

P,- 35.892

P. 1197 Sp

16 AGO. 1961



344146

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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 V E I N T E años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en Carel van Bylandtlaan 30,
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ARTICULOS DE CAUCHO
VULCANIZADO"

=====

POOR
QUALITY



P - 35.892

En la fabricacion de ciertos articulos a partir de cau-
cho vulcanizado o materiales sintéticos plastificados, tales como
mangueras, transportadores, cubiertas para neumaticos y correas -
para transmision de fuerza, y en particular, cubiertas para auto-
5 móviles, se ha encontrado deseable incorporar una o mas telas de
material fibroso, tales como hilos, cordoncillos y tejidos, en el
caucho o material sintético para obtener una mayor resistencia me-
cánica. Con esta finalidad se usa por lo común hoy en dia un mate-
rial fibroso de rayon, nylon o poli(tereftalato de etileno). Para
10 que un material fibroso pueda elegirse para fines de refuerzo, --
tiene que satisfacer un gran número de requisitos, a menudo anta-
gónicos, tales como una gran resistencia a la tracción, retención
de la resistencia mecanica bajo carga, alto punto de fusion, pe-
queña evolución del calor con deformación continua, satisfactoria
15 resistencia a la humedad, etc.

Como no todos los materiales fibrosos tienen la deseada
combinacion de propiedades, solamente son adecuados algunos de e-
llos como material de refuerzo.

Debido a las superiores propiedades de los materiales -
20 más nuevos, tales como el nylon que en muchos aspectos tiene exce-
lentes características, los materiales anteriormente utilizados,
tales como el algodón, han caido en desuso. No obstante, las cu-
biertas para neumáticos con refuerzo de nylon tampoco tienen to-
das las propiedades deseadas, particularmente en lo que respecta
25 a la estabilidad dimensional con carga unilateral prolongada, tal



como cuando se dejan sin usar durante algunos meses. El plano de contacto con el suelo de dicha cubierta adquiere cierto aplanamiento localizado, por el que el automóvil adquiere una marcha incomoda y ruidosa. Por esta razón, los coches nuevos no se suministran preferiblemente con cubiertas que tengan un refuerzo de nylon.

Se ha encontrado ahora que las polilactomas son particularmente adecuadas como material de refuerzo. La presente invención se refiere, por tanto, a artículos de caucho vulcanizado o materiales sintéticos plastificados, en particular cubiertas de caucho para automóviles reforzados con una o más telas de material fibroso, en los que el material fibroso consiste parcial o completamente en una polilactona, de preferencia sustancialmente, es decir, en una medida de más del 90% en polipivalolactona.

Las fibras sintéticas de polilactonas, tales como polipivalolactona, son ya conocidas. Sin embargo, ha resultado sorprendente que este material fibroso tenga la combinación especial de propiedades que le haga tan adecuado con materiales de refuerzo en objetos de caucho vulcanizado o material sintético plastificado.

Importantes características de las cubiertas actuales para coches son la estabilidad dimensional y la evolución del calor en el material de refuerzo con estiramiento, flexión y carga de impacto, que tienen una gran influencia en el fenómeno de aplanamiento localizado, la vida útil del material de refuerzo, la ad



herencia entre la fibra y el caucho, y por tanto, sobre las propiedades de marcha y la vida de la cubierta en general. Para estudiar estas propiedades, se examinó un hilo en el aparato Instron - de ensayo de la resistencia a la tracción. Se estiró el hilo a un ritmo del 10% de su longitud por minuto a 20°C y 65% de humedad relativa a 5 y 15%, respectivamente, de su longitud, manteniéndolo - durante 30 segundos en estado estirado y soltándolo después al mismo ritmo. La elasticidad o la recuperación de la tracción no serán completas; el hilo recuperará solo un cierto porcentaje de su longitud original: cuanto mayor sea este porcentaje tanto mejor será la estabilidad dimensional del hilo. Durante su estado alargado, se produce un descenso del esfuerzo: cuanto menos disminuya este esfuerzo, tanto mejor retendrá el hilo su elasticidad. Durante el alargamiento se hace una cierta cantidad de trabajo: parte de este trabajo se recupera durante la puesta en libertad. La parte que no se recupera permanece como calor en la fibra; cuanto mayor es el porcentaje de trabajo recuperado, tanto menor es el calor generado en la fibra durante la deformación. Los resultados de los ensayos se detallan en la tabla siguiente.

20

TABLA I

| Polímero | Hilo | | Recuperación de descenso del Trabajo | | | | |
|--------------------------------|--------|----------------------|--------------------------------------|----|-------------|----|----------------------|
| | denier | número de filamentos | tracción, % | | esfuerzo, % | | Trabajo recuperado % |
| | | | a un alargamiento de | | | | |
| | | 5% | 15% | 5% | 15% | 5% | 15% |
| polipivalo- lactona (PPL)68 | 15 | 98 | 96,5 | 6 | 6 | 80 | 63 |

25

344146



En el mismo instrumento de ensayo de la resistencia a la tracción se determinó la resistencia a la fatiga del material estirando un hilo a un ritmo del 200% por minuto entre 1 y 5% y soltándolo otra vez. Se han medido las cantidades de energía para efectuar el alargamiento en los ciclos 1º, 25º y 250º. La disminución de estas cantidades de energía para los diversos polímeros se detallan en la tabla siguiente.

TABLA II

| Polímero | Hilo | | disminución de energía, % después del | |
|-----------|--------|--------------------|---------------------------------------|------------|
| | denier | núm. de filamentos | ciclo 25º | Ciclo 250º |
| PPL | 73 | 18 | 9 | 13 |
| Nylon 6-6 | 74 | 23 | 13 | 29 |
| PET | 77 | 24 | 19 | 43 |

Estos datos muestran que la polipivalolactona adolece de menos fatiga que por ejemplo el nylon o el poli(tereftalado de etileno). Otra importante característica es que un polímero de pivalolactona retiene una buena elasticidad también a elevada temperatura, como se desprende de las medidas en probetas de ensayo de diversos polímeros, mencionados en la Tabla III.

