

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	456262	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			24-2-77		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	692,242		3 de junio 1976		Estados Unidos

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN BAÑO PARA CORDONES.

71	SOLICITANTE (S)
	THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
One General Street - Akron, Ohio 44329 - Estados Unidos

72	INVENTOR (ES)
	Edward Florent Kalafus, de nacionalidad estadounidense y Satish Chander Sharma de nacionalidad india.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 también son conocidos, véanse las patentes estadounidense
3.888.805 y 3.930.095 de van Gils y Kalafus. Los baños para
cordones que utilizan una mezcla de resina de fenol-formal-
dehído y resina de resorcinol-formaldehído con un látex de
5 aldehído están descritos en la patente estadounidense
2.748.049 de Kalafus.

Aunque los baños para cordones de la técnica ante-
rior son bastante útiles y producen buena adhesión entre
los cordones de caucho, aparecen ciertos problemas inheren-
tes a su uso. El resorcinol, por ejemplo, es relativamente
10 caro cuando se compara con el fenol. Además, solamente hay
un proveedor comercial de resorcinol en Estados Unidos, si no
en el mundo. Los abastecimientos de resorcinol fueron limita-
dos recientemente, aunque no actualmente. Además, los reso-
15 les de resorcinol-formaldehído son inestables y tienen una
vida media de solamente algunos días incluso a concentracio-
nes bajas. La vinilpiridina es cara. El trimetilol-fenol
puede obtenerse también a un precio relativamente alto si
uno puede inducir a un proveedor a que fabrique el trimeti-
20 lol-fenol. Actualmente no se fabrica trimetilol-fenol, es
inestable, condensándose en una resina cuando se almacena
a la temperatura ambiente y debe ser refrigerado si se con-
sidera su almacenamiento.

25 En la manufactura de trimetilol-fenol, se agrega un
exceso de formaldehído en la primera etapa de la técnica
anterior. Después se elimina este exceso. La evacuación del
formaldehído eliminado presenta problemas de evacuación o
de contaminación del agua. La evacuación del formaldehído
también da lugar a una etapa del proceso laboriosa y cara.
30 Las etapas de separación del catalizador de la técnica ante-

1 rior implican el tratamiento con un intercambiador de ion.
Lo mismo puede decirse de las etapas de formación y cristali-
zación de la sal empleadas para aislar las sales de trime-
5 tilol-fenol. El proceso de purificación aplicado en el aisla-
miento del trimetilol-fenol genera todavía más producto de
desecho que contiene fenoles y formaldehído. Los contaminan-
tes fenólicos y formaldehídicos son muy difíciles sino impo-
sibles de eliminar por tratamiento de las aguas residuales
y por el tratamiento del agua normalmente utilizado en los
10 abastecimientos de agua potable. Con frecuencia esto pro-
duce sabores y olores característicos en el agua de bebida.
El sabor y olor desagradables son arrastrados incluso cuando
se destila el agua de bebida contaminada.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Inesperadamente hemos descubierto que pueden prepa-
rarse resoles de fenol-formaldehído y utilizarse en un baño
para cordones sin necesidad de aislar y purificar el resol.
Los productos de nuestro procedimiento no son adversamente
20 afectados por la presencia de formaldehído, sales, fenoles
y otros subproductos que son desechados en la técnica ante-
rior. Nuestro procedimiento elimina todos los problemas de
contaminación causados por las etapas de purificación de la
técnica anterior. Nuestro procedimiento también elimina las
25 etapas de purificación de la técnica anterior y los gastos
producidos por ellas. Nuestro procedimiento también reduce
la demanda del costoso resorcínol y de la costosa vinilpiri-
dina, sustituyéndolos en parte por el económico fenol y el
látex relativamente más barato, respectivamente. Nuestro pro-
cedimiento también sustituye el costoso trimetilol-fenol por
30 un resol de fenol-formaldehído barato. Además, los resoles

1 de fenol-formaldehído de esta invención son mucho más estables que los resoles de resorcinol-formaldehído y que el trimetilol-fenol, con una vida media de aproximadamente 100 días.

5 DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El procedimiento de esta invención para preparar un baño para cordones consiste en:

a. hacer reaccionar en presencia de aproximadamente 0,01 a 0,8 moles, preferiblemente 0,0375 a 0,15 moles, de un catalizador básico,

10 (1) un mol de fenol con

(2) alrededor de 1,0 a 4,0 y preferiblemente de 1,5 a 3,0 moles de formaldehído, para formar una mezcla de reacción que contiene un resol de fenol-formaldehído y

15 b. sin separar el resol de la mezcla de reacción, agregar, basándose en los siguientes ingredientes en peso seco:

(1) una cantidad minoritaria de un agente de curado constituido por resorcinol y/o resina de resorcinol-formaldehído y

20 (2) una cantidad mayoritaria de una dispersión alcalina de un copolímero de vinilpiridina cauchífero.

25 El catalizador básico está seleccionado preferiblemente entre el grupo formado por hidróxido sódico e hidróxido potásico. También funcionan la trietilamina y la trietanolamina pero no son preferidas. El tipo de catalizador básico no es crítico y puede utilizarse cualquiera de los catalizadores conocidos por su utilidad en la reacción entre el fenol y el formaldehído para formar resoles. El pH después de

30 la adición del catalizador básico debe tener preferiblemente

1 un valor de 8,0 a 9,5.

5 La temperatura utilizada en la formación del resol de fenol-formaldehído no es crítica y puede oscilar entre 10 y 100°C. El intervalo preferido es de 25 a 80°C. Los problemas con el intervalo superior residen en el control de la reacción y en la producción de un polímero de alto peso molecular. Los problemas de las temperaturas bajas son los largos tiempos de reacción.

