firma Vorwerk & Sohn, Wuppertal). Para el material últimamente citado se han escogido las condiciones de activación de acuerdo con los precedentes ejemplos.

Con un Agopor recientemente asperizado se obtiene en el ensayo de resistencia a la separación según la norma DIN 53.274 un valor de 4 kg/cm y con un material no asperizado se obtiene un valor de 2,3 kg/cm.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 12 de Diciembre de 1.964, bajo el número D 46031 IVc/22i, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en los agentes para pegar objetos de caucho sintéticos y/o naturales con objetos de los mismos o de otros materiales, caracterizados porque di-



cho agente contiene al menos un copolímero de al menos etileno y acetato de vinilo.

5 2.- Mejoras según la reivindicación 1 caracterizadas porque el agente contiene adicionalmente resinas adhesivas conocidas, así como eventualmente materiales de carga y de refuerzo, colorantes, pigmentos, estabilizadores, plastificantes, absorbentes de ultravioleta, agentes protectores del envejecimiento, agentes protectores contra la fatiga y similares.

10 3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizadas porque el agente está presente en forma de una lámina o de una banda, eventualmente con una capa intermedia o inferior, preferiblemente de un producto textil abierto o de malla ancha.

15 4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque la capa intermedia o la inferior consisten en una rejilla, una red o una tela de alambre metálico, fibras de vidrio o fibras sintéticas.

20 5.- Mejoras introducidas en los agentes para pegar objetos de cauchos sintéticos y/o naturales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE 1966

P.A.

Alberto de Ezaburu
Por/Escriba

RN

M. A.