TABLA III

| temperat: | Módulo E ^x , kg/cm ² (x 10 ³) | | | Módulo G, din/cm ² (x 10 ⁹) | |
|-----------|---|---------|-----|--|---------|
| | PPL | nylon-6 | PET | PPL | nylon-6 |
| 20ºc | 24 | 7 | 20 | 10 | 7 |

344146



| | | | | | |
|-------|----|-----|-----|-----|------|
| 60°C | 14 | 5 | 15 | 9 | 2,6 |
| 100°C | 9 | 3,8 | 5 | 8 | 1,5 |
| 140°C | 7 | 2,8 | 3 | 5,3 | 0,95 |
| 180°C | 5 | 2 | 2,1 | 3,8 | 0,6 |

5

x) a un alargamiento del 0,2%

También son excelentes la resistencia mecánica y la resistencia a la humedad de las fibras de polipivalolactona en comparación con las de fibras de nylon o poli(tereftalato de etileno) de título idéntico, como se desprende de la Tabla IV.

10

TABLA IV

| Polímero | PPL | nylon-6 | PET |
|---------------------------------|-----------|---------|---------|
| número de denier | 5 | 5 | 5 |
| 15 tenacidad (g/den) | 5,4 | 4,0 | 4,0 |
| resistencia del anudado (g/den) | 5,4 | 3,9 | 3,9 |
| absorción de agua a 20°C (%) | 0,2 - 0,3 | 8 - 12 | 0,5 - 4 |

20

El material fibroso aplicado de acuerdo con la invención consiste parcial o completamente en una polilactona, es decir, en un polímero de un éster cíclico de un ácido hidroxicarboxílico. El término polímeros comprende en esta memoria tanto los homopolímeros como los copolímeros, por ejemplo, de diversas lactonas entre sí o los copolímeros, con por ejemplo, epóxidos. Estos polímeros pueden formarse abriendo el anillo de la lactona con formación de una estructura de poliéster lineal. Los polímeros se obtienen prefe

25



riblemente a partir de B-lactonas, en particular de α - α -dialcohol-
 B- propiolactonas, cada uno de cuyos grupos alcohol contiene a lo
 sumo cuatro átomos de carbono. La más representativa e importante
 de este grupo es la α - α -dimetil-B-propiolactona, denominada también
 5 pivalolactona. Por medio de iniciadores, tales como la trietilami-
 na, del bromuro de tetrafenilfosfonio, la trifenilfosfina, las be-
 tainas, etc - con o sin agentes de transferencia de cadena, tales
 como el ácido pivalico y el fenol - pueden obtenerse polímeros con
 pesos moleculares muy altos, que pueden hilarse en forma de fibras
 10 de la manera usual, por ejemplo, de acuerdo con el proceso de hila-
 tura por fusión. La polipivalolactona a hilar tiene preferiblemente
 una viscosidad intrínseca de entre 1,5 y 6 de dl/g, medida a 25°C
 en ácido trifluoroacético. Para su uso, como material fibroso de -
 acuerdo con la invención, pueden utilizarse las fibras como monofi-
 15 lamentos, hilos, cordoncillos o tejidos de estructura variable. El
 material fibroso se somete preferiblemente a un tratamiento prelimi-
 nar, de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica, con produc-
 tos a base de poliisocianatos o derivados de los mismos, poliepóxi-
 dos o compuestos con al menos dos grupos NH, cuyos agentes mejoran
 20 la adherencia del material fibroso al caucho o material sintético,
 usualmente en combinación con un látex de caucho de estireno-butadi-
 no, de policloropreno o un copolímero de dieno/vinilpiridina.

El primer grupo de agentes mejoradores de la adhirencia
 incluye los poliisocianatos organicos o sus derivados. Asimismo, son
 25 adecuados los compuestos tio análogos, es decir, los poliisotiocia-

5 natos, aún cuando no se prefieren frente a los poliisocianatos. Ejemplos de poliisocianatos adecuados son el bis-(4fenil isocianato) de metileno, los di- y triisocianatos de naftaleno, el diisocianato de 2,4-tolileno, el triisocianato de p,p',p''-trifenilmetano, el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de 2,4-clorofenileno, etc.

10 El tratamiento con agentes mejoradores de la adherencia a base de poliisocianatos incluye preferiblemente también la impregnación del material fibroso con una solución o dispersión preferiblemente un látex acuoso de caucho. Con este fin, puede - procederse de diversas maneras:

15 (a) de acuerdo con el método preferido, se trata primero el material fibroso con el poliisocianato o un derivado del mismo, después de lo cual se seca a elevada temperatura, por ejemplo, 75-150°C. Esto va seguido por la impregnación con la solución o dispersión de caucho, después de lo cual se seca otra vez el material a elevada temperatura. La segunda operación de secado se realiza usualmente a temperaturas ligeramente mayores, tales como de 120 a 220°C; sin embargo, pueden utilizarse también temperaturas más bajas, siendo entonces, naturalmente, los tiempos de secado mayores.

20 No son aconsejables las temperaturas demasiado altas debido a que pueden afectar adversamente a las propiedades dinámicas del material fibroso;

25 (b) el material fibroso se impregna simultáneamente, -



es decir, con una mezcla de poliisocianato, en particular un derivado del mismo, y caucho y luego se seca a temperaturas de entre 120 y 220°C como se ha indicado anteriormente.

5 (C) el material fibroso se trata con una preparación hecha calentando un poliisocianato y un caucho, preferiblemente en un disolvente orgánico, hasta que se ha producido una fuerte disminución de la viscosidad y se ha formado un líquido que puede aplicarse con brocha; esto va seguido por secado a 120-220°C.

10 (D) se trata primero el material fibroso con la solución o dispersión de caucho y luego, después del secado a 120-220°C con el poliisocianato, después de lo cual se seca otra vez en el mismo margen de temperaturas.

Puede utilizarse en poliisocianato en un disolvente inerte y seco. Disolventes adecuados son los hidrocarburos clorados, tales como el cloruro de metileno y el cloruro de etileno; 15 el tolueno y el benceno, los éteres, los ésteres, y las cetonas, tales como la metil etil cetona. La solución contiene usualmente 1-10%, preferiblemente 3,6% en peso de poliisocianato. El resultado del tratamiento de impregnación es que en general se deposita el 0,5-15%, en particular 1-5% en peso de poliisocianato o un 20 derivado del mismo sobre el material fibroso después del secado.

Para que la impregnación del material fibroso mejore la adherencia al caucho, se emplea preferiblemente un copolímero de estireno-butadieno, un policloropreno o un copolímero de dieno/vi
25 nilpiridina.

