

Int. Cl. B29D30/40



337685

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 7 de Marzo de 1967, con el nº 337.685

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER, entidad alemana, establecida en
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt/Main, República Federal
Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA DE MEZCLAS DE
CAUCHO A TEJIDOS TEXTILES"

El invento concierne a un procedimiento para la mejora
de la adherencia de mezclas de goma, a base de caucho natu-
ral o sintético, sobre materiales de soporte, tales como
por ejemplo telas textiles tratadas o no tratadas, por ejem-
plo a base de fibras sintéticas de poliamidas, tales como
Nylon o Perlón, Rayón o poliésteres, por medio de productos
de condensación a base de fenoles o aminas y aldehidos ca-
paces de formar resinas, el cual posibilita una adherencia
considerablemente mejorada a telas textiles.

10

Los objetos de caucho, que están sometidos a conside-
14.4.67 - 1 -



rables sollicitaciones dinámicas, tales como cubiertas para neumáticos de vehículos, bandas transportadoras o correas de transmisión, son reforzados generalmente con textiles en forma de cordoncillo o fasa de vuelta. En este caso se trata de que la capa de caucho se adhiera lo más fuertemente posible al material textil de refuerzo, indiferentemente de que éste último sea de tejido natural o de fibras sintéticas a base de poliésteres (Trevira), o a base de poliamidas (Nylon o Perlon). Para este fin, se trata, según es conocido, la tela textil mediante látex de caucho y un producto de condensación de fenol-formaldehído, empleándose generalmente, como fenol, la resorcina. Este componente de resina reacciona por una parte con los grupos funcionales del correspondiente material textil, y por otra parte con el sistema conjugado del elastómero, y produce de esta manera la adherencia sobre el tejido de la capa de goma incorporada.

Si se refuerza el elastómero, ya sea caucho natural o sintético, como usualmente, con negro de humo como material de carga, y se añade a esta mezcla resorcina y hexametenotetramina, la última como agente que desprende formaldehído, tiene lugar la formación de resina durante la vulcanización, y se produce de esta manera la adherencia de la capa de goma sobre la tela tratada o no tratada. Las crecientes exigencias de la práctica para dichos cuerpos compuestos o estratificados necesitan sin embargo una adherencia lo mayor posible del elastomero a la tela, para que no se separen entre sí la capa de goma cargada y la tela textil, incluso con las más intensas sollicitaciones dinámicas.



Por lo tanto, el invento parte del planteamiento de crear un procedimiento para la mejora de la adherencia de mezclas de caucho a base de caucho natural o sintético, que contienen materiales de carga activos sobre telas textiles tratadas y no tratadas, mediante productos de condensación a base de fenoles o aminas y aldehidos capaces de formar resina, por vulcanización de las mezclas sobre el material de soporte, procedimiento el cual hace posible una sensible elevación de los valores de adherencia.

La característica del invento consiste en que se añade a la mezcla de caucho ácido silícico activo de partículas finísimas y/o silicato de aluminio y/o silicato de calcio o carbonato de calcio, solos o en mezcla con negro de humo.

En efecto, se ha encontrado de manera sorprendente que, añadiendo los materiales de carga citados, especialmente un ácido silícico activo de partículas finísimas, y los componentes que forman resinas, a una mezcla de caucho, tiene lugar en la formación de resina, durante la vulcanización, una acción de intercambio entre los grupos silanol activos sobre la superficie del ácido silícico y los grupos funcionales del correspondiente material textil. Resultan aquí uniones puramente químicas y por quimioadsorción, que no aparecen con el negro de humo como material de carga, a causa de su diferente comportamiento superficial con relación a los grupos funcionales. Por lo tanto, también la mezcla de caucho y ácido silícico muestra un poder de adherencia esencialmente mejor sobre telas de fibras sintéticas, especialmente sobre las de poliamidas, tales como Nylon o Perlon, de Rayon y poliésteres.

