

331792



PATENTE DE INVENCION

Le A 9688-Sp;

Memoria Descriptiva

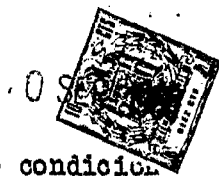
sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA ADHERIR GOMA CON TEXTILES Y METALES".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

En un gran número de productos de la industria del caucho, por ej. en los neumáticos de los vehículos, cintas de transporte, correas de transmisión, correas trapezoidales, mangueras, zapatos y otros, se incorporan en la mayoría de los casos unos textiles para

5.



su refuerzo. En todos los casos se impone como condición
prévia que exista una buena adhesión, lo que especialmen-
te al emplear fibras semi- o totalmente sintéticas no
se logra sin antes tomar unas medidas especiales.

5. Para lograr una adhesión suficiente con la
goma se deben, en la mayoría de los casos, impregnar
préviamente los textiles. Tales tratamientos previos se
efectúan prácticamente hoy día, en la mayoría de los
casos, con latex naturales y de caucho de síntesis bajo
10. adición de resinas de resorcina-formaldehído disueltas
o dispersadas en agua, que normalmente aún no se han ter-
minado de condensar y que, bajo la adición del formal-
dehído, continúan condensando en el transcurso del u
terior proceso de trabajo. En muchos casos, sin embargo,
15. el nivel de adhesión logrado mediante esta clase de im-
pregnaciones no resulta suficiente.

- En los últimos años se dieron a conocer pro-
cedimientos para la ulterior mejora de los procedimientos
y que consisten en agregarle a la mezcla de caucho, apli-
cada sobre el textil préviamente impregnado o no tratado,
20. préviamente unos compuestos determinados, de los cuales
se nombran un cierto número a continuación bajo los ejem-
plos para los disociadores de formaldehído, en combina-
ción con resorcina o ciertos derivados de resorcina indi-
cados más abajo.
25.

- Se ha descubierto ahora que se puede lograr
un aumento muy considerable de la adhesión entre la goma
y los textiles si a la mezcla de caucho vulcanizable, que
se aplica sobre el textil, y que a continuación se vulca-
niza, se le agregan además de, por una parte, compuestos
30.



- que al calentarse, en caso dado en presencia de agua, pueden disociar formaldehído, y además de, por otra parte, derivados bencénicos m-disustituídos, que están sustituidos por radicales amino o radicales hidroxí en caso dado eterados o esterificados, o sus condensados con dialquílketonas o formaldehído o aldehídos alquíllicos o aríllicos, ó, en lugar de los derivados bencénicos, 1,5-dihidroxinaftalina, adicionalmente materiales de carga de ácido silícico finamente dispersado. En lugar
5. de los derivados bencénicos antes mencionados se pueden emplear también resinas de resorcina-formaldehído
10. préviamente condensadas, pero no totalmente terminadas de condensar. La mejora en la adhesión no solo se presenta en los textiles que han sido sometidos a un tratamiento
15. prévio para mejorar la adhesión, sino también en escala especialmente digna de atención en los textiles no tratados préviamente. El nivel de adhesión que se logra mediante la adición del material de carga de ácido silícico y los derivados bencénicos arriba menciona-
20. dos no es naturalmente igual de elevado en todos los productos disociadores de formaldehído; la mejora en la adhesión es sin embargo en algunos "agentes de disociación" tan elevado que frecuentemente se obtienen con los textiles, que no han sido tratados préviamente,
25. efectos de adhesión tales como hasta ahora solo se podían lograr, según el actual estado de la técnica, mediante un tratamiento prévio de los textiles. Mediante el procedimiento según la presente invención resulta por lo tanto supérfluo el tratamiento prévio especial
30. de los textiles hasta ahora esencial en muchos campos



de aplicación.

- Bajo compuestos disociadores de formaldehído se entienden aquellas sustancias que al calentar, por ej. a temperaturas en la zona de 40 hasta 200°C, especialmente bajo las condiciones de vulcanización, en caso en presencia de agua, son capaces de disociar formaldehído. Al emplear éteres metilólicos o ésteres metilólicos se pueden presentar también reacciones bajo disociación de alcoholes o ácidos. A continuación se designan estos productos brevemente como "disociadores de formaldehído".
- 5.
- 10.

- Como ejemplos de los disociadores de formaldehído sean mencionados los siguientes: metilenamino-acetonitrilo trimérico, 1-aza-3,7-dioxabicyclo [3,3,0]-octano u oxazolidinas, bis-(1,3-oxazolidino)-metano, octahidro-1,3-benzoxazol, tetrahidro-1,3-oxacina, éteres dialquilamino-metil-alquílicos, éteres dialilamino-metil-alquílicos (véase por ej, patente belga 621 923), tales como por ej. 4,4-dimetil-1,3-oxazolidina, bis-(4,4-dimetil-1,3-oxazolidino)-metano, N-n-butyl-5(6)-ciano)octahidro-1,3-benzoxazol, 3-n-butyl-tetrahidro-1,3-oxacina, éter diisopropil-aminometil-etílico, éter dialil-aminometil-etílico, hexa(metoximetil)melamina, amidas del ácido N-metilol-carboxílico, tales como por ej. N-metilol-acetamida, N-metilol, butiramida, N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metilol-succinimida, N-metilol-maleimida. Ejemplos de otros disociadores de formaldehído son: 1,8-di(metilenamino)-p-mentano o azometinas, tales como por ej. α - α -dimetil-bencil-azometina (véase patente USA 2 512 128), ó ciclotrimetilentriaminas, tales como por ej. N,N',N"-trimetil-diclotrimetilentriamina ó N,N',N"-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- trietil-ciclotrimetilentriamina, diaminometanos di-sustituídos en ambos átomos de nitrógeno, tales como por ej. bis [di(cianometil)-amino]metano ó bis-(dialilamino) metano, imidazolidinas sustituidas en ambos átomos de nitrógeno, tales como por ej. N,N'-difeníl-imidazolidina ó N,N'-dibencil-imidazolidina, o hexahidropirimidinas sustituidas en ambos átomos de nitrógeno, tales como por ej. N,N' -din-hexil-hexahidropirimidina (véase patente belga 624 519). Como ulterior cicloheterico sea mencionada la hexametilentetramina.
- 5.
- 10.

- Otros disociadores de formaldehído empleados según la presente invención son los metilolmelaminas, tales como hexametilolmelamina, cuyos radicales hidroxí están, a opción, total o parcialmente eterados o esterificados. La hexametilolmelamina empleada no necesita estar presente en forma pura, sino que se pueden emplear productos que tengan un contenido algo inferior en formaldehído o que muestren un contenido en productos de condensación de peso molecular más elevado. La hexametilolmelamina se puede obtener en forma convencional, por ej. mediante reacción de aprox. 1 Mol de melamina con aprox. 6 moles de solución acuosa de formaldehído (véase "Helvética química acta" 24, pág. 315 E, Patente suiza 197 486 y Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica)" tomo 8, pág. 242).
- 15.
- 20.
- 25.

- En lugar de la hexametilolmelamina se pueden emplear, como ya se ha mencionado, también sus ésteres ó éteres, que se pueden considerar como compuestos metilólicos encubiertos. En el presente caso son adecuados, como también en los casos indicados a continuación del
- 30.