344146



16 ABO. 1915

Para mejorar la adherencia al caucho butílico, se utiliza también caucho butílico ventajosamente en la impregnación. Si ha de mejorarse la adherencia al caucho de eteno-propeno o de eteno-buteno, es aconsejable, después de la impregnación con el adhesivo, tal como con poliisocianato o su derivado, y después del secado, impregnar con una solución de productos clorosulfonados de estos cauchos o con una solución de un caucho de eteno-propeno o de eteno-buteno a 150-200°C, tratada con un ácido carboxílico insaturado o un derivado, tal como el ácido maleico o la maleimida, y un peróxido tal como el peróxido de diteno-butilo.

Cuando se impregna el material fibroso, puede utilizarse el caucho en forma de una solución, por ejemplo, en eter de petróleo, tetracloruro de carbono, benceno, metil isobutil cetena, etc. Sin embargo, por diversas razones es ventajoso utilizar el caucho en forma de un látex acuoso. En este caso no se utilizará evidentemente el poliisocianato libre junto con el látex de caucho. La concentración del caucho en la solución o el látex es usualmente de 1-50% en peso, por ejemplo, 10-30% en peso.

El látex de caucho acuoso en general tiene un valor de pH de mas de 7 y, preferiblemente, de entre 8 y 10. Para ajustar a la alcalinidad deseada, pueden utilizarse álcalis tales como el amoníaco. Sin embargo, si se desea, puede ajustarse también el pH del látex al margen ácido, es decir, por debajo de 7 y hasta aproximadamente 3, por ejemplo, cuando se utilizan latices de elastómeros, que sean estables en medio ácido solamente.



Puede ser ventajoso comunicar previamente una mayor plasticidad al caucho utilizado para la impregnación por ejemplo, amsando o añadiendo peptizadores, tales como mercaptanos aromáticos y sulfuros, por ejemplo, disulfuro de bis-(o-benzamidofenilo) y -
 5 tio-B -naftol. Por lo general, es suficiente el 1-5% en peso del peptizador, calculado sobre el caucho.

La solución o dispersión de caucho puede contener también otros aditivos, tales como dispersantes, por ejemplo, dioc-
 10 til sulfosuccinato de sodio; agentes de protección contra los coloides, tales como la sodio carboximetil celulosa, el polietilenglicol y la polivinil pirrolidona; colorantes o pigmentos; cantidades menores de materiales catalíticamente activos tales como adipa-
 to de cinc, oxiclорuro de titanio, $BiCl_3$, óxido de dibutil estaño, trialcohol fosfinas o trialcoholaminas, que son adecuados para ace
 15 lerar la conversión de los poliisocianatos con el tejido y los constituyentes del caucho.

La solución o dispersión de caucho contiene preferiblemente también un precondensado de aldehído y, si es necesario, aun cuando es menos deseable, también los constituyentes del preconden-
 20 sado. El aldehído en cuestión es en primer lugar formaldehído y paraformaldehído. Como compañero de condensación para el aldehído se usa preferiblemente resorcinol, aún cuando pueden elegirse con esta finalidad también fenol, cresol, melamina y urea. El precondensado se utiliza por lo común como resol soluble en agua. La canti-
 25 dad de precondensado en la solución o dispersión de caucho es usual



mente del 1-25, preferiblemente del 2-10% en peso.

En relación con las propiedades fisiológicamente no perjudiciales de los isocianatos libres, se usan preferiblemente derivados en los que el isocianato se presenta en estado ligado. Esto se hará también si el material fibroso ha de ser tratado simultáneamente con poliisocianato y una dispersión acuosa de caucho. Existen diversos métodos para poner el poliisocianato en estado ligado, es decir, mecánica o químicamente.

El poliisocianato puede ser ligado mecánicamente recubriéndolo, en una condición finamente dividida, con un compuesto formador de película resistente al disolvente o al agua a aproximadamente 50°C. Esto puede hacerse secando por pulverización una solución del compuesto formador de película, en la que se dispersa o disuelve el poliisocianato. Compuestos adecuados formadores de película son, por ejemplo, el poliestireno, el polietileno clorado, los policondensados de fenol sustituido, el xileno y el formaldehído, el neopreno y el polifenilo clorado. Naturalmente, no todos los compuestos formadores de película depositados sobre los poliisocianatos para su aplicación en dispersiones acuosas dan también resultados satisfactorios sobre los poliisocianatos utilizados en soluciones de caucho.

Esto depende, por ejemplo, de la naturaleza del disolvente utilizado en la solución de caucho y de su influencia sobre el compuesto formador de película. Una elección correcta del compuesto formador de película puede mejorar también adicionalmente la ad



horencia del material fibroso a tipos especiales de caucho. Al -
compuesto formador de película o al poliisocianato revestido pue-
den añadirse diversos aditivos tales como plastificadores, agen-
tes humectantes, colorantes, antioxidantes y catalizadores de iso-
5 cianato como se ha mencionado anteriormente.

En un poliisocianato químicamente ligado, el grupo iso-
cianato es hecho reaccionar con un compuesto que contiene átomos
activos de hidrógeno, en particular con compuestos que poseen uno
o más grupos hidroxilo fenólicos o alcohólicos o átomos de hidro-
10 géno amínico. Ejemplos de estos compuestos son el fenol, el cresol,
el xilenol, el resorcinol, el etilenglicol, el dietilenglicol, la
glicerina, los condensados de fenol/formaldehído solubles en agua,
por ejemplo, un condensado obtenido a partir de resorcinol y for-
maldehído en una relación molar de 4/1 a 1/1; la etilendiamina, la
15 n-fenilendiamina, etc. En los poliisocianatos que han sido "blo-
queados" o "enmascarados" con compuestos aromáticos, tales como
fenoles, su reacción con formaldehído o paraformaldehído puede -
dar por resultado mejoras incluso más importantes en la adhiren-
cia,

20 Los poliisocianatos "enmascarados" preferidos incluyen
los productos de reacción de un éster de ácido cianúrico, prefe-
riblemente de un éster alifático insaturado de ácido cianúrico, en
particular de cianurato de trialilo y una cantidad más que equiva-
lente de un fenol polivalente, tal como pirocatecol, hidroquinona,
25 pirogalol y -en particular - resorcinol. Se sabe que los cianuratos,



es decir, los compuestos con un anillo de triazina, pueden considerarse como productos de trimerización de isocianatos. En este aspecto, los cianuratos pueden, por tanto, considerarse como poliisocianatos "enmascarados". Más en particular, esta realización del procedimiento de acuerdo con la invención comprende depositar sobre el material fibroso (a) una solución acuosa del ulterior producto de reacción de un aldehído, preferiblemente formaldehído, y el producto de reacción del éster alifático insaturado de ácido cianúrico y la cantidad más que equivalente del fenol polivalente y (b) un látex de caucho seguido por secado del material fibroso así revestido a una temperatura de entre 120 y 220°C. Los componentes (a) y (b) pueden aplicarse por separado al material fibroso. Sin embargo, la ventaja de la presente realización estriba en que los componentes (a) y (b) pueden aplicarse simultáneamente al material fibroso, es decir, como una mezcla. El componente (b) contiene preferiblemente, además del látex de caucho, un precondensado dispersado de un aldehído, en particular, un precondensado de resorcinol-formaldehído, o los constituyentes para semejante precondensado.