337685



21

Como ácidos silícicos activos de partículas finísimas se pueden utilizar tanto los precipitados a partir de vidrio soluble, mediante ácidos, en forma amorfa finamente dividida, como los producidos por vía térmica directamente en forma de polvo finamente dividido, con una superficie específica según BET de 30 a 400 m²/g y un tamaño medio de partículas primarias de 10-400 milimicras. Los materiales de carga son incorporados de la manera más conveniente en cantidades de 10 a 100 partes en peso, calculado con relación a 100 partes en peso de caucho. Además se encontró que la de por sí difícil aptitud para ser distribuido en las mezclas de goma de uno de los componentes que forman resina, la resorcina, como derivado preferido del fenol, que es dependiente en medida considerable del procedimiento de mezcla, por ejemplo en el amasador o en el mezclador de rodillos, puede ser mejorada sensiblemente aún más, mezclando íntimamente los componentes que forman resina con los materiales de carga activos de partículas finísimas, tales como ácido silícico y/o silicato de aluminio y/o silicato de calcio o carbonato de calcio, por molienda o aplicado por adsorción los componentes que forman resina disueltos en un disolvente, incorporándolos subsiguientemente a la película homogeneizada de caucho, y vulcanizando la mezcla de goma acabada sobre la tela textil. Mediante la más fácil distribución de la resorcina en las mezclas de goma se hace posible de esta manera una adherencia considerablemente mejorada a telas textiles, en el subsiguiente procedimiento de vulcanización.

Se puede lograr una nueva mejora de la adherencia de mezclas de goma sobre textiles, tal como se encontró de manera sorprendente, por adición a la mezcla de goma de óxidos



de metales pesados especialmente óxidos de plomo.

En los siguientes ejemplos 1 a 3 se muestra en qué medida se hace posible ya una elevación de la adherencia, por la adición del ácido silícico sólo o en mezcla con negro de humo, incluso sin precedente molienda o mezcla adsorbente con el material de carga, añadiéndose en los ejemplos 2 y 3 también óxidos de metales pesados, por ejemplo óxido de plomo. En los ejemplos 4 a 8 se reproducen los resultados de la mejora de adherencia con precedente mezclado intenso, por ejemplo de resorcina con los materiales de carga.

Ejemplos

1) En los ensayos de comparación se partió de caucho natural y se reforzó a éste en cada caso por incorporación de negro de humo de gas, granulado, o de ácido silícico activo precipitado. Estas mezclas son vulcanizadas después añadiendo componentes que forman resina, de acuerdo con las siguientes recetas:

| | <u>Componentes</u> | <u>Mezcla de negro de humo</u> | <u>Mezcla de ácido silícico</u> |
|----|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 20 | Caucho natural | 100 | 100 |
| | Material de carga | 25 | 30 |
| | Oxido de zinc | 10 | 3 |
| | Acido esteárico | 2,5 | 2,5 |
| | Resorcina | 2,5 | 2,5 |
| 25 | Hexametenotetramina | 1,5 | 2,5 |
| | Fenil-beta-naftilamina | 1,5 | 1,5 |
| | Azufre | 2,5 | 2,3 |
| | Disulfuro de mercapto benzotiazol | | 0,8 |

337685



| | | | |
|---|---|-----|-----|
| 5 | Acelerador de sulfenamida por ejemplo Vulcazit MOZ (Benzotiazol-2-sulfen morfolida) | 1,0 | - |
| | Plastificante muy aromático (Naftolen Z.D.: mezcla de hidro- carburos insaturados de alto peso molecular). | - | 5,0 |

Temperatura de vulcanización: 145°C, 40 minutos

| | Valores de adherencia, en kg/ por cada 3 cm de anchura de muestra, sobre | Mezcla de ne- gro de humo. | Mezcla de ácido si- lícico. |
|----|--|-------------------------------|-----------------------------------|
| 10 | Fibra de poliester no impreg- nada. | | |
| | Trevira | 2,4 | 2,8 |
| | Fibra de poliamida: Nylon | 7,0 | 16,0 |
| | Fibra de poliamida: Perlon | 6,5 | 15,0 |

15

Los valores de adherencia muestran, al emplear ácido silícico, una clara mejora, que especialmente en telas de fibras de poliamida asciende a más del doble de los valores del negro de humo. Esta mejora de los valores de adherencia significa en todos los objetos de caucho, que están sometidos a elevadas sollicitaciones dinámicas, una duración elevada y una seguridad de funcionamiento mejorada.