10 El formaldehído puede ser una solución acuosa de formaldehído o de un compuesto capaz de dar formaldehído, tal como paraformaldehído. Se prefieren de 1,5 a 3,0 moles de formaldehído por cada mol de fenol. Son indeseables unas cantidades mayores de formaldehído y no mejoran la adhesión del cordón bañado al caucho.

15 Se utiliza agua en cantidad suficiente para producir la dispersión deseada de las partículas de caucho o de látex, para la disolución del resol de fenol-formaldehído, para la disolución o dispersión del agente de curado y para el contenido en sólidos apropiado para conseguir la absorción necesaria de sólidos y la penetración de los mismos entre las fibras del cordón bañado. La cantidad de agua presente puede oscilar entre 100 y 1100 partes, preferiblemente entre 150 y 900 partes por cada 100 partes de sólidos.

25 Los agentes de curado que pueden emplearse en la práctica de esta invención son el resorcinol y las resinas de resorcinol-formaldehído. Entre las resinas se encuentran los resoles catalizados por bases y los novolaks catalizados por ácidos. La relación de formaldehído a resorcinol en los resoles puede llegar hasta un valor de 4:1 y también funciona
30 cualquier relación hasta 0:1. En los novolaks se prefiere no.

1 pasar de una relación de 1:1.

Por lo tanto, el baño está constituido por una dispersión acuosa de un látex copolimérico cauchífero de vinilpiridina, la solución del resol de fenol-formaldehído y la

5 solución o dispersión del agente de curado.

La relación ponderal del fenol-formaldehído a agente de curado está comprendida entre 6:1 y 1:2 y preferiblemente entre 3:1 y 1:1. La resina y el agente de curado también pueden ser copolimerizados pero esto no es lo preferido.

10 La relación (en seco) del copolímero de vinilpiridina a la mezcla de resol de fenol-formaldehído y agente de curado en el baño es alrededor de 100:5 a 100:75 partes en peso, preferiblemente alrededor de 100:10 a 100:35 partes en peso. La relación de resina de fenol-formaldehído a re-

15 sorcinol o resina de resorcinol-formaldehído tiene un valor de 1:2 a 6:1 y preferiblemente de 1:1 a 3:1. En la solución fenólica hay material alcalino suficiente para evitar la coagulación prematura del copolímero cauchífero y para solubilizar al resol de fenol-formaldehído.

20 El tipo de emulsión de caucho o látex preferiblemente utilizado en el baño de inmersión del cordón para neumáticos de esta invención es un látex de un copolímero de una vinilpiridina y una diolefina conjugada de 4 a 6 átomos de carbono. El látex de caucho está constituido por una emulsión

25 o dispersión acuosa de un copolímero de 50 a 98 % en peso de una diolefina conjugada de 4 a 6 átomos de carbono, 2 a 40 % de una vinilpiridina y 0 a 48 % de un estireno, con la calificación adicional de que los porcentajes de los tres componentes suman 100 %. Son ejemplos de vinilpiridinas adecuadas

30 la 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina

1 y 5-etil-2-vinilpiridina.

En la puesta en práctica de esta invención, habitualmente se prefiere utilizar una emulsión o látex de un copolímero de alrededor de 60 a 90 % en peso de 1,3-butadieno, 5 0 a 32 % de estireno y 3 a 22 % de 2-vinilpiridina, con la cualificación adicional de que los porcentajes de los tres componentes suman 100 %. Se obtienen excelentes resultados utilizando un látex de un terpolímero de alrededor de 70 % en peso de 1,3-butadieno, 15 % de estireno y 15 % de 2-vinil-10 piridina, con un contenido total de sólidos de 30 a 50 % en peso aproximadamente. Pueden utilizarse mezclas de látex tales como una mezcla de un látex de copolímero cauchífero de 1,3-butadieno/2-vinilpiridina y un látex de copolímero cauchífero de 1,3-butadieno/estireno o una mezcla de un látex de 15 copolímero cauchífero de 1,3-butadieno/estireno/2-vinilpiridina y un látex de copolímero cauchífero de 1,3-butadieno/estireno, siempre que la relación porcentual ponderal de los monómeros totales en los copolímeros esté dentro de los límites antes establecidos. La relación del látex de vinilpiridina al látex de estireno/butadieno es de 3:1 a 1:3. El 20 contenido en vinilpiridina de la mezcla es preferiblemente del 3 % como mínimo. El pH de los látex debe ser similar y los agentes tensoactivos y los estabilizantes deben ser compatibles para evitar la coagulación al mezclar o combinar los 25 látex. Las cantidades de ingredientes de polimerización y las condiciones de polimerización a utilizar son muy conocidas en la técnica. Véase "Vinyl and Related Polymers", Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952; "Synthetic Rubber", Whitby, Davis & Dunbrook, John Wiley & 30 Sons, Inc., New York, 1954; "Emulsion Polymerization", Bovey,

1 Kolthoff, Medalia and Meehand, Interscience Publishers, Inc.
New York, 1955. Las emulsiones o látex de copolímeros de vi-
nilpiridina cauchíferos para uso en los baños para cordones
están descritos en las patentes estadounidenses 2.561.215,
5 2.615.826 y 3.437.122.

Con objeto de suministrar datos para el adhesivo de
cordones de neumáticos de esta invención, se emplea un ensa-
yo normalizado de tracción H de un solo cordón para deter-
minar la adhesión estática a la temperatura ambiente y por en-
10 cima de ella del cordón de neumáticos recubierto de adhesivo
al caucho. Todos los datos aquí presentados, incluidos los
ejemplos que siguen, se basan en condiciones idénticas de
ensayo y todas las muestras de ensayo se preparan y ensayan
de la misma manera, generalmente de acuerdo con la norma
15 ASTM, Designación: D 2138-67.

