

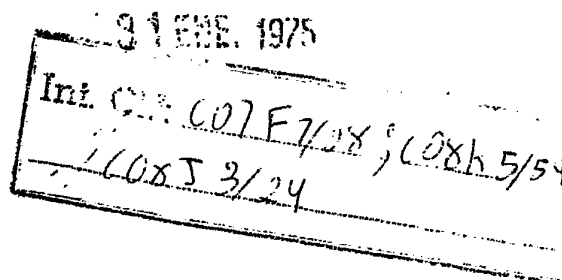
433532

P.- 59.357

PL/EI

4102 FA

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE LA ADHERENCIA DE
MEZCLAS VULVANIZABLES"
(Clase Internacional C08c)

23-1-75

- 1 -

La invención se refiere a una mezcla que contiene ácido silícico para la mejora de la adherencia de mezclas vulcanizables a base de caucho natural y/o sintético, en capas de inserción o de sustrato reforzantes, a base de tejidos textiles y/o metálicos, después de la vulcanización.

Objetos de estructura compuesta a base de caucho y género textil, así como de caucho y metal, tales como por ejemplo cubiertas de neumático de automóviles, cintas transportadoras, etc, o parachoques, amortiguadores elásticos con metal, cubiertas de neumático con cordoncillo de acero, o artículos de caucho armados con cordoncillo de acero, están por lo general sometidos a sollicitaciones dinámicas considerables. Estos objetos están reforzados por lo general con géneros textiles o con hilos metálicos o también con fibras de vidrio, en forma de cordoncillo o de hilos para tejido cruzado. En este caso se trata de que la capa de caucho se adhiera lo más firmemente posible a la capa de inserción o de sustrato reforzante, independientemente de sí, en el caso de la última, se trata de un tejido de telar natural o de fibras artificiales a base de poliésteres o de poliamidas, así como de fibras de vidrio o de hilos metálicos. Con este objeto, como es sabido, se trata el tejido de telar por medio de látex de caucho y de un producto de

condensación de fenol-formaldehído, empleándose la mayoría de las veces resorcina en calidad de fenol. Este componente de resina, en el caso de géneros textiles, entra en reacción por una parte, con los grupos funcionales del material textil utilizado en cada caso y, por otra parte con el elastómero utilizado, y da lugar así a la adherencia de la capa de caucho aplicada sobre el tejido de telar.

Ahora bien, si el elastómero, sea de caucho natural o sintético, se refuerza, como es habitual, con negro de humo como material de carga, y a esta mezcla se añade resorcina y hexametilentetramina, esta última como generador de formaldehído, entonces la formación de la resina se inicia durante la vulcanización y da lugar a la adherencia del producto vulcanizado sobre las capas de inserción o de substrato tratadas o no tratadas. Sin embargo, las elevadas exigencias establecidas en la práctica para un cuerpo compuesto de tal tipo requieren una adherencia lo más elevada posible del elastómero al tejido de telar, para que incluso con sollicitaciones dinámicas más intensas, la capa de caucho con material de carga y el tejido no se despeguen uno de otro.

Según un procedimiento conocido, una mejora de la adherencia de mezclas a base de caucho natural o sintético a géneros textiles tratados y no tratados por me-

5 dio de productos de condensación de fenoles o aminas y
de aldehidos capaces de formar resina, se puede lograr
empleando una mezcla de caucho en la que se ha incorpora-
do, como material de carga, ácido silícico activo, en
10 cantidades de 10 a 100 partes en peso, calculadas sobre
100 partes en peso de caucho, sólo o en combinación
con negro de humo, pudiéndose emplear como ácidos silí-
cicos activos tanto los precipitados en forma amorfa,
finamente dividida, a partir de vidrio soluble, por me-
15 dio de ácidos, como también los ácidos silícicos pre-
parados directamente por vía térmica como polvo fina-
mente dividido, con una superficie específica según
BET de 30 a 400 m²/g y a un tamaño medio de partículas
primarias de 10 a 40 micras. En este caso, por reacción
20 de los componentes de resina con los grupos funciona-
les del material textil, del caucho y del material de
carga reforzante, se hace posible un aumento considera-
ble de los índices de adherencia.

