



326352

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida
en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA UNIR CAUCHOS SATURADOS O DE BAJA
INSATURACION A MATERIALES TEXTILES "



La presente invención se refiere a la unión entre
cauchos saturados, o de baja insaturación, y materiales tex-
tiles constituidos totalmente, o en gran parte, por fibras
o hilos sintéticos o semisintéticos, y se refiere particular-
5 mente a composiciones adhesivas perfeccionadas, y a métodos
para unir en los que se usan tales composiciones.

Muchos tipos de artículos de caucho, tales como cu-
biertas de neumáticos para vehículos, bandas transportadoras,
bandas en V, mangueras, y material de recubrimiento, son re-
10 forzados con materiales textiles, generalmente en forma de

326352



cordón o tela, a los que se une el caucho no vulcanizado. El efecto reforzante del material textil aumenta con la resistencia de la unión entre el caucho y el material textil, producida durante la vulcanización.

5 A diferencia del algodón, cuya unión no presenta problemas, los materiales textiles hechos de fibras o hilos sintéticos o semisintéticos solo se pueden unir con suficiente firmeza al caucho mediante adhesivos. Un adhesivo usado frecuentemente consiste en una dispersión acuosa de una resina de fenol-formaldehído condensada de forma incompleta, 10 y un terpolímero no vulcanizado de estireno, butadieno y vinilpiridina (véase "Adhesives Age", Abril 1961, págs. 32-36).

Esta composición adhesiva dá excelentes resultados con los cauchos muy insaturados, tales como el caucho natural y el caucho de estireno/butadieno. Sin embargo, es menos adecuada, y en muchos casos considerablemente menos adecuada, para su uso con cauchos saturados, tales como los consistentes en copolímeros de al menos dos alfa-alquenos, y 20 con cauchos de baja insaturación, tales como el caucho butilo o los copolímeros de al menos dos alfa-alquenos y al menos un hidrocarburo que tiene más de un doble enlace. Si, en la composición adhesiva, el terpolímero de estireno, butadieno y vinilpiridina es reemplazado por un caucho que tenga la misma composición que el caucho que ha de ser unido, 25 generalmente mejorará la resistencia de unión, pero de todas formas permanecerá por debajo del nivel de la obtenida entre cauchos naturales y materiales textiles.

Se ha descubierto ahora que se puede obtener una 30 unión más fuerte entre cauchos saturados, o de baja insatu-

326352



5 ración, y materiales textiles hechos de hilos sintéticos o semisintéticos, usando un adhesivo que comprende una resina de fenol/formaldehido condensada de forma incompleta, y un copolímero débilmente insaturado de etileno y un éster vinílico orgánico.

10 Por tanto, el procedimiento según la invención, para unir cauchos saturados, o de baja insaturación, a materiales textiles hechos completamente, o en gran parte, de fibras o hilos sintéticos o semisintéticos, comprende tratar el material textil con la composición adhesiva antes mencionada, que contiene una resina de fenol/formaldehido condensada de forma incompleta y un copolímero débilmente insaturado de etileno y un éster vinílico orgánico; aplicar al material textil así tratado una mezcla vulcanizable del caucho saturado, o de baja insaturación, y los agentes de vulcanización apropiados; y vulcanizar la masa compuesta así obtenida.

15 Aunque el adhesivo se puede aplicar también al material textil en estado seco o disuelto, se usa preferiblemente en forma de dispersión acuosa.

20 La resina de fenol/formaldehido condensada de forma incompleta se puede preparar por métodos conocidos, haciendo reaccionar formaldehido con un fenol monovalente o polivalente, por ejemplo el propio fenol, resorcina, pirogalol o fenoles alcoholados. La relación molar fenol/formaldehido puede variar entre 1:1 y 4:1, pero se prefiere usar una relación de 1,5 a 3 moles de formaldehido por mol de fenol.

25 La composición adhesiva se puede obtener en forma de dispersión, preparando la resina condensada de forma incompleta en una dispersión del copolímero de etileno y un éster vinílico, a pH de 7,5 a 9,5, y preferiblemente de 8 a 9.