20

2) En los siguientes ensayos de comparación se partió de caucho natural y caucho sintético, y se reforzó a éstos en cada caso por incorporación de ácido silícico activo solo o en mezcla con negro de humo activo. Estas mezclas son vulcanizadas añadiendo componentes que forman resinas y un óxido de metal pesado, según las siguientes recetas:

25

337685



| Componentes | Mezcla sin adición de óxido | | Mezcla con adición de óxido | | |
|---|-----------------------------|------------------|-----------------------------|---------------|--------------------|
| | Negro de humo | SiO ₂ | SiO ₂ | Negro de humo | + SiO ₂ |
| Mezcla | | | | | |
| Caucho natural | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Acido esteárico | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Resorcina | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Fenil-beta-naftilamina | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Plastificante muy aromático, p.ej. Naphtolen ZD | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| Azufre | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Hexametileno tetramina | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Acelerador de sulfenamida, p.ej. Vulcazit MOZ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Difenilguanidina | - | 0,8 | - | - | - |
| Oxido de zinc | 10 | 10 | 7 | 8 | 8 |
| Oxido de metal pesado, p.ej. PbO | - | - | 3 | 2 | 2 |
| Negro de humo activo, p.ej. CK 3 (negro de humo de gas granulado) | 45 | - | - | 30 | 25 |
| Acido silícico activo precipitado, p.ej. Ultrasil VN 3 | - | 45 | 45 | 15 | 25 |

Vulcanización 40 minutos/145°C

Valores de adherencia: (kg/3 cm)

| | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| sobre fibras de poliester | 11,6 | 21,1 | 25,8 | 26,3 | 26,0 |
| sobre fibras de poliamida (Nylon) | 10,8 | 20,6 | 35,2 | 35,7 | 34,1 |

337685



3) Caucho sintético

| Componentes | Mezcla sin adición de óxido | | Mezcla con adición de óxido | | |
|---|-----------------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----|
| | Negro de humo | SiO ₂ | SiO ₂ | Negro de humo + SiO ₂ | |
| Caucho de estireno-butadieno, p.ej. Buna Nüls | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Acido esteárico | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Resorcina | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Fenil-beta-naftilamina | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Plastificante muy aromático, p.ej. Naftolen ZD | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| Azufre | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Hexametileno-tetramina | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Acelerador de sulfenamida, p.ej. Vulcazit MOZ | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Difenilguanidina | - | 1,0 | - | - | - |
| Oxido de zinc | 10 | 10 | 7 | 8 | 8 |
| Oxido de metal pesado, p.ej. PbO | - | - | 3 | 2 | 2 |
| Negro de humo activo, p.ej. OK 3 | 45 | - | - | 30 | 25 |
| Acido silícico activo precipitado, p.ej. Ultra-sil VN 3 | - | 45 | 45 | 15 | 25 |

Vulcanización: 40 min /145°C

Valores de adherencia: (kg/3 cm)

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| Sobre fibras de poliéster no impregnadas | 10,2 | 18,3 | 20,6 | 21,2 | 21,7 |
| Sobre fibras de poliamida no impregnadas (Nylón) | 9,5 | 19,0 | 30,1 | 30,9 | 30,3 |

337685



En los siguientes ejemplos, se muestra de qué manera se hace posible una nueva mejora de la adherencia por íntimo mezclado de uno de los componentes que forman resina, la resorcina, con los componentes de material de carga. Al moler los componentes de resina, especialmente resorcina, con el ácido silícico, se mantienen de la manera más conveniente las siguientes relaciones de cantidades:

| | | <u>Resorcina</u> | : | <u>Acido silícico activo</u> |
|----|----------------|------------------|---|------------------------------|
| 10 | Partes en peso | 1 | : | 5 |
| | " " | 1 | : | 1 |
| | " " | 2 | : | 1 |
| | " " | 3 | : | 1 |

Como tela, se utilizaron telas de fibras de poliamida no tratadas, y como elastómero se utilizó caucho natural.

En los ensayos de la técnica de la goma, se mostró que las mezclas previas de acuerdo con el invento hacen posible una distribución esencialmente mejor de la resorcina en el elastómero, incluso utilizando un procedimiento de mezclado desfavorable para la distribución de los componentes, tal como por ejemplo el mezclado sobre rodillos en lugar de amasadores, lo cual se expresa en los valores de adherencia grandemente elevados del vulcanizado o las telas textiles.

En el ejemplo 1 de la tabla reunida se añadieron separadamente 15 partes de ácidos silícicos activos y 3 partes de resorcina - en total 18 partes - y se mezclaron en el amasador, para asegurar una distribución lo mejor posi

- 9 - 337685



5 ble de la resorcina. En los ejemplos 2 a 5 se prepararon en primer lugar mezclas previas de resorcina y ácido silícico activo en las proporciones indicadas, y se añadieron éstas en los rodillos a la película homogeneizada de caucho, completando con ácido silícico activo en polvo hasta una cantidad total de 18 partes, en cada caso.