Para aplicar el baño adhesivo a los cordones de mane-
ra fiable, los cordones se alimentan a través del baño de in-
mersión de adhesivo que contiene el caucho y la composición
fenólica y a través de una estufa de secado donde se secan.
20 En cada caso, los cordones recubiertos de adhesivo que salen
del baño se secan en la estufa entre unos 300 y unos 500°F
(149 y 260°C) o a una temperatura inferior a la temperatura
a la cual las fibras del cordón habitualmente pierden su re-
sistencia a la tracción, durante 30 a 300 segundos aproxima-
25 damente. El tiempo que permanece el cordón en el baño es alre-
dedor de un segundo o así o por lo menos durante un periodo
de tiempo suficiente para que el cordón se moje y la mezcla
adhesiva penetre en las fibras del cordón.

30 El ensayo de adhesión H al que nos hemos referido
antes mide la adhesión estática de las fibras recubiertas de

1 adhesivo y secas al caucho vulcanizado.

En todos los casos, las muestras de ensayo del caucho se preparan a partir de una de las tres composiciones normalizadas de caucho que utilizan las tres recetas siguientes:

5

<u>Material A</u>	<u>Partes en peso</u>
caucho natural	50
copolímero cauchífero de butadieno-estireno, promedio de 23,5 % de estireno combinado, SBR-1502, polimerizado en emulsión	50
negro de humo de horno de alta abrasión	35
sal activada de cinc de pentaclorotiofenol "Endor", agente peptizante, DuPont	0,65
"Circosol" 2XH, aceite de tipo nafténico, Sun Oil Company	7,0
óxido de cinc	3,0
ácido esteárico	1,0
"AgeRite Spar", una mezcla de fenoles mono- di- y tri-estirenados, antioxidante, R.T. Vanderbilt Co., Inc.	1,0
"Picco 100", resina de políndeno alquilaro mático, reforzante y aceite de elaboración, Pennsylvania Industrial Chemical Corp.	2,0
difenilguanidina	0,5
N-oxidietilen-benzotiazol-2-sulfenamida	0,9
azufre (insoluble)	2,6
aceite de petróleo (en azufre)	0,65

15

20

25

30

<u>Material B</u>	<u>Partes en peso</u>
caucho natural	46,5
copolímero cauchífero de butadieno-estireno, promedio de 23,5 % de estireno combinado, SBR-1500, polimerizado en emulsión	38,5
polibutadieno, BD polimerizado en solución, aproximadamente 93 % de cis-1,4, Mooney en crudo ML-4 a 212°F (100°C) alrededor de 40-50	15,0

	<u>Material B</u>	<u>Partes en peso</u>
1	negro de humo, horno de extrusión rápida	45,0
	sílice hidratada "Hi-Sil" 233, PPG Industries, Inc.	15,0
5	"BLE" 25, antioxidante, producto de reacción a alta temperatura de difenilamina y acetona, Naugatuck Chemical Division de Uniroyal	2,0
	aceite de elaboración, una mezcla de fracciones de petróleo muy aromáticas	5,0
	óxido de cinc	3,0
10	ácido esteárico	1,5
	"Cohedur" RL, mezcla 1:1 de resorcinol y "Cohedur" A (el éter pentametilico de la hexametilmelamina) que es un líquido incoloro y viscoso que libera formaldehído al calentarlo, Naftone, Inc.	4,7
	N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida "Santocure" NS, Monsanto Chemical Co.	1,2
15	azufre	3,0
	<u>Material C</u>	<u>Partes en peso</u>
	caucho natural (hoja ahumada n° 3)	36,50
20	copolímero cauchífero de butadieno-estireno, promedio de 23,5 % de estireno combinado, polimerizado en emulsión	43,50
	polibutadieno (BD polimerizado en solución, alrededor de 93 % de cis-1,4, Mooney en crudo ML-4 a 212°F (100°C) alrededor de 40-50)	20,00
	negro de humo, horno de extrusión rápida	35,00
25	negro de humo, horno de alta abrasión (alto grado de estructura)	35,00
	resina de poliindeno alquilaromático auxiliar reforzante y de elaboración, Picco 100, Pennsylvania Industrial Chemical Corp.	4,5
	aceite nafténico, Circosol tipo 2XH Sun Oil Company	32,80
30	óxido de cinc	3,8

	<u>Material C</u>	<u>Partes en peso</u>
1	ácido esteárico	1,5
	mezcla de fenoles mono-, di- y tri-estirena- dos, AgeRite Spar, R.T. Vanderbilt Co. Inc., antioxidante	1,2
5	disulfuro de benzotiazilo, Altax, R.T. Vanderbilt Co., Inc., acelerante	1,2
	monosulfuro de tetrametiltiuram, ingre- diente activo acelerante Thionex, E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc.	0,1
10	Crystex, alrededor de 80 % de azufre inso- luble y 20 % de aceite de petróleo, Stauffer Chemical Company	3,0

10 En todos los casos, los cordones a ensayar se colo-
can en posiciones paralelas en un molde de cabos múltiples
del tipo descrito en el ensayo de adhesión de tracción en H
de un solo cordón, denominado ASTM D-2138-67, el molde se
15 llena con caucho no vulcanizado de la composición anterior,
manteniendo los cordones bajo una tensión de 50 g cada uno
y el caucho se vulcaniza durante 20 minutos a unos 151°C
hasta el estado elástico. Cada muestra de ensayo de caucho
es de 0,63 cm de espesor, con 0,95 cm de cordón incrustado.