20 Según otro procedimiento conocido, para la
unión firme de mezclas vulcanizables a base de caucho
natural o sintético, que contienen ácido silícico así
como fenoles y/o aminas y aldehidos o compuestos que
se desdoblan con formación de aldehidos, a géneros tex-
tiles, por inserción de los géneros textiles en mezclas
25 vulcanizables de caucho y vulcanización del caucho, se

emplean las mezclas en las que los componentes formadores de resina se muelen con los materiales de carga antes de la incorporación por mezclado en el caucho, o han sido unidos con los materiales de carga por adsorción de los componentes formadores de resina, a partir de sus soluciones en un disolvente.

Al ensayar según la tecnología del caucho se muestra que estas mezclas previas hacen posible una distribución esencialmente mejor de la resorcina en el caucho, a saber incluso en el caso de emplearse un procedimiento de mezclado desfavorable para la distribución de los componentes, tal como por ejemplo en mezcladores de rodillos en lugar de amasadoras, lo que se pone de manifiesto por los índices fuertemente aumentados de adherencia de los productos vulcanizados a los géneros textiles.

Para la adherencia de mezclas vulcanizables de caucho a metales se hace uso hoy, en lo esencial, de los mismos métodos, aunque el mecanismo de la adherencia no sea equiparable en todo su alcance con el de las bases o substratos textiles (de fibras de vidrio).

La adherencia de mezclas vulcanizables de caucho a metales, preferentemente a latón, se basaba en que se aplicaba una mezcla de caucho provista con los constituyentes y agentes de vulcanización habituales, que

había sido preparada en un mezclador de rodillos o en un mezclador interno y que había sido provista con elevadas proporciones de negro de humo activo y con azufre en exceso, sobre la base metálica y se vulcanizaba bajo presión, dando lugar el azufre no consumido por la reacción de vulcanización con formación de puentes de azufre a la adherencia de la mezcla de caucho sobre la superficie de metal. En el desarrollo posterior de esta técnica se substituyó parcialmente el negro de humo por materiales de carga activos claros (ácido silícico) y se llevaron a cabo investigaciones para comprobar la idoneidad de estos materiales de carga claros, en especial de ácidos silícicos activos, para mezclas con el fin de efectuar la unión entre caucho y metal, que condujeron al resultado de que las adiciones de ácido silícico producen un aumento de los índices de adherencia, aumentando los índices de unión al aumentar las superficies de los ácidos silícicos.

La unión entre caucho y metal alcanzada hasta ahora basta por lo general para los fines en los que el cuerpo compuesto está sometido a fuerzas de compresión y de tracción y, en cierto grado, también a fuerzas de cizallamiento; sin embargo, la adherencia ya no es suficiente allí donde aparecen fuerzas de flexión con recuperación elástica, puesto que en tales casos se rompen

los puentes de azufre con el metal, formados durante la vulcanización de la mezcla de caucho, que por el lado del metal tienen el carácter de sulfuro metálico cristalino. Ciertamente la adición de ácido silícico finamente dividido da lugar en este caso a una cierta mejora de los índices de adherencia que, sin embargo, en el caso de sollicitaciones más elevadas durante períodos de tiempo prolongados tampoco satisfacen ya las exigencias establecidas.

10) Los índices de adherencia obtenidos por los procedimientos conocidos ya no satisfacen las exigencias esencialmente aumentadas, en la práctica actual establecidas a cuerpos compuestos de caucho y metal, por lo que se intenta mejorar esencialmente aún más la adherencia, para que la capa de caucho vulcanizada provista de material de carga y el metal permanezcan unidos firmemente entre sí incluso bajo una sollicitación dinámica intensa. Tal mejora no se puede lograr por uno de los procedimientos conocidos, agregando a la mezcla de caucho, antes de la vulcanización sobre el metal, ácidos silícicos y silicatos activos, finamente divididos, eventualmente en combinación con negro de humo así como con componentes capaces de formar una resina sintética, tales como resorcina y hexametilentetramina. Una mejora adicional de la adherencia de mezclas de caucho a metales

puede ser lograda según este procedimiento conocido, además por incorporación de óxidos de metales pesados, tales como por ejemplo, en especial, óxido de plomo, a la mezcla de caucho.