Un modo adecuado de preparar el componente (a) comprende la reacción de un triéster alifático insaturado inferior de ácido cianúrico con un exceso molar de al menos 6 veces del fenol polivalente, cuya reacción, si se desea, puede ser acelerada por catalizadores tales como el metilato de sodio; el ácido p-toluenosulfónico y el titanato de tetraetilo. En su ulterior reacción con el aldehído, se utilizan preferiblemente relaciones molares de aldehído a fenol de



entre 1:5 y 3:5. Este ulterior producto de reacción del aldehído puede disolverse adecuadamente en una concentración de 5-60% en peso en amóniaco acuoso diluído.

5 El látex de caucho contiene preferiblemente un copolí-
mero de vinilpiridina, por ejemplo, uno consistente en 70% de bu-
tadieno, 15% de vinilpiridina y 15% de estireno, con un contenido
de caucho de 3-40% en peso. Pueden utilizarse también mezclas de
diversas clases de latices de caucho, tales como una mezcla de lá-
tex de copolímero de vinilpiridina y un látex GR-S (butadieno/es-
10 tireno).

La relación en peso del caucho al precondensado de alde-
hído es por lo común de entre 10/1 y 3/2. Después de la impregna-
ción, el material fibroso contiene preferiblemente 3-25% en peso
de sólidos, calculado sobre dicho material, recibidos del componen-
15 te (b).

La relación en peso de los componentes (a) y (b) deposi-
tados sobre el material fibroso está comprendida entre 1:1 y 1:20 .

Como poliisocianato "enmascarado" puede hacerse uso de
un cianurato de trialilo polimerizado, preferiblemente en combina-
20 ción con un polímero de cloruro de vinilo. De acuerdo con una rea-
lización adecuada, se deposita sobre el material fibroso una compo-
sición consistente en un poli(cloruro de vinilo) plastificado, un
cianurato de trialilo y un catalizador de polimerización, tal como
25 hidroperóxido de cumeno y peróxido de di-terc-butilo. Esta composi-



ción contiene usualmente 50-90% en peso de poli(cloruro de vinilo), 30-35% en peso de plastificador, 15-25% en peso de cianurato de -
trialilo y 0,1-0,8% en peso de catalizador. Calentando el material
fibroso impregnado a 120-220°C durante 0,1-30 minutos, se polimeri-
5 za el cianurato de trialilo. Luego se impregna el material fibroso
con una composición de caucho, en particular un látex de caucho, y
se le seca otra vez a 120-220°C. También en este caso contiene el
látex de caucho preferiblemente un copolímero de vinilpiridina y
un precondensado de aldehído, como se ha indicado anteriormente.
10 En lugar del precondensado, se pueden incorporar también los cons-
tituyentes del mismo, tales como resorcinol y formaldehído, en el
látex de caucho.

En el segundo grupo de agentes mejoradores de la adheren-
cia se utilizan poliepóxidos, es decir, compuestos con más de un
15 grupo epoxi por molécula, lo que da por resultado una excelente ad-
herencia del material fibroso al caucho. En este procedimiento, el
material fibroso se impregna con el poliepóxido y se cura con un
agente de curado epoxídico. Agentes de curado adecuado son, por -
ejemplo, los ácidos policarboxílicos y los anhídridos tales como
20 el anhídrido tetrahidroftálico; los catalizadores de Friedel--
Crafts, tales como BF_3 y complejos del mismo; el fluoborato de cinc
y el fluosilicato de cinc; el ácido fosfórico y sus esteres parcia-
les tales como el ortofosfato de n-butilo y el tetrafosfato de he-
xaetilo; los compuestos amínicos tales como la dietilenotriamína,
25 la dicianodiamida, la bencildimetilamina, la dicitclohexilamina, -



16 A

el n-butylimidazol, los aductos de poliepóxidos con un exceso de poliamina, los aminoplastos tales como las resinas de urea/formaldehído, y melamina/formaldehído, los condensados de fenol/aldehído tales como una resina de resorcinol/formaldehído. Si se desea, se puede depositar también el poliepóxido sin un agente de curado sobre el material fibroso a temperaturas de entre 20 y 200°C, a cuya temperatura con a menudo suficientes tiempos de caldeo de 1-10 minutos.

Ejemplos de poliepóxidos que pueden aplicarse de acuerdo con la invención son los éteres poliglicidílicos de fenoles polivalentes, tales como difenilolpropano, en particular los que tienen una viscosidad de menos de 300 poises a 25°C; los ésteres epoxídicos de ácidos policarboxílicos tales como el isoftalato de diglicídilo; los polímeros y copolímeros de compuestos epoxídicos insaturados, tales como el éter alilglicidílico. Los poliepóxidos preferiblemente utilizados son los éteres poliglicidílicos solubles en agua de alcoholes polivalentes con 2-10 átomos de carbono y 2-6 grupos hidroxilo por molécula, tales como glicerina y butanotriol. Estos poliepóxidos preferidos tienen por lo común un contenido en epóxido de al menos 0,3 eq/100 g, en particular de 0,4-0,7 eq/100 g.