10 Los componentes han sido incorporados deliberadamente en este caso bajo condiciones de distribución desfavorables para la mezcla de resorcina y ácido silícico, tal como es el caso del procedimiento de mezcla en el amasador. A pesar de ello, la fuerza de adherencia aumenta en los diversos ejemplos de mezcla desde 38 kg/3 cm de anchura de banda sin molienda previa, hasta 55-62 kg/3 cm, con molienda previa. Por lo tanto, el aumento es de 45 a 63%. El ensayo de los valores de adherencia se verificó arrancando tiras de vulcanizado de 3 cm de ancho en la máquina de ensayos de tracción, 15 midiéndose la fuerza que había de ser utilizada.

20 Los cinco ejemplos reunidos seguidamente en una tabla, vulcanizados de manera uniforme según una receta, hacen ver en que medida se pueden aumentar los valores de adherencia según el procedimiento de acuerdo con el invento.

| Receta / ensayo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| 25 Caucho natural | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Acido esteárico | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Fenil-beta-naftil amina | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Plastificante muy aromático, por ejemplo Naftolen Z.D. | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Acelerador de sulfenamida, por ejemplo Vulcazit MOZ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |



| | | | | | | |
|----|---|-------|-----|-----|------|-----|
| | Hexametileno tetramina | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| | Azufre | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| | Negro de humo activo, por ejemplo Corax G | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 5 | Oxido de zinc | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | Oxido de metal pesado por ejemplo PbO | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | Acido silícico activo, por ejemplo Ultrasil VN 3 | 15 | - | 12 | 13,5 | 14 |
| | Resorcina | 3 | - | - | - | - |
| 10 | Resorcina - VN 3 | 1 : 5 | - | 18 | - | - |
| | | 1 : 1 | - | - | 6 | - |
| | | 2 : 1 | - | - | - | 4,5 |
| | | 3 : 1 | - | - | - | 4 |
| 15 | Vulcanización: 40 minutos/145°C | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | Adherencia (kg/3 cm): poliamida no tratada | 38 | 60 | 55 | 62 | 56 |

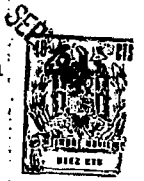
20 Se indicó que se puede incorporar resorcina, disuelta en un disolvente apropiado, tal como tolueno, directamente sobre el ácido silícico, como sustancia de soporte, siendo ligado de manera absorbente el derivado fenólico. Después de secar, con recuperación del disolvente, se añade a

25 la mezcla de caucho el ácido silícico recubierto, en forma de polvo, según el procedimiento de mezclado antes citado, sobre los rodillos o en el amasador, para la incorporación.

30 De igual manera que la resorcina se puede moler también el segundo componente de resina, por ejemplo hexametileno tetramina como agente que desprende aldehído, para la

337685

mejor distribución y más fácil aptitud de ser mezclado en el elastómero, con el ácido silícico activo en las relaciones de cantidades citadas o se puede aplicar por adsorción en solución acuosa, sobre el ácido silícico. La adición a la mezcla de caucho tiene lugar entonces después de mezclar el primer componente, completando con cantidades adicionales correspondientes de ácido silícico, hasta que se han alcanzado en total 18 partes en peso referidas a 100 partes de caucho, y eventualmente con adición de negro de humo activo como otro material de carga. Tal como es conocido, la adherencia a la tela es favorable más aún por contacto íntimo de los grupos de silanol en la superficie del ácido silícico con los grupos funcionales del elastómero.



15 Ensayos comparativos acerca de la mejor adherencia de mezclas de caucho a textiles después del envejecimiento por calor de tres días a 100°.

Normalmente, la adherencia disminuye después del envejecimiento o, por lo menos, ya no aumenta. En contraste con esta experiencia usual hasta ahora, las mezclas de goma que contienen ácido silícico activo en cantidades de 15 y 25 partes por 100 partes de caucho de estireno-butadieno, muestran, después del envejecimiento por calor, un notable aumento de los valores de adherencia. La mejora de los valores asciende, en el caso de fibras de piliester no impregnadas, a 51% o, respectivamente, 61% y, en el caso de una fibra de poliamida, como el nulon, asciende incluso a más del doble de manera que, en el ensayo de adherencia, se rompe la goma antes de que la fibra textil pueda arrancarse del caucho, con lo que la adherencia resulta mayor

que la resistencia interna del caucho. El hecho de una adherencia reforzada por el envejecimiento al calor es de importancia extraordinaria para la fabricación de objetos de caucho con mayor seguridad en su trabajo que hayan de estar sometidos de manera permanente a una soliciación dinámica combinada con generación de calor. por ejemplo, en el caso de neumáticos de automóvil o de cintas transportadoras.