30

326352



5 Cuando se usa este método, una vez añadidos el fenol y el formaldehído, se ha de dejar que la dispersión madure, hasta que los reaccionantes hayan reaccionado entre sí lo suficiente. También se puede añadir la resina en forma de un precondensado, comercialmente disponible, a una dispersión acuosa del copolímero de etileno y éster vinílico, junto con la cantidad adicional de formaldehído necesaria para la condensación completa de la resina, que se efectúa después de haberse tratado el material textil con la composición adhesiva.

10 En las composiciones adhesivas según la invención se usa preferiblemente una resina de resorcina/formaldehído.

15 Los copolímeros insaturados adecuados de etileno y ésteres vinílicos orgánicos son los copolímeros débilmente insaturados de etileno y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de mayor peso molecular, que pueden tener, o no, estructuras de cadena ramificada. En particular, los copolímeros
20 insaturados de etileno y acetato de vinilo dan resultados muy buenos. Estos copolímeros débilmente insaturados se pueden preparar por pirólisis de copolímeros saturados de etileno y ésteres vinílicos. Un procedimiento particularmente adecuado para efectuar esta pirólisis se describe en la Memoria
25 descriptiva de la patente holandesa, de la misma solicitante, titulada "Procedimiento para pirólicar un copolímero de etileno y un éster de vinilo", que se ha presentado simultáneamente con la presente solicitud, en el cual procedimiento la pirólisis se efectúa en presencia de un diluyente, a temperatura
30 de 225 a 350°C y a presión de al menos 90 atm. Los copolí-

326352



5 meros débilmente insaturados pueden contener de 0,5 a 10 enlaces etilénicos por 100 átomos de carbono de la cadena, pero preferiblemente deben contener de 3 a 5 de tales enlaces, y tener un contenido de éster vinílico no menor de 5% en moles.

10 Estos copolímeros se pueden dispersar en agua por métodos conocidos, por ejemplo por el procedimiento descrito en la Memoria descriptiva de la patente belga nº 616.065, en el cual procedimiento se disuelven los copolímeros en un disolvente orgánico adecuado, inmiscible con el agua, por ejemplo gasolina o dicloroetano, y la solución resultante se emulsifica en agua, por adición de emulsificantes y estabilizadores de emulsión, evaporándose luego el disolvente.

15 Como se ha indicado antes, la resina de fenol/formaldehído se puede añadir en forma de precondensado a la dispersión de copolímero o se puede preparar in situ en dicha dispersión. La relación en peso entre la resina y el copolímero de la dispersión puede estar comprendida dentro de un intervalo de valores, siendo muy adecuada una relación
20 de 0,15:1 a 0,20:1. El contenido total de resina y copolímero en la dispersión puede ser de 10 a 25%, según la naturaleza del material textil: Para el rayón es generalmente de aproximadamente 12% en peso, y para el nylon de aproximadamente 20% en peso.

25 El material textil se puede tratar con la dispersión acuosa del adhesivo, por ejemplo, haciéndolo pasar, ya sea en estado estirado o no estirado, a través de la dispersión. El tiempo de residencia del material textil en la dispersión se controla preferiblemente de forma que, una vez
30 seco, el peso del material textil haya aumentado en de 1 a 15%,

326352



y preferiblemente de 3 a 10%.

El procedimiento según la invención es particularmente adecuado para unir terpolímeros elastómeros a materiales textiles hechos de rayón o poliamidas, tal como nylon 6 y nylon6-6. Por "terpolímeros elastómeros" se quiere decir los cauchos de baja insaturación preparados por copolimerización a baja presión de al menos dos alfa-alquenos y una pequeña cantidad, generalmente menor del 10% en peso, de al menos un hidrocarburo que tenga más de un doble enlace. Son ejemplos de alfa-alquenos que se pueden usar en la preparación de terpolímeros el etileno, propileno, buteno-1, hexeno-1, hepteno-1, 4-metilpenteno-1 y dedeceno-1. Son hidrocarburos adecuados, que tienen más de un doble enlace, entre otros, el pentadieno-1,4, hexadieno-1,4, ciclopentadieno, dicitclopentadieno, ciclooctadieno, trivinilciclohexano, norbornenos y norbornadienos.