Los poliepóxidos se utilizan preferiblemente como solución, emulsión o dispersión acuosa. Ejemplos de emulgentes y dispersantes adecuados son los alcoholfenoles etoxilados, la carboximetil celulosa, el poli(alcohol vinílico), los sulfonatos de alcohol y alcoholarilo y, las mezclas de los mismos. Los emulgentes y dispersantes



se aplican usualmente en cantidades de 0,1-5% en peso, el polie-
póxido en cantidades de 1-20, en particular 2-15% en peso, calcu-
ladas sobre la solución, emulsión o dispersión acuosa. El agente
de curado se utiliza corrientemente en una cantidad equivalente a
5 la del poliapóxido; para agentes de curado catalíticamente acti-
vos, en una cantidad de 1-5% en peso, calculada sobre el poliepó-
xido. El agente de curado se mezcla preferiblemente con la solución,
emulsión o dispersión acuosa poco antes del tratamiento del mate-
rial fibroso. Durante la impregnación, el material fibroso absorbe
10 usualmente 0,5-15% en peso del poliepóxido mas el agente de curado,
después de lo cual se seca el material durante 1-30 minutos a una
temperatura de 80-200°C hasta un contenido de agua de menos del 5%
en peso.

Después del tratamiento con el poliepóxido sigue usual-
15 mente una impregnación del material fibroso seco con un látex de -
caucho, preferiblemente en combinación con un precondensado de un
aldhído y una urea, melamina, cetona o, en particular, un fenol tal
como resorcinol, como se ha descrito anteriormente para el trata-
miento de mejora de la adherencia del material fibroso con deriva-
20 dos del ácido cianúrico. Esto va seguido otra vez por un secado a
120-220°C.

El látex de caucho puede aplicarse también simultáneamen-
te con el poliepóxido en un tratamiento de una operación. Es tam-
bién posible aplicar un poliepóxido, si se desea, mezclado con un
25 látex de caucho en una primera operación, secar el material fibro

16



so y aplicar un agente de curado y un látex de caucho en una segunda operación, y luego efectuar el curado a temperatura elevada. - Otra modificación comprende aplicar en una primera operación una solución o dispersión acuosa de poliepóxido, resina de resorcinol/formaldehído y un látex de caucho, secar y aplicar en una segunda operación la mezcla acuosa de resina de resorcinol/formaldehído y látex de caucho. Preferiblemente, el látex de caucho contiene un látex de copolímero de vinilpiridina/estireno/butadieno.

De acuerdo con una realización especial del tratamiento de mejora de la adherencia con poliepóxidos, se impregna el material fibroso con una solución, emulsión o dispersión, preferiblemente acuosa, de un poliepóxido, un poliisocianato enmascarado hidroximetilado, un látex de caucho y, si se desea, un agente de curado epóxidico tal como una amina terciaria y/o un anhídrido carboxílico, después de lo cual se seca el material fibroso a 120-220°C, Pueden obtenerse, por ejemplo, poliisocianatos enmascarados hidroximetilados adecuados por ulterior reacción de formaldehído con un producto de reacción de un fenol con un poliisocianato como se ha descrito ya anteriormente.

En el tercer grupo, pero menos preferido, de agentes mejoradores de la adherencia se hace uso, preferiblemente en combinación con poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilideno) plastificados, de compuestos con al menos dos grupos NH, por ejemplo, poliaminas, tales como la polietilenoimina y poliamidas, por ejemplo, las conocidas por "Versamid". Estas últimas poliamidas se ob

344146



16

tienen condensando un ácido insaturado polimerizado, tal como el ácido linoleico, con poliaminas, tales como la etilendiamina. Se obtienen otras poliamidas adecuadas por condensación de poliaminas, tales como la dietileno-triamina, con ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido succínico, el ácido adípico, etc. Si se desea, esta poliamida puede seguirse condensando con un aldehído, -tal como formaldehído, acroleína o furfural. También puede seguirse condensando la poliamina con aldehídos, por ejemplo trietileno tetramina con glioxal.

Si es necesario, se impregna simultáneamente, pero preferiblemente después de la impregnación con la poliamina o poliamida, el material fibroso -seco- con un látex de caucho, especialmente en combinación con un precondensado de un aldehído con -preferiblemente- un fenol tal como resorcinol, como se ha descrito anteriormente para el tratamiento de mejora de la adherencia, con derivados del ácido cianúrico. Esto va seguido otra vez por un secado a 120-220°C.

El tratamiento de mejora de la adherencia del material fibroso puede tener lugar en estado estirado o relajado. Así, los hilos o cordoncillos pueden sumergirse en forma de madejas en los adhesivos. Estos agentes pueden aplicarse también, sin embargo, mediante brocha o pulverización. Puede hacerse pasar también un tejido continuamente sobre unos rodillos a través de un baño que contenga el agente, Si es necesario, puede retirarse el adhesivo en exceso por centrifugación o prensado. Durante el secado es desea-



ble mantener estirado el material fibroso para impedir su encogimiento térmico. Se supone que el calentamiento durante el secado provoca reticulación.

El caucho utilizado en la fabricación de los artículos de caucho vulcanizado puede ser caucho natural o sintético. Los cauchos sintéticos preferiblemente utilizados son los homopolímeros y copolímeros de dienos alifáticos conjugados, en particular de butadieno, isopreno o cloropreno. Como componentes de los copolímeros pueden elegirse en particular el estireno, una vinilpiridina y un acrilonitrilo, pero también compuestos insaturados, tales como metacrilato de metilo, 3,4-dicloro-~~metil~~estireno y metil-isopropenil cetona. El copolímero contiene preferiblemente al menos 40% de dienos, por ejemplo, un copolímero consistente en 70% de butadieno y 30% de estireno o un copolímero que comprende 70% de butadieno, 15% de estireno y 15% de metilvinilpiridina. Otros cauchos sintéticos adecuados son los copolímeros de isobuteno (caucho butílico), policloropreno y copolímeros de eteno/propeno.

El caucho comprende usualmente diversos aditivos, tales, como los necesarios para efectuar su vulcanización. Ejemplos de estos son el azufre, el cloruro de azufre, el tiocianato de azufre, los polisulfuros de tiuran, otros polisulfuros orgánicos e inorgánicos, peróxidos, etc. Los aditivos que contienen azufre se utilizan preferiblemente en cantidades que varían desde aproximadamente 0,1 partes a 10 partes por 100 partes (en peso) de caucho, preferiblemente de 0,3- 3 partes por 100 partes de caucho.