| Componentes de la mezcla | Ejemplos de mezcla | | |
|---|--------------------|-----|-----|
| | I | II | III |
| Caucho de estireno-butadieno, por ejemplo, Buna, Húls 150 | 100 | 100 | 100 |
| Acido esteárico | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Resorcina | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Fenil-beta-naftilamina | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Plastificante muy aromático por ejemplo Naftolen 2D | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| Azufre | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Hexametilentetraamina | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Acelerador de sulfenamida, por ejemplo Vulkazit MOZ | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Oxido de cinz | 10,0 | 8,0 | 8,0 |
| Oxido de metal pesado, por ejemplo PbO | - | 2,0 | 2,0 |
| Negro de humo activo, por ejemplo CK 3 | 45 | 30 | 25 |
| Acido silícico activo, por ejemplo Ultrasil VN 3 | - | 15 | 25 |

Vulcanización 40 min./145º

Valores de adherencia (kg/3 cm.) después de un envejecimiento al calor de 3 días a 100º:

337685

| | I | II | III |
|--|------|-------|-------|
| Sobre fibra de poliéster no im pregnada | 10,0 | 32,0 | 35,0 |
| Sobre fibra de poliamida no impreg nada | 14,0 | 66,0* | 70,3* |

Valores de adherencia kg/3 cm antes del envejecimiento por calor



| | I | II | III |
|--|------|------|------|
| Sobre fibra de poliéster no impreg nada | 10,2 | 21,2 | 21,7 |
| Sobre fibra de poliamida no impregna da | 9,5 | 30,9 | 30,3 |

* Se rompió la goma

En los ejemplos siguientes se muestra la mejora de la adherencia de mezclas de cauchos naturales y sintéticos sobre textiles cuando se añadieron mezclas de materiales de carga que contenían ácido silícico activo y en particu- las finas (silicatos) a la mezcla de caucho, vulcanizán- dose estas mezclas de caucho con adición de componentes formadores de resina de acuerdo con las fórmulas siguien- tes:

Ejemplo IV

| Componentes | Mezcla de negro de humo (partes en peso) | | | |
|---|---|------------------------------------|-----|-----|
| | Sin adición de SiO ₂ | Con adición de SiO ₂ | | |
| Caucho de estireno-butadieno p.e. Buna HtIs 150 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Acido esteárico | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Resorcina | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Fenil-beta-naftilamina | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Plastificante muy aromático, por ejemplo Naftolen Z _d | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| Azufre | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Hexametilentetraamina | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Acelerador de sulfenamida p. ej. Vulkazit MOZ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Oxido de cinz | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Negro de humo activo, p. ej. CK3 | 45,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| Silicatos | - | 15,0 | - | - |
| p.ej. Silteg AS 9 | | | | |
| Silteg AS 7 | - | - | 15,0 | - |
| Calsil | - | - | - | 15,0 |



Mezcla de negro de humo (partes en peso)

| | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Sin adición de SiO ₂ | Con adición de SiO ₂ |
|---------------------------------|---------------------------------|

Vulcanización: 40 min./
145°

Valores de adherencia (kg/3
cm.):

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| Sobre fibra de poliester no impregnada | 10,1 | 24,6 | 23,9 | 23,2 |
| Sobre fibra de poliamida no impregnada | 9,9 | 30,8 | 29,3 | 28,5 |
| Sobre fibra de rayon no impregnada | 10,4 | 29,9 | 28,4 | 28,2 |

Ejemplo 5

Mezcla de negro de humo (partes en peso)

| Componentes | Sin adición de SiO ₂ | Con adición de SiO ₂ |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| Caucho natural | 100 | 100 100 100 |
| Acido esteárico | 3,0 | 3,0 3,0 3,0 |
| Resorcina | 2,5 | 2,5 2,5 2,5 |
| Fenil-beta-naftilamina | 1,0 | 1,0 1,0 1,0 |
| Plastificante muy aromático, por ej. Naftolen 2D | 7,0 | 7,0 7,0 7,0 |

| | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| Azufre | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Hexametilentetraamina | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Acelerador de sulfenamida | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Oxido de cinz | 10,0 | 10,0 | 10 | 10,0 |
| Negro de humo activo p. ej. CK3 | 45,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| Silicatos | | | | |
| p. ej. Silteg AS 9 | - | 15,0 | - | - |
| Silteg AS 7 | - | - | 15,0 | - |
| Calsil | - | - | - | 15,0 |