5 En la práctica, las mezclas de caucho anteriormente descritas, con los aditivos que mejoran la adherencia, muestran en su utilización con las diferentes bases o substratos reforzantes, en especial a base de materiales metálicos, también índices diferentes, no satisfaciendo éstos siempre, en el caso de la utilización con cordoncillo de acero zincado o latonado, los requisitos establecidos hoy día en la fabricación de cubiertas de neumáticos.

10 La misión de la invención consistió en desarrollar aditivos para mezclas de caucho vulcanizables que mejoren la adherencia, los cuales, por una parte, sean utilizables para las mezclas de elastómeros hoy día habituales, y por otra parte logren índices óptimos de adherencia de las mezclas de caucho en especial, a cordoncillo de acero zincado o latonado, así como una mejor estabilidad frente a la reversión en función del tiempo y de la temperatura de vulcanización.

15 Por elevación de la dosis de ácido silícico y reducción de la dosis de negro de humo (véase el ejemplo) se logra ya un aumento de los índices de adheren-

cia, sobre todo a cordoncillo de acero (latonado), y también una mejor estabilidad frente a la reversión en función del tiempo de vulcanización y de la temperatura de vulcanización. Con cordoncillo de acero, zincado, se puede lograr una elevación si bien mínima de los índices de adherencia, medidos estáticamente. Sin embargo, por esta medida, (véase el ejemplo) el módulo 300 de los productos vulcanizados disminuye prácticamente en 1/3, a pesar del empleo conjunto adicional necesario de Vulkacit D (difencilguanidina), lo que como es sabido es una particularidad de la elevación de la dosis de ácido silícico. Sin embargo, tal mezcla no es adecuada para las cubiertas de neumáticos con cordoncillo de acero, independientemente de que se utilice cordoncillo de acero latonado o zincado.

Por consiguiente, la invención se estableció la misión de crear una mezcla que contuviese ácido silícico, para la mejora de la adherencia de mezclas vulcanizables, a base de caucho natural y/o sintético, a capas de inserción o de substrato reforzantes a base de tejidos textiles y/o metálicos, después de la vulcanización, por medio de la cual se pudieran evitar ampliamente los inconvenientes antes mencionados.

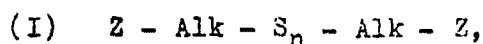
La característica de la invención hay que verla

25

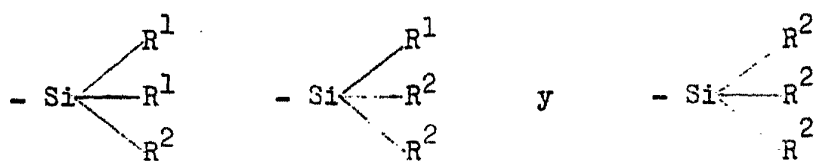
en que la mezcla consiste, en su parte esencial, (A) en un ácido silícico y/o en silicatos activos, preparados sintéticamente, con una superficie específica según BET de aproximadamente 50 a 500 m²/g y un tamaño medio de

 5 partículas primarias en el intervalo de desde aproximadamente 5 a 100 nm, y (B) por lo menos en un componente que forma una resina fenólica o un aminoplasto, tal como por una parte fenoles y/o aminas y por otra parte aldehidos o donadores de aldehidos, y/o (C) al menos un orga-

 10 nosilano, que puede ser un oligosulfuro de bis-alcoxi-sililalcoholo de la fórmula general



15 en la que Z representa las agrupaciones

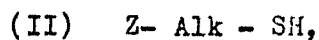


20 en las que R¹ es un grupo alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono o el radical fenilo, y R² es un grupo alcoxi con 1 a 8, de preferencia 1 a 4, átomos de carbono, un grupo cicloalcoxi con 5 a 8 átomos de carbono o un grupo alcohol