Pueden estar presentes también aceleradores de la vulcanización y activadores de la aceleración, en particular cuando se utilizan como vulcanizadores compuestos que contienen azufre. Ejemplos de aceleradores son el disulfuro de tetrametiltiuran, el dibutil ditiocarbamato de cinc, el tetrasulfuro de dipentametilentiuran, el mercaptobenzotiazol, la hexametenotetramina, la difenilguanidina, la difonilticurea, el disulfuro de benzotiacilo, el ditiocarbomato de piperidiniopentametileno y el dimetil ditiocarbomato de plomo. Estos compuestos se utilizan preferiblemente en cantidades que varían desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso del caucho.

Pueden incorporarse otras muchas sustancias en las composiciones de caucho - o los materiales sintéticos - tales como negro de humo, pigmentos, lubricantes, extractos aromáticos, antioxidantes agentes de antichamuscado, etc.

Después de que el material fibroso ha sido pretratado - preferiblemente como se ha indicado anteriormente, se deposita sobre él el caucho, después de lo cual se calienta el objeto reforzado durante un breve tiempo a una temperatura de más de 100°C para vulcanizar el caucho. Condiciones adecuadas para la vulcanización son las temperaturas de 125-175°C durante 15-60 minutos.

Aunque los objetos reforzados de acuerdo con la invención se hacen preferiblemente de caucho vulcanizado, algunos objetos, tales como los transportadores e impermeables, pueden hacerse asimismo muy bien de materiales sintéticos plastificados, en particular -

36



de poli(cloruro de vinilo). Plastificadores adecuados son, por ejemplo, el ftalato de diisooctilo, el isoftalato de dinonilo, el adipato de diisodocilo, el sebacato de dicitclohexilo, los aceites epoxidados, el poli(adipato de propileno), etc. Los plastificadores se utilizan por lo común en cantidades entre 40 - 100%, calculadas sobre el peso del material sintético. Asimismo, se pretrata usualmente en esta aplicación el material fibroso como se ha indicado anteriormente. De acuerdo con un método adecuado, el material fibroso se impregna primero con una solución de un homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo o de vinilideno, un plastificador como se ha indicado anteriormente y un agente mejorador de la adherencia, tal como un amina, por ejemplo, la 2,4-dimetilanilina; amidas, por ejemplo, una "Versamid" o la amida de dietilenotriamina y ácido cítrico; derivados del ácido cianúrico tales como el cianurato de trialilo; y similares. Después de haberse secado el material fibroso bajo tensión, preferiblemente a temperaturas de 120 a 220°C, se aplica a él el material sintético plastificado, lo que va seguido otra vez por un tratamiento térmico, preferiblemente entre 120 y 220°C, en particular 160-220°C.

20 EJEMPLO I

Se impregnó un cordoncillo retorcido de 1000 denier, para cubiertas de neumáticos de polipivalolactona con una composición consistente en 100 partes (en peso) de un éter poliglicidílico de glicerina con un peso molecular de 324 y un contenido en epóxido de 0,671 eq/100 g, 100 partes de una solución acuosa al 10% de un poli

344146



(acetato de vinilo) hidrolizado al 85% y suficiente agua para obtener una solución con 15% del éter poliglicídico, después de lo cual se añadieron 25 partes de etileno diamina con agitación. Se secó el cordoncillo impregnado durante 5 minutos a 143°C bajo tensión, después de lo cual se le impregnó una vez más con una composición acuosa al 20% que comprendía 244 partes de látex de caucho de vinilpiridina/butadieno (30/70) al 41%, 266 partes de una solución de resina de resorcinol/formaldehído al 6,4% y 61 partes de agua. Después se secó una vez más bajo tensión durante 5 minutos a 143°C.

De este cordoncillo se hizo una carcasa de cubierta de neumático de dos telas para automóviles, a la cual se aplicó un caucho de la siguiente composición:

| | | | |
|----|---|-----|--------|
| | caucho natural ahumado (RSS-3) | 65 | partes |
| 15 | GR-S 1500 (un copolímero de butadieno/ estireno) | 35 | " |
| | negro de humo ISAF | 46 | " |
| | ácido esteárico | 2 | " |
| | alquitrán de pino | 4 | " |
| | Nonox CI (un antioxidante de diamina).. | 1 | " |
| 20 | óxido de cinc | 3,5 | " |
| | disulfuro de dibenzotiacilo | 0,6 | " |
| | disulfuro de tetrametil tiuran | 0,2 | " |
| | azufre | 2,8 | " |

25 La cubierta fue transferida después a un molde y vulca-



nizada durante 30 minutos a 145°C. Se encontro que era muy buena la adherencia entre el cordoncillo y el caucho.

EJEMPLO II

Se repitió el ejemplo I, pero con un poliepoxido conteniendo los constituyentes siguientes:

74 partes de un éter poliglicidílico de 2,2-bis(4-hidro-
sifenil) propano con una viscosidad de 150 poises a -
25°C, un peso molecular de 350 y un contenido en epó-
xido de 0,50 eq/100 g, se mezclaron a 100°C con
6,4 partes de un éter de polietilenglicol de monopalmitato de sorbitan, después de lo cual se añadieron
65 partes de una solución al 5% de poli(acetato de vinilo) hidrolizado al 85%.

A la emulsión obtenida se añadieron 25 partes de etileno-
diamina, después de lo cual se la diluyó con agua hasta una concentración del 15% de éter poliglicidílico.

Después de la incrustación del cordoncillo para cubiertas de neumáticos en caucho natural y de la vulcanización, se encontró muy buena la adherencia entre el cordoncillo y el caucho.

EJEMPLO III

Se preparó el poliepóxido utilizado haciendo pasar 10,5 moles de óxido de etileno a 40-50°C a través de 3,5 moles de glicerina conteniendo una pequeña cantidad de complejo de BF₃-éter como catalizador. El producto obtenido tenía un peso molecular de 224 y un contenido en hidroxilo de 1.417 eq/100 g. a 101 partes de este

16 AGO



producto se añadió suficiente complejo de BF_3 -éter como para dar un pH de 1,0, después de lo cual se añadieron en forma de gotas e y a 65-70°C, 132 partes de epiclorohidrina. Se continuó después la reacción durante otros 15 minutos, se disolvió el producto en benceno, se deshidrohalogenó con 57 partes de NaCH a 88°C en 3/4 de hora, se separó la sal por filtración y se evaporó el benceno desde el producto filtrado. El éter poliglicidílico tenía un peso molecular de 455 y un contenido en epóxido de 0,524 eq/100 g.