El procedimiento según la invención se puede usar también para unir a materiales textiles otros cauchos sintéticos de baja insaturación, por ejemplo cauchos butilo, e incluso cauchos sintéticos saturados tales como, por ejemplo, copolímeros amorfos de al menos dos alfa-alquenos, por ejemplo los de etileno y propileno.

En el caso de cauchos saturados, el procedimiento preferido de unión es uno en el que una mezcla vulcanizable de terpolímero elastómero, tal como se ha descrito antes, junto con los agentes de vulcanización adecuados, se aplica al material textil, después de haber sido tratado éste con la dispersión acuosa de la composición adhesiva según la invención, y se aplica una mezcla vulcanizable del caucho saturado y agentes de vulcanización apropiados, al material textil

326352



revestido con la composición adhesiva y terpolímero elastómero, y finalmente se vulcaniza la masa o capa compuesta resultante.

5 De esta forma, el caucho saturado se puede unir fuertemente al material textil, de forma indirecta, debido al hecho de que se produce una unión fuerte entre el caucho saturado y el terpolímero elastómero, y entre el terpolímero elastómero y el material textil.

10 En el procedimiento según la invención se puede hacer uso de los agentes de vulcanización empleados normalmente en la vulcanización de los cauchos de que se trata. Los agentes usados, tanto con los cauchos de baja insaturación como con el copolímero débilmente insaturado de etileno y un éster vinílico orgánico, consisten en una combinación de azufre y
15 uno o más aceleradores, o, si se desea, de uno o más peróxidos, ya estén combinados, o no, con azufre o sustancias que sustituyan al azufre, tales como antraceno y furfural, mientras que los cauchos saturados solo se pueden vulcanizar con peróxidos, ya estén combinados, o no, con azufre o sustancias
20 que sustituyan al azufre. Los agentes de vulcanización a usar con el copolímero de etileno y un éster vinílico no necesitan ser añadidos a la dispersión acuosa de estos, ya que el copolímero capta una cantidad suficiente de estos agentes desde el caucho a unir.

25 Se proporciona el siguiente ejemplo de la invención.

Ejemplo

30 Se dispersaron en agua 100 g de un copolímero insaturado de etileno y acetato de vinilo, que contenía 11,5% en moles de acetato de vinilo y 3,5 enlaces etilénicos por 100

326352



átomos de carbono de la cadena. Luego se mezcló la dispersión con una solución de 11 g de resorcina y 16,5 g de formalina (37% en peso de formaldehído) en agua. Se usó una cantidad de agua tal que se obtuvo una dispersión al 20% en peso. El pH de esta dispersión se llevo a un valor de 8,5, por adición de hidróxido sódico, tras lo cual se dejó madurar la dispersión durante 24 horas a temperatura ambiente.

Esta dispersión se usó para unir un terpolímero elastómero insaturado de etileno, propileno y dicitlopentadieno (50, 46 y 4% en peso, respectivamente), a un cordón de nylon 6. El terpolímero se había mezclado con agentes de vulcanización, para proporcionar una mezcla de la siguiente composición:

	Terpolímero	100 partes en peso
15	Oxido de cinc	5 partes en peso
	Acido esteárico	2 partes en peso
	Negro de humo (de horno, de extrusión rápida)	35 partes en peso
	Circosol 2 XH	5 partes en peso
	Disulfuro de tetrametiltiuram	1 parte en peso
20	2-mercaptobenzotiazol	0,5 partes en peso
	Azufre	1,5 partes en peso

Mientras se somete a una tensión de 180 g, un cordón de dos capas, de 1920 denier, se sumergió en la dispersión antes descrita de composición adhesiva, durante unos pocos segundos, a temperatura ambiente. Una vez seco el cordón, se halló que su peso había aumentado en el 8,5%.

Luego se introdujo el cordón en la mezcla de terpolímero, y el terpolímero más el cordón se vulcanizaron durante 30 min a 160°C. La resistencia de la unión se determinó mediante el llamado ensayo H, que ha sido descrito en India Rubber

326352



World, 114, págs. 213-219 (1946), por W.J. Lyons. La resistencia de la unión se determinó a 20, 80 y 100°C, y ascendió a 9,3, 6,0 y 5,0 kg por 10 mm de longitud de cordón, respectivamente.