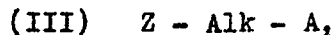
 25 mercapto, de cadena recta ramificada, con 1 a 8 átomos de

carbono, pudiendo tener en cada caso todos los símbolos R^1 y R^2 significados iguales o diferentes -Alk- significa un radical hidrocarbonado divalente, eventualmente insaturado, de cadena recta o ramificada, eventualmente
5 cíclico, con 1 a 18, en especial 1 a 6, de preferencia 2 ó 3, átomos de carbono, y n representa un número de 2 a 6, en especial 2 ó 3, de preferencia 4, o puede ser un silano, que contiene grupos mercapto, de la fórmula general

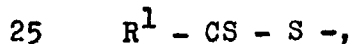
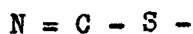
10



en la que Z y Alk tienen los significados indicados en la fórmula I, o puede ser un silano de la fórmula general
15



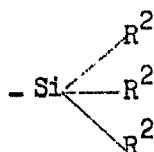
en la que Z y Alk tienen los significados indicados en la fórmula I y A significa los grupos:
20



en los que R y R¹ significan un radical orgánico monovalente, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, acíclico, cíclico, heterocíclico o heteroaromático, con uno a 15 átomos de carbono y uno a 5 heteroátomos del grupo de nitrógeno, oxígeno y azufre.

Como organosilano (C) puede emplearse ventajosamente un compuesto según la fórmula general I, en que Alk representa un grupo alcoholeno o propileno y Z significa la agrupación

10



15 en donde R² significa un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

En el presente ejemplo, se empleó como organosilano (C) el polisulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo).

20 En la mezcla que contiene ácido silícico se incorporan de preferencia, como componentes formadores de resina sintética (B), resorcina y/o hexametilentetramina, de forma tal que los componentes (B) y/o (C) de la mezcla constituyan por lo menos 50% en peso del componente (A) de la mezcla.

25

Ejemplos de otros organosilanos adecuados de la fórmula general antes mencionada son los polisulfuros de bis-[trialcoxisilil-alcoholo-(1)], tales como los polisulfuros de bis-[2-trimetoxi-, -trietoxi-,
5 -tri-(metiletoxi)-, -tripropoxi-, -tributoxi-, y así sucesivamente hasta el tri-octiloxi-sililetilo], a saber los disulfuros, trisulfuros, tetrasulfuros, pentasulfuros y hexasulfuros, y además los polisulfuros de bis-[3-trimetoxi-, -trietoxi-, tri-(metiletoxi)-, -tripropoxi-,
10 -tributoxi-, y así sucesivamente hasta el -trioctiloxi-propilo], a saber de nuevo los disulfuros, trisulfuros, tetrasulfuros, y así sucesivamente hasta los hexasulfuros, además los correspondientes polisulfuros de bis-[3-trialcoxisilil-isobutilo], los correspondientes polisulfuros de bis-[4-trialcoxisilil-butilo], y así sucesivamente hasta los polisulfuros de bis-[6-trialcoxisilil-hexilo]. De estos organosilanos de la fórmula general seleccionados de constitución relativamente sencilla, se prefieren a su vez los polisulfuros de bis-[3-trimetoxi-, -trietoxi- y -tripropoxisilil-propilo], a saber
15 los disulfuros, trisulfuros y tetrasulfuros.
20

Estos y otros organosilanos de las fórmulas generales antes mencionadas, utilizables también con buen éxito, se pueden preparar, por ejemplo, por los procedimientos descritos en las patentes alemanas (so-
25