A partir de 100 partes de este éter poliglicidílico, -
10 100 partes de un poli(acetato de vinilo) al 10% hidrolizado en un grado del 85% y agua, se preparó una solución que contenía 15% del éter poliglicidílico. Después de haberse añadido 25 partes de etilendiamina a la composición, se hizo pasar un cordoncillo para -
cubiertas de neumáticos consistente en hilo hilado retorcido de
15 1000 denier, de polipivalolactona, a temperatura ambiente a través de la composición, de la que absorbió el 25%. Se secó el cordoncillo en estado hilado durante 5 minutos a 143°C, después de -
lo cual se le hizo pasar a temperatura ambiente a través de un -
látex de caucho. El látex contenía 244 partes de un látex de copo
20 límero de butadieno (70)/vinilpiridina(30) al 41% y 260 partes de una solución acuosa al 6% de una resina de melamina-formaldehído, diluída aún más con agua hasta un contenido en sólidos del 20%. -
El cordoncillo tratado fue secado a 95°C, incrustado en caucho -
GR-S y vulcanizado ruante 30' minutos a 145°C. Se comprobó que era
25 muy buena la adherencia obtenida entre el cordoncillo y el caucho.



EJEMPLO IV

Se hizo pasar un cordoncillo de hilo hilado retorcido de 1100 denier, de polipivalolactona, a temperatura ambiente a través de una solución acuosa al 10% del éter poliglicídico utilizado en el ejemplo I. después de lo cual se le secó bajo tensión durante 3 minutos a 177°C. Después se hizo pasar el cordoncillo a través de un látex preparado del modo siguiente:

A 75 partes de agua se añadieron 10,93 partes de resorcinol, 5,23 partes de formaldehído (solución al 37%), 1,35 partes de NACH (solución al 10%) y 100 partes de látex de copolímero de butadieno (75)(estireno (25) (40% de sólidos). Se dejó envejecer la composición durante 4 horas, después de lo cual se añadieron 3,52 partes de dimetil ditiocarbamato de sodio (solución al 41%) hasta que se hubo alcanzado un contenido en sólidos del 20%.

Quando se hubo pasado el cordoncillo, a través de esta composición, se le secó bajo tensión durante 3 minutos a 177°C, se le incrusto en caucho natural y se le vulcanizó durante 5 minutos a 150°C. Se encontró muy buena la adherencia obtenida entre el cordoncillo y el caucho.

20 EJEMPLO V

Se prepararon del mismo modo que en el ejemplo IV dos latices de caucho a partir de los siguiente componentes:

| <u>látex</u> | <u>A</u> | <u>B</u> |
|---|----------|----------|
| resorcinol (partes en peso) 1 | 0,5 | 2,0 |
| 25 formaldehido (37%) | 0,65 | 2,6 |



| | | | |
|---|---|-----|------|
| | NaOH (10%) | 0,5 | 2,0 |
| | látex de copolímero de butadieno (70)-estireno (15)-vinilpiridina (15) (40%) | 3,6 | 15,0 |
| 5 | látex de copolímero de butadieno (75)-estireno (25) (39%) | 6,8 | 27,0 |
| | éter poliglicídico de acuerdo con el ejemplo I | 3,5 | - |
| | agua | 85 | 50 |

Se hizo pasar un cordoncillo para cubiertas de neumáticos de hilo hilado retorcido de 1100 denier, de polipivalolactona, a temperatura ambiente a través del látex A, después de lo cual se le secó bajo tensión durante 3 minutos en una corriente de aire a 24°C. Se hizo pasar después el cordoncillo a través del látex B y se le secó bajo tensión durante 3 minutos a 200°C. Se lo incrusto después en caucho natural y se le vulcanizó durante 5 minutos a 150°C. Se encontro muy buena la adherencia obtenida entre el cordoncillo y el caucho.

EJEMPLO VI

Se preparó una composición a partir de 10 partes de poli(cloruro de vinilo), 6 partes de ftalato de diisooctilo, 2 partes de "Versamid 125" (una poliamida preparada a partir de un ácido policarboxílico y una poliamina), 1 parte de ciclohexanona y 1 parte de butanol. Se hizo pasar un cordoncillo para cubiertas de neumáticos de hilo hilado retorcido de 1000 denier, hecho de polipivalolactona, a través de la composición, después de lo cual se eliminó el exceso de modo que se dejó sobre el cor-



doncillo al 5% de la composición. Se secó el cordoncillo bajo -
tensión durante medio minuto a 220°C, pasándole después de acuer-
do con el ejemplo I a un látex de caucho de vinilpiridina/resorci-
nol-formaldehído, donde absorbió un 2% de sólidos. Después de un
5 secado de 1/3 minutos, se incrustó el cordoncillo en GR-S y se le
vulcanizó. La adherencia obtenida entre el cordoncillo y el cau-
cho era buena.

EJEMPLO VII

Se sumergió un cordoncillo para cubiertas de neumáticos,
10 de polipivalolactona, en forma de una madeja durante 15 minutos
en una solución acuosa al 2% de "Polymin-P" (una polietilenoimina)
después de lo cual se separó por centrifugación el exceso de "Po-
lymin". Se hizo pasar después el cordoncillo a través de un baño -
conteniendo 500 partes de un látex al 40% de copolímero de butadie
15 no (75) -vinilpiridina (15) - estireno (15), 20 partes de resorci-
nol, 100 partes de formaldehído y 450 partes de agua. Se secó el -
cordoncillo bajo tensión durante medio minuto a 205°C se le incrus-
tó en caucho GR-S y se le vulcanizó. Se encontró buena la adheren-
cia entre el cordoncillo y el caucho.

EJEMPLO VIII

Se mezclaron a 180°C 66 partes de resorcisol con 16 -
partes de cianurato de trialilo. Después de haberse elevado la tem-
peratura a 230°C, se añadieron 0,165 partes de Pb_3O_4 y se mantuvo
la mezcla a esta temperatura durante una hora. Utilizando un con-
25 densador de reflujo, se añadieron después en forma de gotas y a -



120°C en 30 minutos 19 partes de formaldehído. Después de enfriar a 80°C, se añadieron 300 partes de un amoníaco al 2% al producto de reacción.