20 Después de que el caucho ha vulcanizado, la pieza
de caucho vulcanizado reticulado caliente se saca del molde,
se enfría y se cortan las muestras de ensayo en H de dicha
pieza, estando constituida cada muestra por un solo cordón
incrustado en el caucho y con cada extremo incrustado en el
25 centro de una lengüeta de caucho o incrustación con una longi-
tud de 2,54 cm. Las muestras se envejecen después durante
16 horas como mínimo, a la temperatura ambiente. Después se
determina la fuerza para separar el cordón del caucho, a la
temperatura ambiente o a 121°C, utilizando un aparato Instron y
30 provisto de mordazas para la muestra a una velocidad de la

1 cruceta de 15,2 cm por minuto. La fuerza en newtons requere-
rida para separar el cordón del caucho es el valor de la
adhesión H.

5 El novolak de resorcinol-formaldehído utilizado en
los siguientes ejemplos contiene 0,6 moles de formaldehído
por mol de resorcinol. El novolak contiene 15 % de resorcinol
que no ha reaccionado, 42,5 % de un compuesto de fórmula
RCH₂-R, donde R es resorcinol y 42,5 % de un compuesto de
fórmula R-CH₂-R-CH₂-R.

10 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la in-
vención con más detalle a los expertos en la técnica. En es-
tos ejemplos, así como en otras partes de la memoria y de
las reivindicaciones, los porcentajes se dan en peso (seco)
salvo indicación en contrario. P representa fenol, F repre-
senta formaldehído y PF representa resina de fenol-formalde-
hído en esta memoria.

EJEMPLO 1

15 Este ejemplo ilustra como puede ser utilizado el
resol de fenol-formaldehído de esta invención para sustituir
al trimetilolfenol.

20 Se preparan dos resoles de fenol-formaldehído, deno-
minados resinas n° 1 y 2 en la siguiente tabla. La tabla con-
tiene los ingredientes introducidos en un reactor y las con-
diciones de reacción.

25

	<u>Resina</u> <u>n° 1</u>	<u>Resina</u> <u>n° 2</u>
receta ¹ (moles)		
fenol	1,00	1,00
formaldehído	3,00	3,00
hidróxido sódico	0,075	0,075

30

1

	<u>Resina n° 1</u>	<u>Resina n° 2</u>
receta ¹ (moles)		
agua	9,36	9,36
5 temperatura de reacción, °C	80 ²	80 ²
tiempo de reacción, horas	1	2
formaldehído que no ha reaccionado ³	7,7 %	6,5 %
pH	8,9	8,8
CST, % ⁴	45,1	45,5

10

1 Dado en moles de sustancias reaccionantes para mayor claridad de presentación. En la práctica real, si se utiliza una solución de fenol al 90 %, una solución de formaldehído al 37 % e hidróxido sódico al 10 %, no se necesita agua adicional.

2 Temperatura del baño del polimerizador.

15

3 Se refiere al nivel de formaldehído en la resina final. Las conversiones de formaldehído oscilan entre 65 y 75 %, dando lugar a un rendimiento mínimo de trimetilolfenol. En los siguientes ejemplos se obtuvieron rendimientos similares.

4 Calculado sobre la base de consumo total de fenol. La cromatografía en capa fina indica que aproximadamente no ha reaccionado el 1-2 % del fenol.

20

Las resinas producidas anteriormente se incorporan después a una serie de 5 baños para cordones, cuyas recetas se dan a continuación,

Recetas de los baños

25

<u>Contenido (partes)</u>	<u>Receta del baño núm.</u>				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
latex de vinilpiridina ¹	100	100	100	100	100
resina	16,7	15,4	12,5	9,1	7,2
resorcinol	3,3	4,6	7,5	10,9	12,8
CST ²	40 %	40 %	40 %	40 %	40 %

30

1 Un terpolímero de 70 % de 1,3-butadieno, 15 % de estireno y 15 % de 2-vinilpiridina con un contenido en sólidos del 40%.

1

2

Todos los baños fueron envejecidos durante la noche antes de reducirlos al 15 % de CST (contenido de sólidos totales) para la inmersión.

5

Se prepararon 5 baños adiciones para cordones, utilizando las 5 recetas antes indicadas con la única excepción de que la resina en cada caso fué sustituida por trimetilolfenol.

Unos cordones comerciales para neumáticos, de poliamida aromática, se sumergieron en los baños antes descritos con los siguientes resultados.

10

Valores comparativos de la adhesión para la resina 1, la resina 2 y el trimetilolfenol

Adhesión H, Kevlar¹ al material B

Receta del baño	Trimetilolfenol		Resina 1		Resina 2	
	TA ²	121°C	TA	121°C	TA	121°C
1	253	155	278	161	252	155
2	263	160	270	161	275	163
3	250	159	248	143	260	151
4	235	158	237	144	228	141
5	227	153	225	150	232	146

15

1

Kevlar es un cordón para neumático de poliamida aromática, que se puede adquirir a la DuPont.

20

2

TA significa temperatura ambiente.

EJEMPLO 2

25

Este ejemplo ilustra el efecto que tiene la cantidad de catalizador, utilizado para formar el resol de fenol-formaldehído, sobre la adhesión al cordón y sobre la estabilidad del resol.

30

Se prepararon los siguientes resoles de fenol-formaldehído, utilizando los reactivos y las condiciones indicados en la tabla siguiente.