- empleo de éteres o ésteres, especialmente los éteres de alquilo inferior, tales como por ej. el éter metílico, etílico, propílico, butílico y alílico, pudiendo estar eterados de 1 hasta 6 radicales hidroxilo. Como ésteres sean mencionados especialmente los ésteres del ácido
5. carboxílico alifático inferior, tales como los acetatos y propionatos. Ejemplos de tales compuestos son el hexametilol-melamin-acetato, el hexametilmelamin-propionato. Además se pueden emplear naturalmente las metilol-
10. melaminas que, por molécula, contienen como máximo 5, preferentemente 3 hasta 5 radicales metilólicos, pudiendo estar todos o algunos de los radicales metilólicos eterados o esterificados. La preparación de los compuestos se realiza según métodos convencionales mediante
15. reacción de la melamina con la cantidad de formaldehído deseada en cada caso y, en caso dado, mediante eteración o bien esterificación de los compuestos metilólicos así obtenidos (véase Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica)",
20. Tomo 8, pág. 358). Por lo general no se obtienen con este procedimiento compuestos químicamente unitarios, sino mezclas de distintos tipos de compuestos metilólicos, que asimismo pueden ser empleadas. Para los ésteres y los éteres vale en forma análoga lo indicado
25. para la hexametilmelamina. Ejemplos de tales compuestos son: pentametilol-melamina-acetato, pentametilol-melamina-propionato.

Además se pueden emplear los tetrametilol-

30. hidrazodicarbonamidas, cuyos radicales hidroxí, en caso dado, están todos o parcialmente eterados o este-



- rificados. Preferentemente se emplea la tetrametilol-
-hidrazodicarbonamida, que se obtiene por reacción de
hidrazodicarbonamida con 4 moles de formaldehído (véase
Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie (Métodos
de la química orgánica)" Tomo 14/2, pág. 352), en forma
5. cristalizada. En lugar del compuesto puro (p.f. 149°C)
se pueden utilizar, sin embargo, también productos de
condensación resinosos que contengan más o menos formal-
dehídos. Ejemplos de los ésteres y éteres son: Tetra-
10. metilol-hidrazodicarbonamida-acetato y -propionato.
- Además se pueden emplear los siguientes com-
puestos como disociadores de formaldehído: Tetrametilol-
-acetileno-diúrea, en la cual los radicales hidroxilo
están todos o en parte eterados o esterificados. La te-
15. trametilol-acetileno-diúrea no precisa estar presente
en forma pura sino que también se pueden emplear produc-
tos que tengan un contenido algo más reducido en for-
maldehído o que muestren un contenido de productos de
condensación de peso molecular más elevado. La prepara-
20. ción de la tetrametilol-acetileno-diúrea se puede realizar
en forma tradicional, por ej. según Houben-Weyl "Makromo-
lekulare Chemie (Química Macromolecular)" 2, pág. 353.
Ejemplos de los ésteres y éteres son: tetrametilol-ace-
tileno-diúrea-tetrametiléter, tetrametilol-acetileno-
25. -diúrea-tetraacetato.

- Compuestos metilólicos disociadores de for-
maldehído, especialmente los compuestos N-metilólicos así
como sus derivados, en los cuales los radicales hidroxilo
están eterados o esterificados en su totalidad o parcial-
30. mente, son por ej. la N,N'-dimetilol-úrea, dimetilol-



-úrea-dimetiléter, N,N'-dimetilol-uron-dimetiléter, metilen-bis-(metilol-úrea-metiléter), dimetilol-úrea-di-n-butiléter.

5. Las 1,3,5-dioxacinas N-sustituídas, que en el átomo de nitrógeno pueden estar sustituídas por restos de alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, rectos o ramificados, saturados o sin saturar, en caso dado sustituídos, pudiendo el sustituyente contener ulteriores anillos dioxacínicos. Ejemplos de tales compuestos son:
10. N-alil-1,3,5-dioxacina, N-n-butil-1,3,5-dioxacina, N-isobutil-1,3,5-dioxacina, N-ciclohexil-1,3,5-dioxacina, N-fenil-1,3,5-dioxacina, N-(β -hidroxietil)-1,3,5-dioxacina, N-etilacetato-1,3,5-dioxacina ó N,N'-etileno-bis(1,3,5-dioxacina).
15. Las dioxacinas se pueden por ejemplo preparar en forma conocida mediante reacción de las aminas correspondientes con un exceso de formaldehído. En lugar de los compuestos puros se pueden emplear también las mezclas con productos de condensación que se forman durante esta preparación y que contienen más o menos formaldehído. También se puede emplear el p-formaldehído.
20. Efectos de adherencia especialmente buenos se obtienen al emplear mezclas de caucho con el aditivo según la presente invención de materiales de carga de ácido silícico si en combinación con resorcina se agregan a la mezcla los compuestos siguientes: hexametilolmelamina, hexametilol-melamina-pentametil-éter, una mezcla de hexametilolmelamina-tetrametiléter y -trimetiléter, pentametilolmelamina-trimetiléter, tetrametilolhidrazo-
25. dicarbonamida, tetrametilol-acetilendiúrea, N,N'-dimetilol-
- 30.



-úrea, N-metilol-dicandiamida, metilenamino-acetonitrilo, N,alil-dioxacina, N-fenil-dioxacina, 1-aza-3,7-dioxa-bis-ciclo-[3,3,0]octano.

- Como ya se ha mencionado, se emplean los di-
5. sociadores de formaldehído junto con resorcina u otros derivados bencénicos que ventajosamente están sustituidos en la posición m por radicales amino o radicales hidroxil en caso dado eterados o esterificados, o sus condensados con dialquiloetonas o formaldehído o aldehídos alquílicos o
10. arílicos ó 1,5-dihidroxinaftalina. Ejemplos de tales derivados son: m-aminofenol, m-fenilendiamina, resorcina-diacetato o -propionato ó -butirato, éter resorcimonometílico o propílico. También se pueden emplear como aditivos para la mezcla las resinas de resorcina-formaldehído
15. préviamente condensadas pero aún no terminadas de condensar.

- Al emplear la resorcina especialmente eficaz ha demostrado ser ventajoso, para el proceso de elaboración, emplear aquellos disociadores de formaldehído en los
20. cuales es soluble la resorcina, pues las soluciones de resorcina en los disociadores de formaldehído se pueden agregar después de enfriar las mezclas de caucho a temperaturas por debajo de los 100°C, en caso dado junto con el azufre o bien los aceleradores de vulcanización. De esta
25. manera evita para la mezcla de la resorcina el margen de temperatura en el cual debido a la fuerte formación de humo pueda molestar en gran escala a las personas ocupadas en la elaboración. En forma similar se pueden evitar las molestias debidas a las formaciones de humo por la resorcina disolviendo la resorcina en reblandecedores adecuados
- 30.



y mezclando entonces ulteriormente al final del proceso de mezcla.

- Esencial para el extraordinario aumento según la presente invención de la adhesión es el empleo de materiales de relleno reforzadores de ácido silícico finamente disperso. Bajo materiales de relleno reforzadores de ácido silícico finamente disperso se deben entender aquí las substancias con un contenido en ácido silícico de más del 80% en peso, calculado sobre el material de relleno secado, y una superficie específica medida según BET (S. Brunauer, P.H. Emmet, E.Teller, Journal of the American Chemical Society 60, 309 (1938)) de aprox. 70 hasta 400 m²/g, preferentemente 80 hasta aprox. 200 m²/g, correspondiente a un tamaño medio de partícula primaria de aprox. 0,007 hasta 0,04 μ preferentemente con un tamaño medio de partícula primaria de aprox. 0,013 hasta aprox. 0,035 μ . La preparación de tales materiales de relleno de ácido silícico se puede efectuar por ej. mediante precipitación de soluciones de silicato o mediante hidrólisis de haluros de silicio en fase gaseosa o mediante volatización, por vía de monóxido de silicio como etapa intermedia, a temperaturas elevadas. Para el procedimiento según la presente invención se da preferencia a los materiales de relleno de ácido silícico que se han obtenido por precipitación.
5. Los materiales de relleno de ácido silícico pueden contener en caso dado silicatos, tales como por ej. silicatos de calcio y/o de aluminio.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se ha demostrado que un aumento de la dosificación de ácido graso por encima del nivel normal, por ej. un contenido de ácido estearínico de 1 hasta 5 % en
- 30.



peso, preferentemente 2 hasta 3% en peso, referido al caucho, frecuentemente aumenta más aún el efecto de adhesión de las mezclas de caucho según la presente invención.