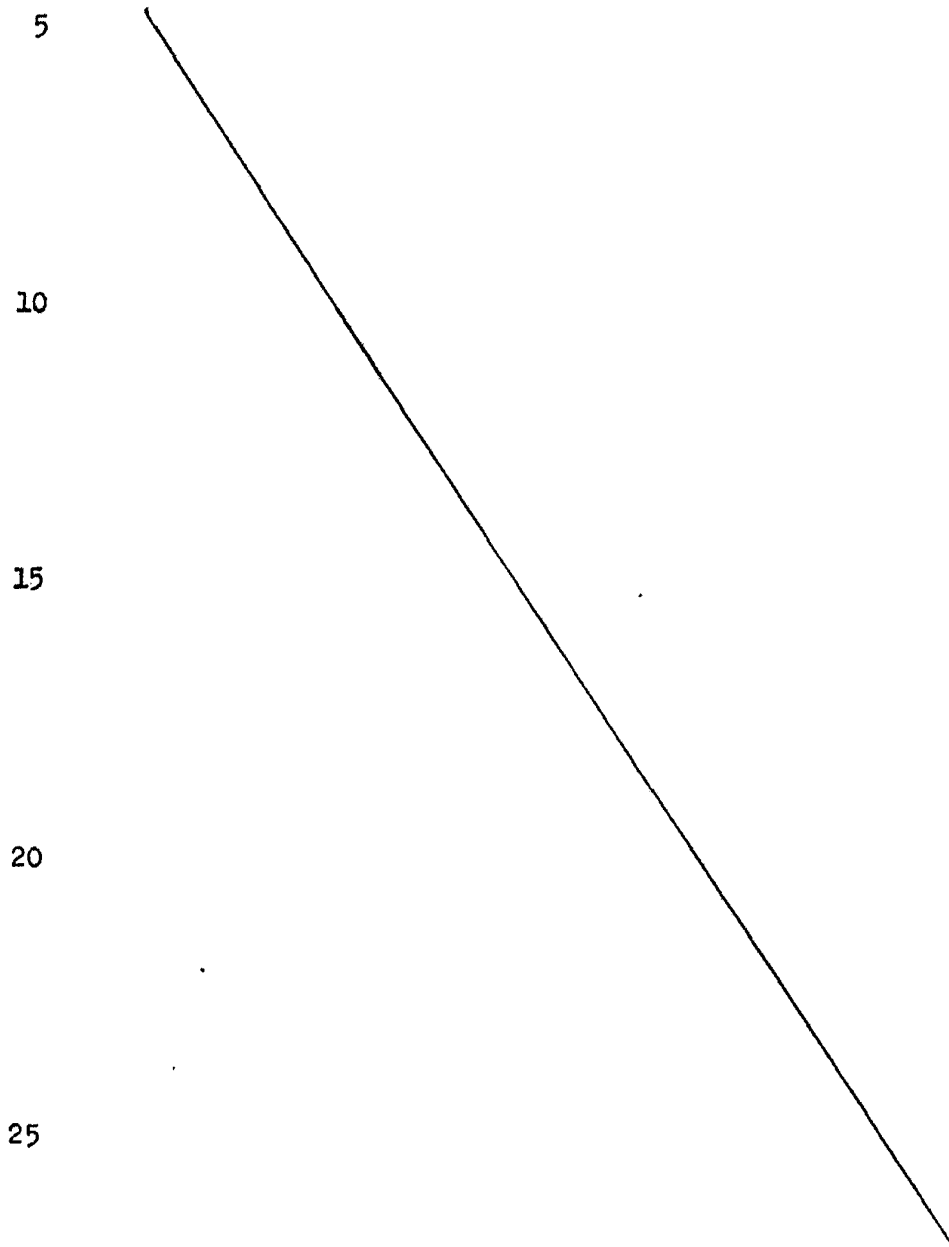
licitudes de patente P 21 41 159.6, P 21 41 160.9 y P 22 12 239.9).

Los nuevos silanos a utilizar según la invención pueden ser empleados en las mezclas de caucho en cantidades de 3 a 25 % en peso, de preferencia en el intervalo de cantidades entre 5 y 15 % en peso, referido a la mezcla total.

Los compuestos organosilícicos descritos, en especial por razones de obtención de una dosificación y una manipulación más fáciles, pueden ser agregados a una parte del material de carga a utilizar, con lo cual los organosilanos líquidos se transforman en un producto pulverulento y pasan a utilizarse en esta forma. No obstante, también es eventualmente posible, si bien no aporta ventajas especiales, aplicar uniformemente los organosilanos sobre la superficie de las partículas del material de carga y utilizarlos en esta forma. Los modos de utilización mencionados pueden ser combinados también unos con otros.