1

5

10

15

20

25

30

	Resina n° 3	Resina n° 4	Resina n° 5
Receta ¹ (moles)			
fenol	1,00	1,00	1,00
formaldehido	3,00	3,00	3,00
hidróxido sódico	0,0375	0,075	0,15
agua	9,36	9,36	9,36
Temperatura de reacción, °C	80 ²	80 ²	80 ²
Tiempo de reacción, horas	3	1	1
Formaldehido no reaccionado ³	8,40 %	7,87 %	5,65 %
pH	8,2	9,0	9,2
Viscosidad Brookfield, cps	16,5	15,5	44,5
Tolerancia al agua, % ⁴		10.000+	
CST, % ⁵	44,5	45,0	48,0

1 Dado en moles de reactivos para mayor claridad de presentación. En la práctica real, si se utiliza una solución al 90 % de fenol, una solución al 37 % de formaldehido e hidróxido sódico al 100 %, no es necesario adicionar más agua.

2 Temperatura del baño del polimerizador.

3 Se refiere al nivel de formaldehido en la resina final. Las conversiones de formaldehido oscilan entre 65 y 75 %.

4 Definido como el porcentaje en peso de agua agregada antes de que aparezca la turbidez.

5 Calculado sobre la base del consumo total de fenol. La cromatografía en capa fina indica que no ha reaccionado aproximadamente el 1-2 % de fenol.

Después las resinas núms 3, 4 y 5 se utilizan para formular una serie de baños para cordones de acuerdo con la siguiente receta.

1

<u>Contenido</u>	<u>Receta del baño núm.</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
látex de vinilpiridina ¹	100	100	100
resina	16,7	15,4	12,5
5 resorcinol	3,3	4,6	7,5
CST ²	40 %	40 %	40 %

1 Un terpolímero de 70 % de 1,3-butadieno, 15 % de estireno y 15 % de 2-vinilpiridina con un contenido en sólidos del 40 %.

2 Todos los baños fueron envejecidos durante la noche antes de rebajarlos al 15 % de CST para la inmersión.

10

Se sumergieron unos cordones comerciales para neumáticos, de poliamida aromática, en la formulación antes descrita con los siguientes resultados.

Efecto de la concentración de catalizador de la resina sobre la adhesión del Kevlar al material B

15

<u>Receta del baño</u>	<u>Resina n° (proporción de catalizador)</u>					
	<u>3 (0,0375)</u>		<u>4 (0,075)</u>		<u>5 (0,15)</u>	
	<u>TA</u>	<u>121°C</u>	<u>TA</u>	<u>121°C</u>	<u>TA</u>	<u>121°C</u>
1	241	176	276	163	268	172
20 2	286	181	285	169	baño solidificado	
3	273	168	252	153	baño solidificado	

Los baños preparados con la resina 3 tienen una duración en almacenamiento de 5-8 semanas a la temperatura ambiente, en comparación con unas 6-12 semanas para los preparados con la resina 4. Esto es debido al mayor tiempo de reacción en la preparación de la resina 3 en comparación con el de la resina 4 utilizada en estos baños. Todos los baños solidificaron en 2-3 días a 50°C. Los baños con resina 5 tienen una duración en almacenamiento inferior a 2 semanas (dos de los tres baños en realidad duraron menos de 1 día).

25

30

EJEMPLO 3

Se estudió la preparación de los resoles de fenol-formaldehído a 50, 60 y 80°C. Se utilizaron tres recetas de resina (relaciones molares de fenol-formaldehído de 1:3,25, 1:3,0 y 1:2,5). Los tiempos de reacción se variaron para dar aproximadamente la misma proporción de formaldehído que no había reaccionado a diversas temperaturas de reacción para cada una de las dos recetas. En las resinas así preparadas se ensayó su calidad adhesiva en baños para Kevlar, poliamida aromática.

La tabla de la pág. 19 contiene los ingredientes introducidos en el reactor y las condiciones de reacción empleadas para preparar los resoles de fenol-formaldehído.

Las resinas así producidas se incorporaron después a una serie de 3 baños para cordones, cuyas recetas se dan a continuación.

Contenido (partes)	Receta del baño número		
	1	2	3
látex de vinilpiridina ¹	100	100	100
resina	16,7	15,4	12,5
resorcinol	3,3	4,6	7,5
CST ²	40 %	40 %	40 %

1 Un terpolímero de 70 % de 1,3-butadieno, 15 % de estireno y 15 % de 2-vinilpiridina con un contenido en sólidos del 40 %.

2 Todos los baños fueron envejecidos durante la noche antes de rebajarlos al 15 % de CST (contenido en sólidos totales) para la inmersión.

En los baños para cordones antes descritos se sumergieron unos cordones comerciales para neumáticos, de poliamida aromática, con los resultados dados en la tabla.

Propiedad	Resina número												
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Receta (moles)													
fenol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
formaldehído	2,50	2,50	2,50	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,25
hidróxido sódico	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
agua	7,91	7,91	7,91	9,36	9,36	9,36	9,36	9,36	9,36	9,36	9,36	9,36	9,67
Temperatura de reacción, °C	50	60	80	50	60	60	80	80	60	80	80	60	60
Tiempo de reacción, horas	16	6	1	16	8	8	1	1	8	1	1	8	8
Formaldehído que no ha reaccionado	5,67%	5,97%	5,07%	8,00%	7,60%	7,60%	7,87%	7,87%	8,67%	8,67%	8,67%	8,67%	8,67%
pH	9,05	9,10	9,0	9,1	9,10	9,10	9,0	9,0	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9
Viscosidad Brookfield, cps	14,0	14,0	17,5	16,5	13,5	13,5	15,5	15,5	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
Tolerancia del agua, %			400				10.000+	10.000+	10.000+	10.000+	10.000+	10.000+	10.000+
CST, %	49,0	48,8	49,7	44,8	44,5	44,5	45,0	45,0	43,1	43,1	43,1	43,1	43,1

Adhesión H a la temperatura ambiente en newtons del Kevlar al material B

Relación molar	1:3,25												
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Resina n°													
Temperatura	50°C	60°C	80°C	50°C	60°C	80°C	60°C	80°C	60°C	80°C	60°C	80°C	60°C
Receta del baño													
1	277	265	257				276						
2	261	265	248	256	278	285		280					
3				243	248	252							

14

6

10

15

20

25

30

1 Los valores de la adhesión H indicados en la tabla anterior pueden ser utilizados para dilucidar el efecto de la relación molar de fenol:formaldehído sobre la adhesión del Kevlar al material B. Se observa que la relación molar inicial de las sustancias reaccionantes (en el intervalo estudiado) no afecta significativamente a la adhesión cuando la receta del baño se ajusta a su nivel óptimo. Los datos obtenidos también indican que el tiempo y la temperatura de reacción pueden ser ajustados para conseguir las propiedades óptimas de la resina para una buena adhesión.