- En la mezcla de caucho prevista para su aplicación sobre textiles se logra un efecto de adhesión verdaderamente bueno si el aditivo en material de relleno de ácido silícico activo asciende por lo menos al 15% en peso referido al caucho. Con aditivos más reducidos bajo la adhesión; con aditivos mayores se puede aumentar aún considerablemente la adhesión. Por encima del 70% en peso hasta el 100% en peso, referido al caucho, el aumento del efecto de adhesión resulta solo reducido (los porcentajes referidos al caucho). La dosificación del disociador de formaldehído se encuentra convenientemente entre 0,2 y 10% en peso, preferentemente entre 0,5 y 5% en peso, referido al caucho. Mediante la adición de resorcinol u otros derivados bencénicos m-sustituídos en cantidades aproximadamente iguales, pero ventajosamente entre 0,5 veces y dos veces la cantidad del disociador de formaldehído, se aumenta considerablemente el efecto mejorador de la adhesión. Al mezclar la resorcina debiera encontrarse la temperatura de mezcla por encima del punto de fusión de la resorcina (por encima de aprox. 115°C); También al emplear los otros derivados bencénicos mencionados es favorable que, durante su mezcla, la temperatura de la mezcla de caucho se encuentre por encima del punto de fusión de estas sustancias.

- Como tipos de caucho entran en consideración tanto el caucho natural como también el caucho sintético, tales como los polímeros mixtos de butadieno-estirolo, butadieno-acrilonitrilo, isobutileno-isopreno, etileno-propil-



leno (en la mayoría de los casos con un tercer componente, tal como por ej. dicitlopentadieno, 1,4-hexadieno) además poliisopreno, polibutadieno, policlorobutadieno y otros, así como sus mezclas.

5. Como textiles son adecuados los hilos (especialmente los hilos acordonados) así como los tejidos y tricotados de toda clase de fibras, tales como rayón, poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo, algodón, cristal y otros. También se pueden emplear alambres gruesos de
10. poliamida o bien poliéster, así como hilos acordonados de acero en bruto y de alambre galvanizado o metalizado con latón. Si se desea una impregnación previa de los textiles para mejorar la adhesión se puede realizar ésta en los baños de impregnación convencionales en la técnica,
15. que contienen por ejemplo latex a base de caucho natural, polímeros de butadieno-estirolo, butadieno-acrilonitrilo, clorobutadieno, butadieno-estirolo-vinilpiridina o sus mezclas así como preferentemente resinas de resorcina-formaldehído.
20. La aplicación de las mezclas de caucho según la presente invención sobre los textiles se efectúa según los métodos tradicionales en la industria del caucho. Aquí se emplean las mezclas de caucho preferentemente en forma sólida. Pero también se pueden aplicar soluciones de las
25. mezclas en disolventes orgánicos, por ej. pintando, impregnando o rociando, como capa intermedia facilitadora de la adhesión sobre el tejido. Contrario a algunos otros procedimientos de esta clase empleados en la técnica, tal como por ej. en las soluciones de mezclas de caucho con
30. aditivos de isocianato, ofrecen las soluciones de las



mezclas según la presente invención la importante ventaja técnica de una capacidad de almacenamiento larga. Después del tratamiento previo, para facilitar la adhesión, se puede efectuar el ulterior recubrimiento con capas de los textiles mediante aplicación o revestimiento con mezclas libres de aditivo.

No es necesario que los tres componentes de la mezcla según la presente invención, es decir la resorcina, el disociador de formaldehído y los materiales de relleno reforzadores de ácido silícico, estén contenidos desde un principio en la mezcla de caucho. También se pueden aplicar uno o dos de los componentes mencionados, por ej. la resorcina o bien la resorcina y/o el disociador de formaldehído en forma de una solución, previamente sobre el textil y agregar solo el o los componente(s) restante(s) a la mezcla de caucho, de manera que los tres componentes que entran en consideración se reúnan solo al efectuar la vulcanización. Aquí se pueden emplear por una parte solo disolventes orgánicos; por otra parte se puede sin embargo emulsionar también una solución concentrada en disolvente orgánico con ayuda de un emulsionador adecuado en agua y por lo tanto, al aplicar sobre el textil, trabajar ampliamente en el medio acuoso a preferir desde el punto de vista técnico. También con este procedimiento se pueden evitar ampliamente las molestias por el humo de la resorcina a temperaturas elevadas.

Se ha demostrado que la combinación según la presente invención de disociadores de formaldehído, resorcina o los mencionados derivados resorcínicos o las



- resinas previamente condensadas de resorcina-formaldehído y de materiales de relleno de ácido silícico finamente disperso, también en el latex de los mencionados tipos de caucho produce una considerable mejora de la adhesión con los textiles. Aquí se introducen los dos componentes mencionados en primer lugar como soluciones o dispersiones acuosas en la mezcla de latex; la adición del ácido silícico finamente disperso se efectúa en forma de soles de ácido silícico acuosos en los cuales las partículas primarias del ácido silícico se encuentran dentro del margen mencionado para las partículas primarias de los materiales de relleno.

- La vulcanización de los artículos terminados se puede realizar en la forma acostumbrada. Sin embargo también son posibles -dando como condición previa una constitución correspondiente de la mezcla - tiempos de calentamiento muy breves a temperaturas muy elevadas, tal como por ej. durante 1 hasta 2 minutos a 180°C ó aprox. 0,5 hasta 1 minuto a 200°C.

- En los ejemplos siguientes se emplearon los siguientes materiales de relleno de ácido silícico:
- Material de relleno de ácido silícico 1:

- Acido silícico comercial normal, obtenido por precipitación de solución de silicato, con una superficie específica de 180 m²/g (por ej. el producto comercial "Vulkasil S" de Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen).

Material de relleno de ácido silícico 2:

- Acido silícico conteniendo silicato de calcio, comercial normal, obtenido por precipitación de



solución de silicato, con una superficie específica de 80 m²/g (por ej. el producto comercial "Vulkasil C" de Farbenfabriken Bayer AG. Leverkusen).

Material de relleno de ácido silícico 3:

5. Acido silícico comercial normal, obtenido por hidrólisis en fase gaseosa, con una superficie específica de 200 m²/g.

Ejemplo 1

En un laminador mezclador se prepararon las si-

10. guientes mezclas de caucho:

	<u>Mezcla la</u>	<u>Mezcla lb</u>	<u>Mezcla lc</u>	<u>Mezcla ld</u>
	(Partes en		peso)	
Caucho natural	50,0	50,0	50,0	50,0
Caucho de estírol-butadieno	50,0	50,0	50,0	50,0
Hollín HAF	20,0	20,0	20,0	20,0
Hollín MT	45,0	45,0	10,0	10,0
Material de relleno de ácido silícico 1	-	-	30,0	30,0
Resorcina	-	2,5	-	2,5
Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0	5,0
Acido estearínico	1,0	1,0	1,0	1,0
Sucedáneo del caucho (Faktis)	10,0	10,0	10,0	10,0
Aceite mineral aromático	3,0	3,0	3,0	3,0
Difenilamina estírolizada	1,5	1,5	1,5	1,5
Benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida	1,8	1,8	1,8	1,8
Producto de condensación de acroleína con bases aromáticas	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	2,0	2,0	2,0	2,0
Eter hexametilolmelamin-pentametilico	-	2,5	-	2,5