Mezcla de negro de humo (partes en peso)

| Sin adición de SiO ₂ | Con adición de SiO ₂ |
|---------------------------------|---------------------------------|
|---------------------------------|---------------------------------|

Vulcanización: 40 min./145°

Valores de adherencia (kg/3 cm)

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| Sobre fibra de poliester no impregnada | 10,3 | 26,7 | 25,4 | 21,1 |
| Sobre fibra de poliamida no impregnada | 10,6 | 28,2 | 26,7 | 22,0 |
| Sobre fibra de rayón no impregnada | 9,4 | 27,5 | 26,4 | 22,3 |

Las mezclas de materiales de carga con contenido de ácido silícico finamente dividido y activo se componen como sigue

| Componentes/ características | Silicato de Al.= AS ₉ | Silicato de Al.= AS ₇ | Silicato de Ca.= Calsil |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| SiO ₂ | 71,0% | 74,0% | 69,0 % |
| Al ₂ O ₃ | 9 % | 7,0% | - " |

| | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------|--------|------|---|--|
| | CaO | - | - | 10,0 | % | |
| | Na ₂ O | 7,0 % | 7,0 % | 2,4 | " | |
| | Pérdidas por incan- descencia | 12,0 % | 10,0 % | 18,0 | " | |
| 5 | Tamaño de partículas en m-micras | 35 | 35 | 39 | " | |
| | Superficie BET m ² /g. | 130 | 55 | 45 | " | |

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 8 de marzo de 1966 y 6 de julio de 1966, nºs D 49.530 IVd/39b y D 50.489 IVd/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15

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

20 1.- Un procedimiento para mejorar la adherencia de mezclas de caucho, a base de caucho sintético o natural, que contienen materiales de carga activos, sobre tejidos textiles tratados o no tratados, por medio de productos de condensación a base de fenoles y/o aminos y aldehidos capaces de formar resinas, por vulcanización de las mezclas sobre el material de soporte, caracterizado porque

25 a las mezclas de caucho se añade ácido silícico activo de partículas finísimas y/o silicato de aluminio y/o silicato de calcio o carbonato de calcio, solos o en mezcla con negro de humo.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

13 SEP.



rizado porque los materiales de carga activos de partículas finísimas son incorporados en cantidades de 10 a 100 partes en peso, calculadas con relación a 100 partes en peso de caucho.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como material de carga activo de partículas finísimas, se utiliza un ácido silícico precipitado o producido por vía térmica, de partículas finas, con una superficie específica según BET de 30-400 m²/g, y un tamaño medio de partículas primarias de 10 a 400 milímicras.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como componentes formadores de resina, se utilizan resorcina y hexametileno tetramina.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se mezclan íntimamente los componentes que forman resina con los materiales de carga activos de partículas finísimas por molienda o de manera adsorbente por incorporación de los componentes que forman resina disueltos en un disolvente, se incorporan subsiguientemente en la película homogeneizada de caucho, y se vulcaniza esta mezcla de goma sobre la tela textil.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se mezclan los componentes que forman resina y los materiales de carga de partículas finas en una relación entre 1:5 y 5:1.

25 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6 caracterizado porque se mezcla en un molino resorcina juntamente con los materiales de carga de partículas finas, preferiblemente ácido silícico, y se incorpora esta mezcla previa en la mezcla de goma que contiene el otro com

ponente que forma resina, es decir hexametenotetramina.



5 8.-Procedimiento según la reivindicación 5 a 7, caracterizado porque se incorpora resorcina en solución sobre los materiales de carga de partículas finas, como sustancia de soporte, y se incorporan éstas en la mezcla de goma.

10 9.-Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque se muele hexametenotetramina con los materiales de carga de partículas finas o se aplica por adsorción en forma de una solución acuosa, y se incorpora seguidamente en el caucho junto con la mezcla previa de resorcina y ácido silícico.

15 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque a las mezclas de caucho se añaden óxidos de metales pesados, preferiblemente óxido de plomo.

11.- Un procedimiento para mejorar la adherencia de mezclas de caucho a tejidos textiles.

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

Esta memoria consta de diecinueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 SEP. 1961.

P.A.

Alberto de Elizabete
Por Poder

337685