EJEMPLO 4

15 Este ejemplo establece los resultados obtenidos adhiriendo cordón de Kevlar a diversos materiales de caucho, utilizando diversas recetas del baño para cordones para tratar el cordón de Kevlar.

Se prepararon tres resoles de fenol-formaldehído, resinas núms. 13, 14 y 15, como se indica a continuación.

	Resina número		
	13	14	15
20 Receta (moles)			
fenol	1,00	1,00	1,00
formaldehído	3,00	3,00	3,25
hidróxido sódico	0,0375	0,075	0,075
agua	9,36	9,36	9,67
25 Temperatura de reacción, °C	80	60	60
Tiempo de reacción, horas	3	8	8
Formaldehído que no ha reaccionado	8,40%	7,60%	8,67%
pH	8,2	9,10	8,9
Viscosidad Brookfield, cps	16,5	13,5	13,0
30 Tolerancia al agua, %		10.000+	10.000+
CST, %	44,5	44,5	43,1

Después las resinas producidas se incorporaron a una serie de tres baños para cordones, cuyas recetas se indican a continuación.

Contenido (partes)	Receta del baño número		
	1	2	3
látex de vinilpiridina ¹	100	100	100
resina	16,7	15,4	12,5
resorcinol	3,3	4,6	7,5
CST ²	40 %	40 %	40 %

¹ Un terpolímero de 70 % de 1,3-butadieno, 15 % de estireno y 15 % de 2-vinilpiridina con un contenido en sólidos del 40 %.

² Todos los baños fueron envejecidos durante la noche antes de rebajarlos al 15 % de CST (contenido en sólidos totales) para la inmersión.

En los baños para cordones antes descritos se sumergieron unos cordones comerciales para neumáticos, de poliamida aromática, con los siguientes resultados.

Adhesión H en newton del Kevlar a diversos materiales

Material	Receta del baño	Resina número					
		13		14		15	
		TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C
B	1	241	176	-	-	-	-
	2	286	181	278	162	280	165
	3	274	168	-	-	-	-
C	1	270	155	-	-	-	-
	2	292	165	263	133	254	142
	3	258	151	-	-	-	-
A	1	204	141	-	-	-	-
	2	217	143	196	107	196	116
	3	193	131	-	-	-	-

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra el efecto de la relación resina/látex empleando 20, 15 y 10 partes de la resina/100 partes del látex. Se utilizó la resina 16, cuya preparación se da a continuación.

5

10

15

20

	<u>Resina n°</u> <u>16</u>
Receta (moles)	
fenol	1,00
formaldehido	3,00
hidróxido sódico	0,0375
agua	9,36
Temperatura de reacción, °C	80
Tiempo de reacción, horas	3
Formaldehido que no ha reaccionado	8,40 %
pH	8,2
Viscosidad Brookfield, cps	16,5
Tolerancia al agua, %	
CST, %	44,5

La resina así producida se incorporó después a una serie de tres baños para cordones, cuyas recetas se dan a continuación.

25

<u>Contenido (partes)</u>	<u>Receta del baño número</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
látex de vinilpiridina ¹	100	100	100
resina	16,7	15,4	12,5
resorcinol	3,3	4,6	7,5
CST ²	40 %	40 %	40 %

30

¹ Un terpolímero de 70 % de 1,3-butadieno, 15 % de estireno y 15 % de 2-vinilpiridina, con un contenido en sólidos del 40 %.

1

2

Todos los baños fueron envejecidos durante la noche antes de rebajarlos al 15 % de CST (contenido en sólidos totales) para la inmersión.

5

En los baños para cordones antes descritos se sumergieron unos cordones comerciales para neumáticos, de poliamida aromática, y se incorporaron a los materiales de caucho A, B y C con los siguientes resultados.

Adhesión H en Newtons del Kevlar a diversos materiales

10

Material	Receta del baño	Relación resina/látex					
		20:100		15:100		10:100	
		TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C
B	1	241	176	266	173	281	160
	2	286	181	298	184	275	169
	3	274	168	257	147	277	165
C	1	270	155	263	143	248	124
	2	292	165	248	150	249	131
	3	258	151	236	118	246	126
A	1	204	141	199	131	190	121
	2	217	143	196	136	181	105
	3	193	131	176	110	180	106

15

20

Para el material B la adhesión H no disminuye apreciablemente cuando disminuye la relación resina/látex

25

Por lo tanto, pueden utilizarse solamente 10 partes de la resina por 100 partes del látex para conseguir la adhesión del Kevlar al material B. Sin embargo, para los materiales A y C, la adhesión H disminuye gradualmente a medida que disminuye la relación resina/látex. Las adhesiones a 15 partes de resina/100 partes de látex son adecuadas. Así, aunque se prefieren 20 partes de resina/100 partes de látex, también pueden utilizarse 15 partes de resina/100 partes de látex sin pérdida significativa de la adhesión a los tres materiales.