Por utilización de los compuestos antes mencionados es posible, en el caso de una dosis acrecentada de ácido silícico y de una dosis reducida de negro de humo, lograr una elevación de los índices de resistencia de adherencia con un aumento simultáneo del módulo en la medida necesaria.

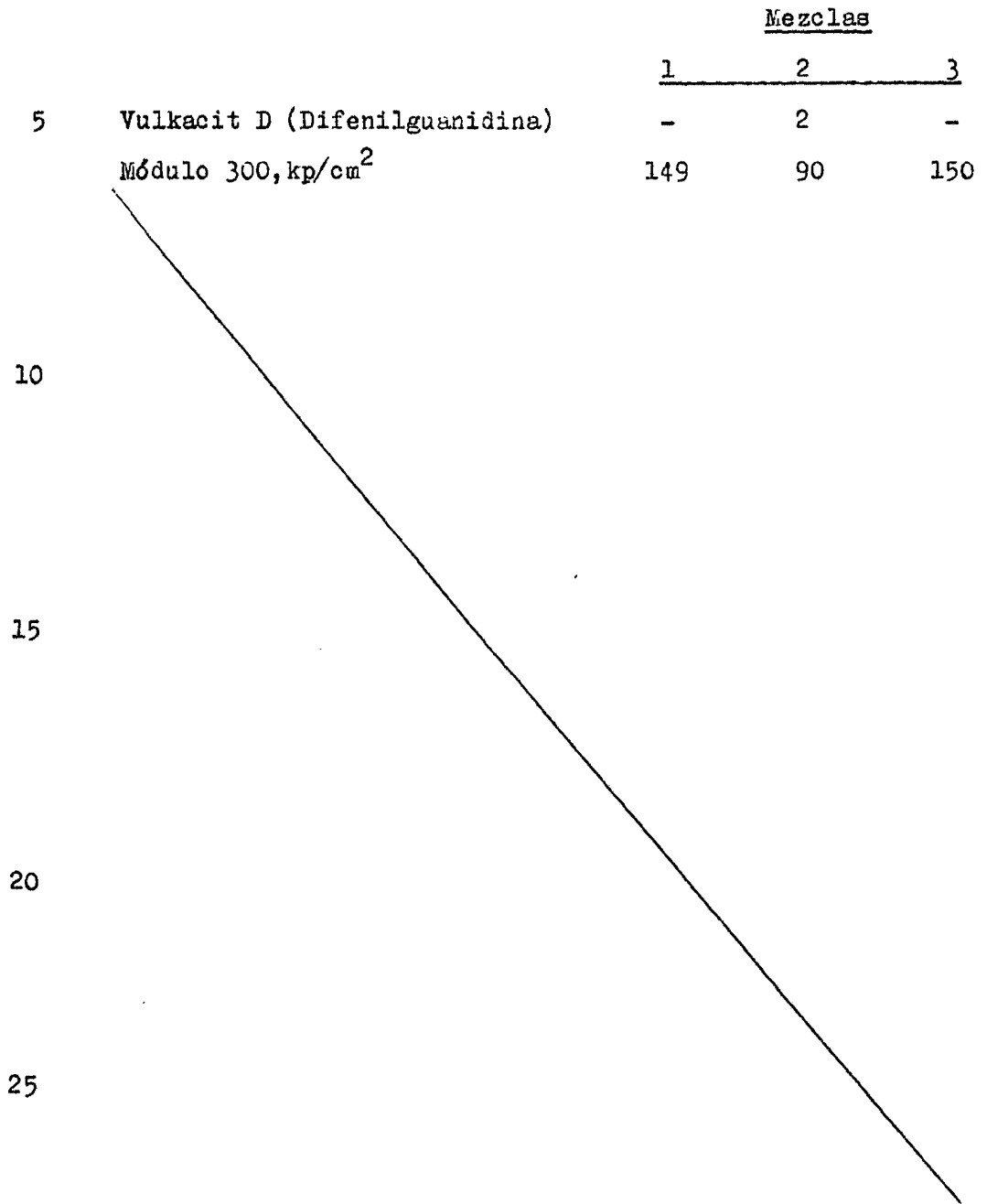
Con ayuda de los ejemplos dados en la tabla se describe más detalladamente la utilización de las mezclas según la invención, pero sin quedar limitado a ellas.