5 Se sumergió un cordoncillo para cubiertas de neumáticos de hilo hilado retorcido de 1100 denier, de polipivalolactona, en esta composición y se secó bajo tensión durante 2 minutos a -150°C. Se hizo pasar después el cordoncillo a través de un látex como el utilizado en el ejemplo VII y se le seco bajo tensión durante 2 minutos a 150°C y durante 3 minutos a 220°C. Después de haberse incrustado en caucho GR-S y vulcanizado, el cordoncillo mostraba una adherencia muy buena con el caucho.

EJEMPLO IX

15 Se sumergió un cordoncillo para cubiertas de neumáticos, de polipivalolactona, en una solución al 1% de triisocianato de p,p',p'' - trifenilmetano en cloruro de metileno, después de lo cual se secó el cordoncillo a temperatura ambiente durante 8 semanas. Se le trató después con una composición de látex de caucho como la utilizada en el ejemplo I y se le secó durante 10 minutos a 110°C. Después de haber sido incrustado en caucho natural y vulcanizado, se encontró que el cordoncillo tenía buena adherencia con el caucho.

EJEMPLO X

25 Se hizo pasar un cordoncillo de hilo retorcido de 200 filamentos y 1500 denier, hecho de polipivalolactona, a través de un baño acuoso que contenía 400 partes de un látex de copolíme



ro de butadieno (70) - metilvinilpiridina (15) - estireno (15), además de 30 partes de un precondensado de resorcinol-formaldehído, 7 partes de formaldehído, 3 partes de amoníaco, 42 partes de polvo (tamaño de partícula 15-35/^u) de 1,5-disocianato de -
 5 naftaleno encapsulado con poliestireno y 500 partes de agua, Se secó después el cordoncillo bajo tensión durante un minuto a - 220°C, se le incrustó en caucho natural y se le vulcanizó durante 60 minutos a 140°C. Se encontró que la adherencia entre el - cordoncillo y el caucho era muy buena,

10 EJEMPLO XI

Se trataron 5 partes de p,p'-difenilmetano-bis(fenil-
 luretano) con 0,5 partes de alginato de sodio, 0,004 partes de
 NaOH y 95 partes de agua durante 24 horas en un molino de bolas.
 Después de la filtración, se añadieron 3 partes de terc-butil -
 15 acrilamida a 92 partes del producto filtrado, a continuación de lo cual se homogeneizó la mezcla. Después de la adición de 5 - partes de un látex de butadieno-vinilpiridina-estireno (70/15/-15) al 40%, se ajustó a 9 el pH de la composición. Se trató un cordoncillo para cubiertas de neumáticos como el utilizado en -
 20 el ejemplo X con esta composición, se le secó luego durante 4 minutos a 170°C, se le incrustó en caucho natural y se le vulcanizó durante 50 minutos a 140°C. Se encontro que la adherencia - entre el cordoncillo y el caucho era muy buena.

EJEMPLO XII

30 Se hizo pasar un tejido liso 80 x 80 de filamentos de



275 denier de polivalolactona a través de una composición
consistente en 10 partes de poli(cloruro de vinilo), 6 -
partes de ftalato de di-2-etilhexilo, 2 partes de "Versa-
mid 125" (una poliamida de un ácido policarboxílico y una
5 poliamina), 1 parte de ciclohexanona y 1 parte de n-buta-
nol. Después de eliminar la composición en exceso, quedó
sobre el tejido el 5% de ella, tras lo cual se secó el -
tejido bajo tensión durante 30 segundos a 22°C.

10 Se hizo una correa transportadora a partir de
3 telas de este tejido pretratado y un plastisol consis-
tente en 100 partes de poli(cloruro de vinilo), 50 partes
de ftalato de di-2-etilhexilo, 20 partes de "DUTREX" R -
(un extracto aromático), 20 partes de éster dimetílico -
15 del ácido 8,12-eicosadieno-1,20-dicarboxílico, 10 partes
de negro de humo, 1 parte de estearato de plomo y 1 parte
de naftonato de cadmio. La correa, con una anchura de 40
cm. y un espesor de 6 mm., se calentó sobre unos rodillos
calentados durante 10 minutos bajo tensión a 180°C.

20 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Holanda, con fecha 17 de Agosto de 1.966, bajo
los números 66-11538 y 66-11539, se acoge a los beneficios
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

344146



- N O T A -

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

5 1.- Un procedimiento para la preparación de artículos de caucho vulcanizado reforzados en estado no vulcanizado con material fibroso y finalmente vulcanizados, caracterizado porque se refuerzan los artículos de caucho con un material fibroso que ha sido tratado con un agente
10 mejorador de la adherencia a base de un poliisocianato o un derivado del mismo, un poliepóxido y/o un compuesto con al menos dos grupos NH.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material fibroso consiste parcial o completamente en una polilactona.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material fibroso consiste parcial o completamente en una poli-B-lactona.

20 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el material fibroso consiste parcial o completamente en una α, ω -dialcohol-B-propiolactona -

344146



polimerizada, cada uno de cuyos grupos de alcohol contie
ne a lo sumo 4 átomos de carbono.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4,
en el que el material fibroso consiste sustancialmente en
polipivalolactona.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica
ción 4, en el que el material fibroso se obtuvo a partir
de una polipivalolactona con una viscosidad intrínseca de
1,5-6 dl/g, medida a 25°C en ácido trifluoroacético.

10 7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivin-
dicaciones 1-6, en el que el caucho utilizado consiste en
un homopolímero o un copolímero de un dieno alifático con
jugado, en particular de butadieno, isopreno o cloropreno.

15 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica
ción 1, en el que el caucho utilizado consiste en un co
polímero del dieno con estireno, acrilonitrilo o una vi-
nilpiridina.

20 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica
ción 8, en el que el copolímero contiene al menos 40% -
de dieno.

10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 7, en el que el caucho utilizado consiste en cau
cho natural.

25 11.- Un procedimiento de acuerdo con las reivinca
dicaciones 7-10, en el que el caucho utilizado contiene -

26



0,1-10 partes, preferiblemente 0,3-3 partes (por 100 partes de caucho) de un agente de vulcanización que contiene azufre.

5 12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el caucho utilizado contiene 0,01-5 partes (por 100 partes de caucho) de un acelerador de la vulcanización.

10 13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el artículo de caucho se vulcaniza a una temperatura entre 125 y 175°C.

14.- Un procedimiento para la preparación de artículos de caucho vulcanizado.

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

15 Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas - escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

26 JUN. 1966

P.A.

Alfonso de Eizab...
P.A. Eizab...

20-6-68/RTA.-

344146