- Para las mezclas lb y ld se prepararon primeramente unas mezclas previas de caucho, hollín, material de relleno de ácido silícico y resorcina a una temperatura de mezcla de 130°C. Después de enfriar
5. estas mezclas previas a aprox. 100°C se adicionaron y mezclaron los restantes componentes de la mezcla y al final se agregó el éter hexametilolmelamin-pentamético. Las mezclas Ia y Ic se prepararon en igual forma, pero sin la adición del éter hexametilolmelamin-pentamético.
10. Unas placas de aprox. 1 mm de espesor de estas mezclas se colocaron cada vez entre dos secciones de tejido cruzado, no tratado previamente, de algodón (105 hilos de urdimbre mN 20/2 por 10 cm, 105 hilos de trama mN 20/2 por 10 cm, peso por m² 240 g), de rayón (240
15. hilos de urdimbre Td 450/1 por 10 cm, 110 hilos de trama Td 900/1 por 10 cm, peso por m² 320 g), de nylon (250 hilos de urdimbre Td 810/1 por 10 cm, 120 hilos de trama Td 810 por 10 cm, peso por m² 440 g) y de poliéster (170 hilos de urdimbre Td 900/1 por 10 cm, 130 hilos de
20. trama Td 1000/1 por 10 cm, peso por m² 370 g) y después se vulcanizaron en una prensa bajo una presión de 20 kg/cm². De las placas así obtenidas se punzonaron tiras de 2,5 cm de ancho. En una máquina de ensayos de dilatación-tracción con indicación de fuerza, sin inercia, se deter-
25. minó a temperatura ambiente la fuerza necesaria para separar una tira de tejido de la goma. La evaluación de los resultados del ensayo se efectuó a base de un diagrama de fuerza-dilatación, determinándose cada vez el valor medio de los 10 valores máximos de un diagrama. Las cifras
30. de ensayo indicadas a continuación se obtuvieron de cada



vez 5 tiras de ensayo. Se obtuvieron los siguientes resultados:

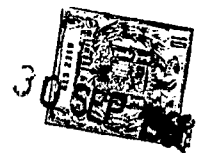
Tejido	Poder adherente en kg por 2,5 cm con la mezcla			
	la	lb	lc	ld
Tejido de algodón	2,7	4,6	3,8	8,6
Tejido de rayón	1,5	2,5	3,2	15,8
Tejido de nylon	1,1	3,3	2,4	17,5
Tejido de poliéster	1,0	2,3	2,4	5,6

Ejemplo 2

5. Ensayos análogos al ejemplo 1) se efectuaron con los mismos tejidos sin tratar previamente, pero con las mezclas modificadas 2a) hasta 2e). La parte de las mezclas que no varió durante la modificación se denomina a continuación como mezcla básica I. Tenía la siguiente composición:
- 10.

Mezcla básica I

Caucho natural	50,0 partes en peso
Caucho de estireno-butadieno	50,0 " " "
Hollín HAF	20,0 " " "
Hollín MT	10,0 " " "
Oxido de cinc	5,0 " " "
Acido estearínico	1,0 " " "
Sucedáneo del caucho (Faktis)	10,0 " " "
Aceite mineral aromático	3,0 " " "
Difenilamina estireolizada	1,5 " " "
Benzotiacil-2-ciclohexil-sulfenamida	1,8 " " "
Producto de condensación de acroleína con bases aromáticas	1,0 " " "
Azufre	2,0 " " "



Los ulteriores aditivos a la mezcla básica I se desprenden de la tabla a continuación:

Clase de aditivos	Aditivos a la mezcla básica I en partes en peso. Denominación de las mezclas				
	2a	2b	2c	2d	2e
Hollín MT	35,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Material de relleno de ácido silícico 2	-	40,0	40,0	-	-
Material de relleno de ácido silícico 3	-	-	-	30,0	30,0
Resorcina	-	-	2,5	-	2,5
Hexametilolmelamina	-	-	2,0	-	-
Eter hexametilolmelamin-pentametilico	-	-	-	-	2,5

Al realizar el ensayo de adhesión según el ejemplo 1) se obtuvieron los resultados siguientes:

Tejido	Poder adherente en kg por 2,5 cm				
	con la mezcla 2a	2b	2c	2d	2e
Tejido de algodón	2,7	3,5	11,3	2,6	6,1
Tejido de rayón	1,5	1,5	13,4	0,5	15,2
Tejido de nylon	1,1	1,2	26,7	2,5	14,4
Tejido de poliéster	1,0	1,2	9,0	0,4	4,8

Ejemplo 3

En forma análoga a los ensayos en el ejemplo 2 se hicieron ensayos de adhesión empleando los mismos tejidos, sin tratar previamente, con las siguientes mezclas 3a) hasta 3c), mencionándose nuevamente los aditivos a la mezcla básica I indicada en el ejemplo 2.



Clase de aditivos	Aditivos a la mezcla básica I en partes en peso Denominación de las mezclas		
	3a	3b	3c
Hollín MT	35,0	35,0	10,0
Material de relleno de ácido silícico	-	-	30,0
Resorcina	-	2,5	2,5
Tetrametilolhidrazon-dicarbonamida	-	2,0	2,0

Se obtuvieron los siguientes poderes

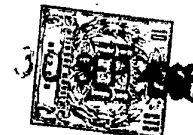
adherentes:

Tejido	Poder adherente en kg por 2,5 cm con la mezcla		
	3a	3b	3c
Tejido de algodón	2,7	7,0	12,9
Tejido de rayón	1,5	4,8	17,5
Tejido de nylon	1,1	9,5	24,7
Tejido de poliéster	1,0	2,0	8,0

Ejemplo 4

Análogo al ejemplo 2 se prepararon y se ensayaron las siguientes mezclas:

Clase de aditivos	Aditivos a la mezcla básica I en partes en peso. Denominación de las mezclas			
	4a	4b	4c	4d
Hollín MT	35,0	35,0	10,0	10,0
Material de relleno de ácido silícico I	-	-	30,0	30,0
Resorcina	-	1,3	1,3	2,6
1-aza-3,7-dioxabicyclo [3.3,0]octano	-	1,0	1,0	2,0



Se obtuvieron los siguientes poderes de adhesión:

Tejido	Poder adherente en kg/por 2,5 cm con la mezcla			
	4a	4b	4c	4d
Tejido de rayón	1,5	2,2	6,5	7,3
Tejido de nylon	1,1	3,4	7,4	11,3

Ejemplo 5

Análogo al ejemplo 2 se prepararon y ensayaron las mezclas siguientes:

Clase de aditivos	Aditivos a la mezcla básica I en partes en peso. Denominación de las mezclas				
	5a	5b	5c	5d	5e
Hollín MT	35,0	35,0	10,0	35,0	10,0
Material de relleno de ácido silícico	-	-	30,0	-	30,0
Resorcina	-	2,5	2,5	2,5	2,5
N-alil-1,3,5-dioxacina	-	2,0	2,0	-	-
N-fenil-1,3,5-dioxacina	-	-	-	2,0	2,0

Los resultados fueron los siguientes:

Tejido	Poder adherente en kg por 2,5 cm con la mezcla				
	5a	5b	5c	5d	5e
Tejido de nylon	1,1	5,6	12,1	9,7	11,5

Ejemplo 6

Análogo al ejemplo 2 se efectuaron ensayos de poder adherente con tejido de cristal (225 hilos de urdimbre Td 580 por 10 cm, 150 hilos de trama Td 580 por 10 cm, peso/m² 280 g). Se emplearon aquí las mezclas 1a, 1b, 1c, 1d y 2c. Se obtuvieron los resultados siguientes:



Poder adherente en kg por 2,5 cm con la
mezcla la lb lc ld 2c

Tejido de cristal	1,1	1,4	1,3	6,0	9,5
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----

Ejemplo 7

5. En forma análoga al ejemplo 1 se efectuaron ensayos con las siguientes mezclas a base de caucho de butadieno-acrilnitrilo:

Clase de los componentes de la mezcla	Componentes de la mezcla en partes en peso Denominación de las mezclas				
	7a	7b	7c	7d	7e
Caucho de butadieno- acrilnitrilo	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hollín SRF	30,0	30,0	25,0	25,0	25,0
Hollín FEF	20,0	20,0	-	-	-
Material de relleno de ácido silícico 1	-	-	30,0	30,0	30,0
Resorcina	-	2,5	-	2,5	2,5
Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Resina cumarónica	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Xilól-resina formal- dehídica	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Acido esteárico	2,5	2,5	0,5	0,5	2,5
N-fenil-N'-ciclohexil- p-fenilendiamina	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Fenil- α -naftilamina	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Azufre	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
N-dietil-2-benzotiacil- sulfenamida	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Eter hexametilolmelamin pentametilico	-	2,5	-	2,5	2,5



Como en el ejemplo 1 se prepararon primera-
mente mezclas previas de caucho, hollín, materiales de
relleno de ácido silícico y resorcina a unos 130°C.

Los componentes restantes se agregaron y mez-
claron después de enfriar a unos 100°C (véase ejemplo 1).

El ulterior proceso de ensayos fué también
aquí el mismo como en el ejemplo 1. Se emplearon los mis-
mos tejidos no impregnados. Los resultados fueron los si-
guientes:

Tejido	Poder adherente en kg por 2,5 cm con la mezcla	7a 7b 7c 7d 7e				
		7a	7b	7c	7d	7e
Tejido de algodón	5,4	6,9	8,5	10,2	10,8	
Tejido de rayón	2,6	11,2	4,9	7,2	17,5	
Tejido de nylon	1,8	23,0	3,0	29,3	38,5	
Tejido de poliéster	2,0	7,5	4,4	4,9	9,1	

Ejemplo 8

Se ha de demostrar que también en los textiles
ya impregnados, para mejorar la adhesión, mediante los
aditivos según la presente invención la adherencia se
aumenta aún más. Se comprobó por una parte a base de la
solución de una mezcla de caucho con cordón de poliéster
tratado previamente con isocianato (Td 800/1 x 2) y por
otra parte a base de latex y cordón de nylon tratado pré-
viamente con resorcina-resina de formaldehído (Td 1680/1
x 2).

La mezcla de caucho 8a empleada para el tratamiento
previo del cordón de poliéster tenía la siguiente compo-
sición:



	<u>M e z c l a</u>	<u>8a</u>
	Caucho natural	100,0 partes en peso
	Blanco de cinc	20,0 partes en peso
	Hollín HAF	40,0 " " "
5.	Resina cumarónica	4,0 " " "
	Aceite mineral aromático	3,0 " " "

Después de disolver esta mezcla 8a) en benceno en proporción 1:5 se agregaron 5 partes en peso de trifenilmetantrisisocianato, calculado sobre la mezcla de caucho seco. Con esta solución se impregnó el cordón de poliéster.

El cordón de nylon se trató con un preparado de impregnación de la siguiente composición:

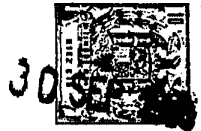
		Partes en peso
15.	Latex de un polimerizado mixto de butadieno, estírol y vinilpiridina, al 40 %	250,0
	Resina de resorcina-formaldehído previamente condensada	20,0
20.	Solución de formaldehído, al 30 %	20,0
	Agua	340,0
		<hr/>
		630,0

Contenido total en seco 20 %

En el transcurso del proceso de secado se calentaron estos hilos de nylon durante aprox. 10 minutos a 135°C.

Para la vulcanización del cordón de poliéster y de nylon previamente tratado se emplearon las mezclas la), lb), lc) y ld).

Entre cada vez dos tiras de 40 cm de longitud,



3 mm de espesor y 2 cm de ancho de estas mezclas mencionadas se incorporaron los hilos acordonados perpendicularmente a la dirección de las tiras y a distancia de 1,5 cm. La vulcanización de los cuerpos de ensayo que contienen los hilos se efectuó en 50 minutos a 138°C.

5.

Para determinar la adhesión estática se punzaron de las distintas tiras de ensayo unos cuerpos de ensayo individuales de 1,5 cm de longitud de manera que cada vez un hilo acordonado (con un encamado de 2 cm de su longitud) se encuentre en el centro. Después de calentar previamente a 80°C se midió, en un recinto a 80°C, la fuerza que es necesaria para extraer el hilo fuera de la goma.

10.

15.

El método de ensayo está detalladamente descrito en "Bayer-Mitteilungen fuer die Gummi-Industrie" (Informes de Bayer para la Industria del caucho) N° 29, pág. 71 hasta 78.

Se lograron los siguientes adherencias:

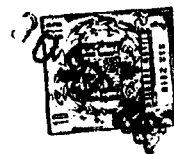
20.

Poder adherente estático a 80°C

Mezclas	Cordón de poliéster tratado previamente	Cordón de nylon tratado previamente
Mezcla la)	6,3kg	14,4 kg
Mezcla lb)	8,8 kg	18,2 kg
Mezcla lo)	10,2 kg	19,4 kg
Mezcla ld)	12,6 kg	a más de 20 kg se rompieron todos los hilos

Ejemplo 9

Las mezclas la), lb) y ld) se disolvieron en proporción 1:4,5 en benceno y después, en una máquina, se aplicó en varias pasadas con un grosor de aprox. 0,5 mm sobre el tejido de rayón descrito en el ejemplo 1.



Después de secar se doblaron las secciones de tejido y después se vulcanizaron en parte en la prensa bajo una fuerza de presión de 20 kg/cm², en parte en vapor recalentado de 2,5 atm y en parte en aire caliente de 138°C (2,5 atm) con una presión de aire adicional de 3 atm.

De las placas vulcanizadas se punzonaron unas tiras de 2,5 cm de ancho que se comprobaron entonces en forma análoga a los ensayos en el ejemplo 1.

10. Los resultados fueron los siguientes:

Soluciones de aplicación	Poder adherente de tejidos de rayón aplicados en kg 2,5 cm		
	Vulcanización		
	en la prensa 50' a 2,5 atm	en vapor recalentado de 2,5 atm 50'	En aire caliente de 138°C + 3 atm de presión de aire
Solución de la mezcla 1a)	2,3 kg	1,8 kg	,3,5 kg
Solución de la mezcla 1b)	3,4 kg	2,5 kg	6,5 kg
Solución de la mezcla 1d)	10,0 kg	7,1 kg	10,4 kg

Ejemplo 10

Se comprueba el efecto de los aditivos según la presente invención, en mezclas para neumáticos de caucho natural puro, en la adhesión de cordón de rayón no impregnado e impregnado. Las mezclas de caucho empleadas tenían la siguiente composición:

	10a (partes en peso)	10b	10c	10d
Caucho natural	100,0	100,0	100,0	100,0
Blanco de cinc	2,0	2,0	2,0	2,0
Hollín SRF	25,0	25,0	-	-



Materia ^l . de relleno de ácido silícico l	-	-	25,0	25,0
Resorcina	-	2,5	-	2,5
Acido estearínico	0,5	0,5	-	-
Alquitrán de pino	3,0	3,0	3,0	3,0
Fenil- β -naftilamina	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	2,3	2,3	2,0	2,0
Benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida	0,5	0,8	1,0	1,0
Cinc ácido dietilditio-carbámico	-	-	0,4	0,4
Eter hexametilolmelamin-pentamético	-	2,5	-	2,5

En estas mezclas se introdujeron por una parte cordón de rayón (Td 1650/1 x 2) totalmente sin tratar y, por otra parte, el mismo cordón de rayón que se había tratado previamente con la siguiente substancia de impregnación.