30

1 La ventaja de utilizar menores relaciones de resina/
látex reside en la mayor estabilidad del baño. A 50°C, los
baños solidifican en 2-3, 4-8 y 10-20 días para unas propor-
5 ciones de resina de 20, 15 y 10 partes por 100 partes del lá-
tex, respectivamente.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra el efecto de envejecer el baño
para cordones sobre la adhesión subsiguiente del material
de caucho al cordón bañado.

10 Se prepara un resol de fenol-formaldehido para el
baño de cordones como sigue.

	<u>Resina n° 17</u>
Receta (moles)	
15 fenol	1,00
formaldehido	3,00
hidróxido sódico	0,075
agua	9,36
Temperatura de reacción, °C	80
20 Tiempo de reacción, horas	1
Formaldehido que no ha reaccionado	7,87 %
pH	9,0
Viscosidad Brookfield, cps	15,5
Tolerancia al agua, %	10.000+
25 CST, %	45,0

La resina así producida se incorpora después a una se-
rie de dos baños para cordones, cuyas recetas se dan a con-
tinuación.

1

Recetas del baño

5

Contenido (partes)	<u>Receta del baño n°</u>	
	<u>2</u>	<u>3</u>
látex de vinilpiridina ¹	100	100
resina	15,4	12,5
resorcinol	4,6	7,5
CST ²	40 %	40 %

10

1 Un terpolímero de 70 % de 1,3-butadieno, 15 % de estireno y 15 % de 2-vinilpiridina con un contenido en sólidos del 40 %

2 Todos los baños fueron envejecidos durante la noche antes de rebajarlos al 15 % de CST (contenido en sólidos totales) para la inmersión.

15

En los baños para cordones antes descritos se sumergieron unos cordones comerciales para neumáticos, poliamida aromática, con los siguientes resultados.

Adhesión H en newtons del Kevlar al material B

<u>Receta del baño</u>	<u>TA después de 1 día</u>	<u>TA después de 1 mes</u>
2	278	285
3	275	252

20

Los resultados anteriores sugieren que el envejecimiento del baño no afecta adversamente a la adhesión.

EJEMPLOS 7 a 10

25

Los Ejemplos 7, 8, 9 y 10 muestran los datos relativos al efecto de la relación fenol:formaldehído de los resoles de fenol-formaldehído sobre la adhesión del vidrio, nylon, poliéster (imprimado) y rayon, respectivamente, a unos materiales de caucho apropiados. Los resoles PF utilizados representan una gama de relaciones molares de fenol:formaldehído de 1:1 a 1:3. Para cada cordón, las adhesiones aumentan gradualmente a medida que la relación molar de fenol:formaldehído

30

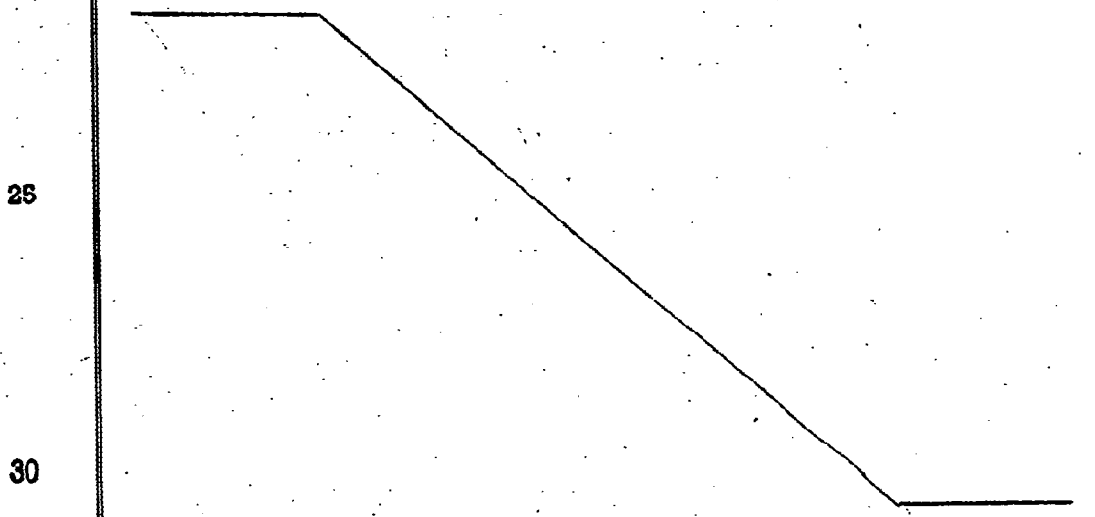
1 do pasa de 1:1 a 1:3. Los resultados obtenidos indican que
los límites preferidos de la relación molar de fenol:formal-
dehído de los resoles PF están comprendidos entre 1:2 y 1:3.
5 No se espera ninguna ventaja particular si se utiliza una
relación molar de fenol:formaldehído de 1:>3.

Los datos de los Ejemplos 7-10 también muestran el
efecto de la relación de resol PF:Novolak de resorcinol-for-
maldehído sobre la adhesión de diversos cordones al caucho.
La cantidad total de resina utilizada en estos baños fué de
10 20 partes/100 partes de sólidos del látex. Este nivel de re-
sina se seleccionó basándose en nuestras observaciones ante-
riores de que para éste y otros sistemas de baño similares,
se obtiene generalmente la adhesión óptima cuando los baños
contienen 15-25 partes de resinas/100 partes de sólidos del
15 látex.