Ejemplo

		<u>Mezclas</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Láminas ahumadas, Defo 500	20	20	20
5	Buna HUlS 1509 (Caucho de estireno-butadieno)	80	80	80
	Corax 3 (negro de humo de horno HAF)	45	15	15
10	Ultrasil VN 3 (ácido silícico precipitado)	15	45	40
	Acido esteárico	1	1	1
	Agente protector contra el envejecimiento PBN	1	1	1
15	Naftolen ZD (plastificante aromático)	4	4	4
	Oxido de zinc (activo)	4	4	4
	PbO	2	2	2
20	Mezcla de 50% SiO ₂ y 50% de polisulfuro de bis-(3-trietoxi-sililpropilo)	-	-	10
	Cofill 11 ^(R) (mezcla de 50% de SiO ₂ y 50% de resorcina)	6	6	6
	Hexametilentetramina	1,5	1,5	1,5
	Azufre	2,3	2,3	2,3
25	Vulkacit DZ	0,7	0,7	0,7

Ejemplo



Indices de adherencia kp/cm, estática

1. Cordoncillo de acero latonado de 7 x 3 x 0,15 mm

5		<u>Mezclas</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Vulcanización			
	60'/145°C	35	42	47
	60'/160°C	22	43	45
10	100'/160°C	19	36	35

2. Cordoncillo de acero zincado de 7 x 3 x 0,15 mm

	Vulcanización			
15	60'/145°C	18	22	32
	60'/160°C	16	19	30
	100'/160°C	14	16	29

20 Indices de adherencia dinámica (Cyklen) a cables
de acero zincados
Ø 8 mm, carga 560 kp

	Vulcanización			
25	60'/160°C	12000	12000	80000

Por empleo de la mezcla de silano y SiO_2 (mezcla 3) se lleva de nuevo el módulo al grado requerido, como en la mezcla 1. En este caso hay que considerar que la dosis de ácido silícico es reducida en 5 partes en peso, puesto que debido al silano, al emplearse 10 partes, se introducen conjuntamente en la mezcla 5 partes de ácido silícico.

Por lo que respecta a los índices de adherencia a cordoncillo de acero, latonado, medidos estáticamente, éstos han aumentado considerablemente frente a la mezcla 1, no tan fuertemente frente a la mezcla 2, existiendo al mismo tiempo una buena estabilidad frente a la reversión en función del tiempo de vulcanización y de la temperatura de vulcanización.

Los índices de adherencia a cordoncillo de acero zincado, alcanzan un valor prácticamente doble en el caso de la mezcla 3 con relación a la mezcla 1, existiendo al mismo tiempo una sobresaliente estabilidad frente a la reversión en función del tiempo de vulcanización y de la temperatura de vulcanización.

Por lo que respecta a la adherencia dinámica, ésta se midió en cables de acero zincado, como los que son empleados para correas transportadoras (cintas transportadoras), habiéndose empleado una carga de 560 kp y 6 ciclos/minuto. A partir de los índices se ve que sólo

debido al silano incorporado, según la invención, se logra una elevación muy considerable de la adherencia dinámica.

5 Por adición del silano se logra una elevación de la adherencia estática a cordoncillo de acero latonado, por empleo de más cantidad de ácido silícico, existiendo al mismo tiempo una elevada estabilidad frente a la reversión, una elevación del módulo del producto vulcanizado a valores exigidos, con una esencial elevación de los índices de adherencia estática a cordoncillo
10 de acero, latonado y zincado, y al mismo tiempo buena estabilidad frente a la reversión, y además una enorme elevación de los índices de adherencia, medidos dinámicamente, a cables de acero zincado.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 10 de Enero de 1974, bajo el Nº P 24 01 056.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