	Partes en peso
Latex de caucho natural, al 60%	125,0
Latex de un polimerizado mixto de butadieno, estírol y vinilpiridina, al 40%	62,5
Resina de resorcina-formaldehido, previamente condensada	20,0
Solución de formaldehido, al 30 %	20,0
Agua	1872,5
	2100,0

Contenido seco total 6%

La incorporación y vulcanización de los hilos se efectuó según el procedimiento descrito en el ejemplo 8. También la determinación de adherencia estática se realizó según el ejemplo 8.

La determinación del poder de adherencia di-



námico se efectuó por el contrario montando las tiras de ensayo arriba descritas en la parte móvil de una máquina de ensayos y calentando a 80°C. Los extremos sobresalientes de los hilos acordonados se fijaron a la parte fija de la máquina. La goma se movió entonces 500 veces por minuto en un recorrido total de 2,5 mm (+ 1,25 mm) en vaivén. Se determinó el tiempo (en minutos) que transcurre, bajo este esfuerzo, hasta que los hilos de cordón se sueltan de la goma.

5. También el método de ensayo dinámico empleado está descrito en "Bayer-Mitteilungen fuer die Gummi-Industrie" (Informes de Bayer para la industria del caucho) nº 29, en las pags. 78 hasta 81.

10. Los resultados logrados en los ensayos se muestran en la tabla siguiente:

Poder adherente estático y dinámico a 80°C; con la mezcla

Cordón de neumáticos	10a		10b		10c		10d	
	estat. kg	dinam. min.	estat. kg	dinam. min.	estat. kg	dinam. min.	estat. kg	dinam. min.
Cordón de neumático sin <u>tra</u> <u>tar</u>	2,4	19	6,3	55	33	19	12,0	216
Cordón de neumático impregnado con látex + resina de <u>re</u> <u>sorcina-formal</u> <u>dehido</u>	7,5	184	9,8	115	10,0	211	12,6	259

Ejemplo 11

Se comprobó la influencia de los aditivos según la presente invención en las mezclas de los revestimientos de las cintas de transporte de caucho de estirol-

30 SEP 1954



-butadieno sobre la adhesión de los tejidos en las cintas de transporte. Se emplearon las mezclas siguientes:

Mezcla 11 a) Mezcla 11 b) Mezcla 11 c) Mezcla 11 d)

	Partes en peso			
Caucho de estírol-butadieno	100,0	100,0	100,0	100,0
Hollín HAF	20,0	20,0	-	-
Hollín SAF	15,0	15,0	-	-
Material de relleno de ácido silícico I	-	-	25,0	25,0
Resorcina	-	2,5	-	2,5
Aceite mineral aromático	8,0	8,0	8,0	8,0
Acido estearínico	1,5	1,5	1,5	1,5
Fenil- α -naftilamina	1,5	1,5	1,5	1,5
Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0	5,0
Benzotiazil-2-ciclohexil sulfenamida	1,25	1,4	1,6	1,6
Monosulfuro tiuránico	0,15	0,15	0,15	0,25
Azufre	1,8	1,8	1,8	1,8
Eter Hexametilolmelamin-pentametilico	-	2,5	-	2,5

Los ensayos se efectuaron análogamente al ejemplo 2), sin embargo se empleó un tejido para cinta de transporte de la construcción siguiente:

25. 126 hilos de urdimbre de hilo de poliéster Td 1000/3 por 10 cm, 46 hilos de trama de hilo de nylon Td 840/3 por 10 cm, peso por m² 600 g.

Se obtuvieron los siguientes poderes de adhesión.

	Poder adherente en kg por 2,5 cm; con la mezcla			
	11a	11b	11c	11d
Tejido de poliéster para cinta de transporte, sin impregnar	1,4	2,6	3,0	12,0



Ejemplo 12

En forma análoga al ejemplo 2 se hicieron ensayos con p-formaldehído. Se emplearon las mezclas 12 a) hasta 12 d), que, en modificación del ejemplo 5. 2, contenían los siguientes aditivos a la mezcla básica I allí mencionada:

Clase de aditivos	Aditivos a la mezcla básica I en partes en peso			
	Denominación de las mezclas			
	12 a	12 b	12 d	12 d
Hollín Mt	35,0	35,0	10,0	10,0
Material de relleno de ácido silícico l	-	-	30,0	30,0
Resorcina	-	1,25	-	1,25
p-formaldehído	-	1,0	-	1,0

Se comprobaron los siguientes poderes de adhesión:

Tejido sin im- pregnar	Poder adherente en kg por 2,5 cm; con la mezcla:			
	12 a	12 b	12 c	12 d
Tejido de rayón	0,5 kg	1,3 kg	1,7 kg	3,4 kg
Tejido de nylon	0,5 kg	2,0 kg	1,3 kg	4,3 kg

Ejemplo 13

Se realizaron los mismos ensayos como en el ejemplo 1. Antes, sin embargo, se preparó una solución de resorcina en éter hexametilolmelamin-pentametílico en proporción 1:1 mediante almacenamiento durante 48 horas a 50°C. El proceso de la fabricación de la mezcla de caucho se pudo ahora efectuar en forma considerablemente más sencilla, ya que ahora no era necesario hacer una mezcla previa de caucho, material de relleno y re-



- sorcina. Las mezclas se prepararon sin resorcina, así como sin disociador de formaldehído y sin medidas especiales en el amasador a 150°C. Después de enfriar a aprox. 90°C se mezclaron 5 partes en peso de la solución de arriba junto con el azufre y los aceleradores de la vulcanización.
- 5.

La comprobación de las mezclas, en forma análoga al ejemplo 1, dió prácticamente los mismos poderes de adhesión como en el ejemplo 1.

10. En otro ensayo se agregó la solución de éter hexametilolmelamin-pentametílico-resorcina, en lugar de a 90°C, a una temperatura de mezcla de 120°C. También aquí se obtuvieron los mismos poderes adherentes como anteriormente; por el contrario descendió apreciablemente el poder de adherencia al emplear una mezcla previa de caucho-resorcina según el ejemplo 1 y una adición ulterior del éter melamínico a 120°C.
- 15.

- El procedimiento con la solución de resorcina, por lo tanto, no sólo es más fácil en el manejo, sino también más insensible contra las influencias de la temperatura.
- 20.

Ejemplo 14

- En forma análoga al ejemplo 13, sin la preparación de una mezcla previa con resorcina en el cilindro, se disolvieron 2,5 partes en peso de resorcina previamente, bajo calentamiento, en 4,2 partes en peso de resina de xileno-formaldehído. Esta solución se agregó como en el ejemplo 13 al final del proceso de mezclado a la mezcla de caucho.
- 25.

- Los resultados del ensayo de adhesión fueron los
- 30.



mismos como en el ejemplo 13 y mostraron, por lo tanto, que también las soluciones de resorcina se pueden emplear ventajosamente en los reblandecedores.

Ejemplo 15

5. En forma correspondiente al ejemplo 1 se efectuaron ensayos, en los cuales sin embargo, 2,5 partes en peso de resorcina se habían sustituido por a) 2,5 partes en peso de m-aminofenol, b) 4,4 partes en peso de diacetato de resorcina.