5 Un cordón de rayón de dos capas, de 1650 denier, se unió al terpolímero de la misma forma, pero con la diferencia de que en vez de una dispersión al 20% se usó una dispersión al 12% de la composición adhesiva antes descrita. La resistencia de la unión ascendió entonces a 13,5, 7,5 y 6,0
10 kg por 10 mm de longitud unida, a temperaturas de 20, 80 y 100°C, respectivamente.

Para comparación, también se unió el terpolímero a los cordones antes mencionados, con ayuda de otros cuatro adhesivos, indicados por B, C, D y E. La composición adhesiva según la invención se indicó como A. Además de agua, estos adhesivos contenían los siguientes componentes:

	<u>Adhesivo</u>			
	B	C	D	E
Resorcina	11	11	11	11
20 Formaldehido	6	6	6	6
Terpolímero de butadieno, estireno y vinilpiridina (marca registrada Gentac)	100	-	-	50
Caucho butilo	-	100	-	-
25 Terpolímero de etileno, propileno y díciclopentadieno (50, 46 y 4% en peso)	-	-	100	50

Para unir el terpolímero al cordón de nylon se hizo uso de una dispersión al 20% de dichos adhesivos, mientras que se usó una dispersión al 12% de los adhesivos, para unirlo al
30 cordón de rayón. Las resistencias de la unión, expresadas en

326352

23 F



kg por 10 mm de longitud del cordón, y medidas a 20, 80 y 100°C, se indican en la tabla adjunta.

Tabla

		Cordón					
5	Adhesivo	Rayon			Nylon		
		20°C	80°C	100°C	20°C	80°C	100°C
	A	13,5	7,5	6,0	9,3	6,0	5,0
	B	10	-	4,5	6,0	-	-
	C	9	-	4,5	-	-	-
10	D	11	6,5	5,3	5,0	-	-
	E	10	-	5,5	5,0	-	-

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 7 de mayo de 1.965 N^o 65-05801, se acoge a los beneficios del art^o 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 esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

1.- Un procedimiento para unir cauchos saturados o de baja insaturación a materiales textiles consistentes totalmente o en gran parte en fibras o filamentos sintéticos o semisintéticos, procedimiento que comprende tratar el material textil con un adhesivo que comprende una resina de

326352



fenol-formaldehido incompletamente condensada y un copolí-
mero debilmente insaturado de etileno y un éster orgánico
de vinilo, aplicar una mezcla vulcanizable que contiene el
caucho saturado o de baja insaturación al material textil
5 así tratado y vulcanizar la masa o capa compuesta así ob-
tenida.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que se utiliza el adhesivo en forma de una dispersión
acuosa.

10 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1 ó 2, en el que la resina de fenol-formaldehido utilizada
es una resina de resorcina-formaldehido.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1-3, en el que dicho copolímero debilmente insaturado es
15 un copolímero debilmente insaturado de etileno y acetato
de vinilo.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-4,
en el que dicho copolímero debilmente insaturado contiene de
3 a 5 enlaces etilénicos por cada 100 átomos de carbono de
20 la cadena y tiene un contenido en éster vinílico de al me-
nos 5% en moles.

6.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1-5, en el que el material textil es un material textil de
rayón.

25 7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-5,
en el que el material textil es un material textil de polia-
mida.

8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-7,
en el que el caucho de baja insaturación es un copolímero de
30 al menos dos alquenos y al menos un hidrocarburo que tiene
más de un doble enlace etilénico.

326352



23

5 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que se aplica una mezcla vulcanizable que contiene un copolímero saturado de al menos dos alfa-alquenos, al caucho de baja insaturación no vulcanizado, después de lo cual se vulcaniza la masa o capa compuesta.

10.- Un procedimiento para unir cauchos saturados o de baja insaturación a materiales textiles.-

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

10 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 FEB. 1964

P.A.

Alberto de
Fco. F. de