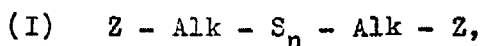
25

REIVINDICACIONES

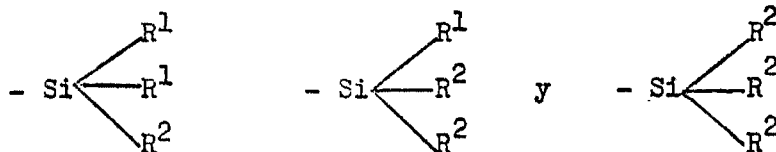
10 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para la mejora de la adhe-
rencia de mezclas vulcanizables, a base de uno o varios
elastómeros del grupo de caucho natural y de caucho sin-
tético, que contienen uno o varios materiales de carga
reforzantes, agentes de vulcanización (azufre), eventual-
mente acelerantes de vulcanización y eventualmente uno
20 o varios compuestos habituales en la técnica del caucho
del grupo de agentes protectores contra el envejecimien-
to, agentes auxiliares de transformación, pigmentos,
ácido esteárico y óxido de zinc, a capas de inserción
o de sustrato reforzantes, a base de tejidos textiles
25 y/o metálicos, después de la vulcanización, caracteriza-

do porque se utiliza una mezcla que en calidad de materiales de carga reforzantes contiene como parte esencial (A) ácidos silícicos y/o silicatos activos, preparados sintéticamente, con una superficie específica según BET de aproximadamente 50 á 500 m²/g y un tamaño medio de partículas primarias en el intervalo desde aproximadamente 5 a 100 nm, y (B) al menos un componente que forma una resina fenólica o un aminoplasto, tal como por una parte fenoles y/o aminas y por otra parte aldehidos o donadores de aldehidos, y/o (C) por lo menos un organosilano que puede ser un oligosulfuro de un bis-alcoxisililalcoholo de la fórmula general



en la que Z representa las agrupaciones

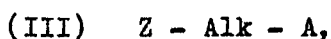


en las que R¹ es un grupo alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono o el radical fenilo, y R² es un grupo alcoxi con 1 a 8, de preferencia 1 a 4, átomos de carbono, un grupo cicloalcoxi con 5 a 8 átomos de carbono, o un gru-

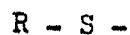
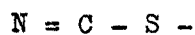
po alcoholmercapto, de cadena recta o ramificada, con 1
a 8 átomos de carbono, pudiendo tener en cada caso todos
los símbolos R^1 y R^2 significados iguales o diferentes,
- Alk - significa un radical hidrocarbonado divalente,
5 eventualmente insaturado, de cadena recta o ramificada,
eventualmente cíclico, con 1 a 18, en especial 1 a 6,
de preferencia 2 ó 3, átomos de carbono, y n representa
un número de 2 a 6, en especial 2 ó 3, de preferencia
4, o puede ser un silano que contiene grupos mercapto de
10 la fórmula general



en la que Z y Alk tienen los significados indicados en
15 la fórmula I, o puede ser un silano de la fórmula gene-
ral



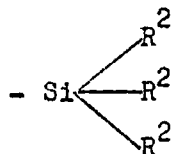
20 en la que Z y Alk tienen los significados indicados en
la fórmula I, y A significa los grupos:



$R^1 - CS - S -$,

en los que R y R^1 representan un radical orgánico monovalente, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, acíclico, cíclico, heterocíclico o heteroaromático, con uno a 15 átomos de carbono y uno a 5 heteroátomos del grupo de nitrógeno, oxígeno y azufre.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como organosilano (C) se utiliza un compuesto según la fórmula general I, en la que Alk es un grupo alcoholeno o el grupo propileno, y Z representa la agrupación



en que R^2 significa un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, como organosilano (C) se utiliza polisulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo).

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como componentes formadores de resina sintética (B) se utiliza resorcina y/o hexametilentramina.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque los componentes B y/o C de la mezcla constituyen por lo menos 50% en peso del componente A de la mezcla.

5 6ª.- Procedimiento para la mejora de la adherencia de mezclas vulcanizables.

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

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

Madrid, 31 ENE. 1975

P.A.



15

20

25