10. La comprobación dió prácticamente los mismos resultados como en el ejemplo 1, solo que para el rayón sin tratar los valores se encontraron en b) en un 20% más alto.

Ejemplo 16

15. En forma análoga al ejemplo 2 se prepararon y comprobaron las mezclas 15 a) hasta 15 i).

Clase de los aditivos	Aditivos a la mezcla básica I en partes en peso								
	Denominación de la mezcla								
	15a)	15b)	15c)	15d)	15e)	15f)	15g)	15h)	15i)
Hollín MT	35,0	35,0	10,0	35,0	10,0	35,0	10,0	35,0	10,0
Material de relleno de ácido silícico 1	-	-	30,0	-	30,0	-	30,0	-	30,0
Resorcina	-	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tetrametilolacetilendiúrea	-	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-
Hexametilentetramina	-	-	-	2,0	2,0	-	-	-	-
Metilenoaminoacetonitrilo	-	-	-	-	-	2,0	2,0	-	-
N,N'-dimetilol-úrea	-	-	-	-	-	-	-	2,5	2,5

Los resultados fueron los siguientes:

	15a)	15b)	15c)	15d)	15e)	15f)	15g)	15h)	15i)
Tejido de rayón	1,5	3,5	11,5	2,4	9,5	4,9	13,3	2,7	9,9
Tejido de nylon	1,1	5,4	17,5	1,9	7,3	3,2	9,4	2,4	6,9



Ejemplo 17

En forma similar al ejemplo 2 se prepararon las siguientes mezclas 16 a) hasta 16 d).

Clase de los aditivos	Aditivos a la mezcla básica I en partes en peso. Denominación de las mezclas			
	16a)	16b)	16c)	16d)
Hollín MT	35,0	35,0	10,0	10,0
Material de relleno de ácido silícico I	-	-	30,0	30,0
Resorcina	-	2,5	-	2,5
Eter hexametilolmelanin-pentametilico	-	2,5	-	2,5

15. En estas mezclas se vulcanizaron por una parte alambres gruesos de poliamida (diámetro 2,1 mm) y por otra parte cordón de acero, en bruto y revestido de latón (construcción: 7 x 3 x 0,15 mm) en igual forma como los hilos de poliéster y de cordón de nylon en el ejemplo 8, y se ensayaron a 80°C.

Poder adherente a 80°C con la mezcla

	16a)	16b)	16c)	16d)
Alambres gruesos de poliamida	2,1	2,6	2,2	19,2
Cordón de acero, en bruto	2,6	3,6	4,8	6,7
Cordón de acero, revestido de latón	7,9	11,1	15,5	19,7

Ejemplo 18

Se emplearon mezclas a base de caucho de butadieno-nitrilo acrílico del tipo descrito en el ejemplo 7.

Todos los componentes de mezcla no mencionados en la tabla a continuación fueron los mismos como en el

30 SEP. 

ejemplo 7. Solo se variaron las sustancias siguientes:

Clase de los componentes de la mezcla	Componente de mezcla variados, en partes en peso. Denominación de las mezclas					
	18 a)	18b)	18c	18d)	18e)	18f)
Hollín FEF	20,0	20,0	20,0	-	-	-
Material de relleno de ácido silícico I	-	-	-	30,0	30,0	30,0
Acido esteárico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Resorcina	-	1,25	1,25	-	1,25	1,25
Tetrametilolmelamina	-	1,0	-	-	1,0	-
Pentametilolmelamina	-	-	1,0	-	-	1,0

Después se vulcanizaron y comprobaron cordón de rayón (Td 1650/lx2), cordón de nylon (Td 1680/lx2) y cordón de poliéster (Td 1000/lx3, por ej. "Diolentipo 162" de Vereinigten Glanzstoff-Fabriken/Wuppertal o "Trevira GPA" de Farbwerke Hoechst) - todos los hilos sin tratar en forma alguna - según la forma descrita en el ejemplo 8. Se obtuvieron los resultados siguientes:

	Poder adherente estático a 80°C en kg con la mezcla					
	18a)	18b)	18c)	18d)	18e)	18f)
Cordón de rayón, sin tratar	2,8	5,4	5,6	4,3	8,3	9,8
Cordón de nylon, sin tratar	3,2	6,1	6,4	5,5	16,9	20,0 +)
Cordón de poliéster, sin tratar	3,3	5,8	5,2	5,3	11,7	12,4

+) Rotura de hilo

Ejemplo 19

En el laminador mezclador se prepararon las siguientes mezclas:



Clase de los componentes de las mezclas	Componentes de la mezcla en partes en peso			
	Denominaciones de las mezclas 19a	19b	19c	19d
Caucho de clorobutadieno	100,0	100,0	100,0	100,0
Hollín HAF	25,0	25,0	-	-
Material de relleno de ácido silícico I	-	-	30,0	30,0
Oxido de magnesio	4,0	4,0	4,0	4,0
Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0	5,0
Acido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
Metilen-bis-tioglicolato de dibutilo	5,0	5,0	5,0	5,0
Resina de xilol-formaldehido	4,0	4,0	4,0	4,0
Fenil- α -naftilamina	2,0	2,0	2,0	2,0
Azufre	0,5	0,5	0,5	0,5
Di-o-tiolilguanidina	1,0	1,0	1,0	1,0
Tetrametil de tiuramono-sulfuro	1,0	1,0	1,0	1,0
Resorcina	-	2,5	-	2,5
Eter hexametilolmelamin-pentametílico	-	2,5	-	2,5

25. La resorcina y el éter hexametilolmelamin-pentametílico se agregaron en forma análoga al ejemplo 13 en la forma de solución de la resorcina en el disociador de formaldehído, junto con el azufre o bien el acelerador de la vulcanización, después de enfriar la mezcla de caucho a unos 90°C.

30. En estas mezclas se vulcanizaron hilos acordados sin tratar en la misma forma a como descrito en el ejemplo 18 y se ensayaron según el mismo ejemplo.

	Poder adherente estático a 80°C en kg con la mezcla			
	19a)	19b)	19c)	19d)
Cordón de rayón, sin tratar	3,2	7,3	1,4	12,2
Cordón de nylon, sin tratar	2,8	7,5	1,2	18,7
Cordón de poliéster, sin tratar	3,1	8,1	1,5	13,1



Ejemplo 20

En el dispositivo mezclador se prepararon

las mezclas siguientes:

Clase de los componentes de la mezcla	Componentes de la mezcla en partes en peso Denominación de las mezclas			
	20a)	20b)	20c)	20d)
Caucho de isobutilen-iso preno	100,0	100,0	100,0	100,0
Hollín FEF	50,0	50,0	20,0	20,0
Material de relleno de ácido silícico I	-	-	30,0	30,0
Aceite mineral nafténico	25,0	25,0	25,0	25,0
Acido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0
Minio	5,0	5,0	5,0	5,0
Oxido de cinc	10,0	10,0	10,0	10,0
Mezcla de 2 partes de tetrametiltiuramdisulfu- ro y 1 parte de 2-mercapto benzotiazol	1,0	1,0	1,0	1,0
Cinc ácido dietilditio- carbámico	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5
Di-ciclohexilamina	-	-	3,0	3,0
Resorcina	-	2,5	-	2,5
Eter hexametilmelamin- -pentametilico	-	2,5	-	2,5



La resorcina y el disociador de formaldehído se mezclan ulteriormente en solución como en el ejemplo 13 y 19.

Se vulcanizaron y comprobaron nuevamente los mismos tipos de cordón como en el ejemplo 18.

Los resultados fueron los siguientes:

	Poder adherente estático a 80°C en kg con la mezcla			
	20a)	20b)	20c)	20d)
Cordón de rayón, sin tratar	2,3	3,4	2,6	5,9
Cordón de nylon, sin tratar	2,1	2,8	2,1	4,4
Cordón de poliéster, sin tratar	2,7	3,4	3,9	7,0

Ejemplo 21

En el mecanismo mezclador se prepararon las mezclas siguientes:

Clase de los componentes de la mezcla	Componentes de la mezcla en partes en peso. Denominación de las mezclas			
	21a)	21b)	21c)	21d)
Caucho de etileno-propileno-di-ciclopentadieno	100,0	100,0	100,0	100,0
Hollín ISAF	20,0	20,0	-	-
Hollín FEF	30,0	30,0	20,0	20,0
Material de relleno de ácido silícico I	-	-	30,0	30,0
Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0	5,0
Aceite mineral parafínico	10,0	10,0	10,0	10,0
Colofonio desproporcionado	7,5	7,5	7,5	7,5



Acid. esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5
Tetrametiltiuramdisulfuro	1,5	1,5	1,5	1,5
2-mercapto-benzotiazol	0,5	0,5	0,5	0,5
Di-ciclohexilamina	-	-	3,0	3,0
Resorcina	-	4,0	-	4,0
Eter hexametilolmela- min-pentametiléter	-	4,0	-	4,0

La resorcina se disolvió como en el ejemplo 10. 13 en el éter hexametilolmelamin-pentametilico y al final del proceso de mezcla, después de enfriar a unos 90°C, se introdujo en la mezcla de caucho.

Según el ejemplo 18 hasta 20 se volvieron a vulcanizar y a comprobar cordones de neumáticos sin tratar de los tipos allí indicados, en la forma descrita en el ejemplo 8.

Los resultados del ensayo de adhesión fueron los siguientes:

20.	Poder adherente estático a 80°C en kg en las mezclas			
	21a)	21b)	21c)	21d)
Cordón de rayón, sin tratar	3,1	4,6	3,7	7,6
Cordón de nylon, sin tratar	2,7	3,8	3,3	6,8
Cordón de poliéster, sin tratar	3,2	4,7	5,1	9,0

Ejemplo 22

Para comprobar la adhesión que se logra en el caso de que los componentes de la presente invención se apliquen en parte sobre el tejido y sólo los compo-

30 SEP



nentes restantes estén contenidos en la mezcla del caucho, se prepararon las siguientes mezclas en el mezclador:

Clase de los componentes de la mezcla	Componentes de la mezcla en partes en peso				
	Denominación de las mezclas:				
	22a)	22b)	22c)	22d)	22e)
Caucho natural	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hollín ISAF	45,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Material de relleno de ácido silícico I	-	25,0	25,0	25,0	25,0
Oxido de cinc	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Acido esteárico	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Parafina	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Difenilnitrosamina	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Aceite mineral aromático	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
N-Fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fenil- α -naftilamina	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Di-ciclohexilamina	-	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Resorcina	-	-	2,5	2,5	-
Eter hexametilolmelamin-pentametílico	-	-	2,5	-	2,5

En estas mezclas se vulcanizaron hilos de cordón de rayón (Td 1650/1x2) e hilos de cordón de nylon (Td 1680/1x2) según el procedimiento descrito en el ejemplo 8. Los hilos acordonados se emplearon de la manera siguiente:

- a) Sin tratar
- b) Impregnados con una solución al 20% de éter hexametilolmelamin-pentametílico en agua.



c) Impregnados con una solución al 10% de resorcina en acetato etílico

- d) Impregnados con una emulsión acuosa de resorcina (aprox. 10% de contenido en seco) que se había obtenido según el procedimiento siguiente: 25 partes en peso de resorcina se disolvieron en 70 partes en peso de acetato etílico; después se agregaron 30 partes en peso de tolueno. Esta solución se mezcló con 130 partes en peso de una solución al 3% de un emulsionador no iónico en agua, después de lo cual todo ello se emulsionó en un agitador rápido.
- 5.
- 10.

Los hilos acordonados impregnados se secaron en todos los casos antes de su vulcanización.

- Los ensayos efectuados según el procedimiento indicado en el ejemplo 8 dieron los resultados siguientes:
- 15.

	Poder adherente a 80°C en kg en las mezclas				
	22a)	22b)	22c)	22d)	22e)
<u>Cordón de rayón</u>					
a) sin tratar	1,7	1,8	13,9	2,6	3,0
b) impregnado con éter hexametilolmelamin-pentametilico en agua	2,5	2,8		15,5	
c) impregnado con resorcina en acetato etílico	2,8	3,1			21,0
d) impregnado con resorcina en emulsión acuosa	2,6	2,8			12,5
<u>Cordón de nylon</u>					
a) sin tratar	1,1	1,0	9,4	1,4	1,7
b) impregnado con éter hexametilolmelamin, pentametilico en agua	3,4	4,2		9,8	



c) impregnado con resorcina en acetato etílico	3,6	4,4	23,0
d) impregnado con resorcina en emulsión acuosa	3,5	4,3	15,5

Las cifras permiten apreciar que la adhesión de los hilos acordonados resulta considerablemente mejor tan pronto como en la zona de contacto de los hilos con la mezcla de caucho coinciden los tres componentes decisivos.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes/ 2 de octubre de 1965, nº F 47.344 IVd/39b, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para adherir goma con textiles y metales"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para adherir goma con textiles y metales, caracterizado porque comprende aplicar una mezcla capaz de ser vulcanizada, a base de caucho natural o sintético, sobre el textil o el metal y



- vulcanizar ulteriormente esta mezcla, estando las mezclas de caucho compuestas, en primer lugar, por materiales de relleno de ácido silícico finamente dispersados y, en segundo lugar, adicionalmente, por una parte, por com-
5. puestos que al calentar, en caso dado en presencia de agua, puedan disociar formaldehído y, por otra parte, por derivados bencénicos-m-disustituídos, que están sustituidos por radicales amino o en caso dado radicales hidroxi eterado o esterificado, o sus condensados con cetonas
10. dialquílicas o formaldehído o aldehídos alquílicos o arílicos o, en lugar de los derivados bencénicos, 1,5-dihidroxinaftalina, o estos compuestos, total o parcialmente se aplican sobre los textiles o los metales.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como derivado bencénico se adiciona resorcina.
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, hasta 2, caracterizado porque la mezcla de caucho contiene 10 hasta 70% en peso, preferentemente 20 hasta 60 % en peso de materiales de relleno de ácido silícico.
25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 3, caracterizado porque la mezcla de caucho, referida al caucho, contiene 0,2 hasta 10% en peso, preferentemente 0,5 hasta 5% en peso de un compuesto que, al calentar, disocia formaldehído.
30. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la mezcla de caucho, referida al caucho, contiene 0,1 hasta 12% en peso, preferentemente 0,2 hasta 8% en peso de un derivado bencénico m-disustituído, que está sustituido por amino o



radicales hidroxil en caso dado esterificados o eterados, o sus condensados con cetonas dialquílicas o formaldehído o aldehídos alquílicos o arílicos, o, en lugar del derivado bencénico, 1,5-dihidroxinaftalina.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 5, caracterizado porque la mezcla caucho contiene, referido al caucho, hasta 5% en peso de un ácido graso.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque como compuesto disociador de formaldehído se emplea éter hexametilolmelamin-pentametilico.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque como compuestos disociador de formaldehído se emplea hexametilolmelamina.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque como compuesto disociador de formaldehído se emplea tetrametilolhidrazondicarbonamida.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque como compuesto disociador de formaldehído se emplea N-alil-1,3,5-dioxacina.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque como compuesto disociador de formaldehído se emplea N-fenil-1,3,5-dioxacina.

25. 12.- Procedimiento para adherir goma con textiles y metales; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmador F. Hernández

30 SEP 1966