Para los resoles PF de interés (los que presentan una
relación molar de fenol-formaldehído comprendida entre 1:2 y
1:3), las adhesiones óptimas para todos los cordones se en-
cuentran dentro de los límites de resol PF:agente de curado
20 de 15:5 a 10:10. Para los cordones para neumáticos de vidrio,
rayon y poliéster, generalmente se encuentra que la relación
óptima es de 12,5/7,5 mientras que para el baño del nylon
una relación de 15:5 da la adhesión óptima. Esta observación
sobre el nylon es idéntica a nuestras primeras observaciones
25 sobre el Kevlar (otra fibra de poliamida) donde una relación
de 15:5 generalmente dió las adhesiones óptimas. Teniendo en
cuenta todos los datos recogidos hasta ahora, se prefiere una
relación de 15:5 para uso con las fibras de poliamida y una
30 relación de 12,5:7,5 para uso con el vidrio, el rayon y los
poliésteres.

1 Las adhesiones óptimas obtenidas con los resoles FP
preparados con una relación molar de fenol:formaldehído de
1:3 son comparables a las correspondientes adhesiones obteni-
das con los baños convencionales sobre todos los cordones.
5 Los adhesivos actualmente utilizados proporcionan adhesio-
nes (TA y 121°C) de 150 y 100 newtons sobre el vidrio, 230
y 150 newtons sobre el nylon, 220 y 140 newtons sobre el ra-
yon y 270 y 170 newtons sobre el poliéster (D-417 con impri-
mación), por término medio.

10 Se preparó una serie de 9 resoles de fenol-formaldehí-
do, denominados resinas 18 a 26, por reacción de cantidades
apropiadas de fenol y formaldehído. Se utilizó hidróxido só-
dico como catalizador. La relación molar de fenol:formaldehi-
do se varió entre 1:1,00 y 1:3,00. La relación molar de fenol
15 a catalizador utilizada fué de 1:0,075 y 1:0,0375. La tempe-
ratura de reacción utilizada fué de 80°C. Se emplearon unos
tiempos de reacción de 1 a 3 horas. Las recetas y las propie-
dades físicas de los diversos resoles de fenol-formaldehído
utilizados para este estudio se encuentran en la siguiente
20 tabla.



25

30

Resina número

	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Receta (moles)									
fenol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
formaldehido	1,50	1,25	1,00	3,00	2,00	2,50	2,50	2,00	3,00
hidróxido sódico	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,0375
agua	5,30	5,02	4,74	9,36	6,11	7,91	7,91	6,11	9,36
Temperatura de reacción, °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Tiempo de reacción, horas	1,25	1,25	1,25	1	1	1	1	1	3
Contenido en formaldehido libre	0,51 %	0,24 %	-	7,04%	4,67%	3,30%	5,70%	2,50%	8,56%
pH	9,3	9,3	9,3	9,2	9,25	9,4	9,00	9,00	8,25
Viscosidad Brookfield, cps	22,5	18,0	-	18,0	-	-	17,5	-	14,5
Tolerancia al agua, %	700	1300	-	570	970	1400	400	-	250
CST ² calculado, %	60	60	60	45,0	49,0	54,0	59,7	54,0	44,7

15 1 Definido como el porcentaje en peso de agua añadido antes de que aparezca la turbidez
 2 Calculado sobre la base del consumo total de fenol. Hay presenta algo de fenol que no ha reaccionado en todos los resoles (cromatografía en capa fina y RMN C¹³)

20

25

1 Se prepararon los baños agregando cantidades varia-
bles de resoles de fenol-formaldehido y Penacolite R-2170
(una resina Novolak de resorcinol-formaldehido fabricada
por Koppers, Inc.) a un látex. El látex utilizado, salvo
5 indicación en contrario, era un terpolímero de 70 % de 1,3-
butadieno, 15 % de estireno y 15 % de 2-vinilpiridina, con
un contenido en sólidos del 40 %. La relación (en seco) de
resina total/látex utilizada varió entre 10/100 y 20/100,
aunque la relación más comúnmente empleada fué de 20/100.
10 La relación de resol de fenol-formaldehido/Penacolite se
varió entre 20/0 y 10/10. Todos los baños se prepararon al
40 % de CST.

 El procedimiento de preparación de los baños fué el
siguiente. Se pesó una cantidad apropiada de resol de fenol-
15 formaldehido y se agregó la cantidad requerida de agua. Des-
pués se añadió la cantidad apropiada de resorcinol a la mez-
cla anterior y se combinó bien. A continuación se agregó
lentamente la mezcla de resina al látex, con agitación. El
20 baño se agitó durante unos 30 minutos para conseguir una
buena mezcla. Todos los baños se envejecieron por lo menos
durante la noche antes de rebajarlos a los niveles de CST
apropiados para uso.

Recetas de los baños

Contenido (partes en seco)	Receta n°				
	6	7	8	9	10
látex	100	100	100	100	100
resol PF	20	17,5	15,0	12,5	10,0
resorcinol	0	2,5	5,0	7,5	10,0

30 Unos cordones comerciales de vidrio con apresto, ob-
tenidos de la Owens Corning Fiberglass, se sumergieron en los
baños para cordones antes descritos, con los siguientes resultados.

TABLA DEL EJEMPLO 7

Efecto de la relación de fenol:formaldehido de los resoles PF sobre la adhesión H del vidrio¹

Temperatura de ensayo	Resina utilizada									
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA
1:1,0	1:1,25	1:1,5	1:3,0	1:2,0	1:2,5	1:2,5	1:2,5	1:2,5	1:2,5	1:2,5
94	60	120	69	116	73	142	82	131	80	122
111	73	124	70	127	78	137	94	147	86	142
124	64	136	75	127	80	151	93	147	86	151
129	74	135	74	136	79	170	97	145	79	165
144	81	142	76	142	78	166	101	139	79	155

¹ Cordón de vidrio OCF, ECG-15, 1/0

Condiciones de inmersión: 40 % de CSR, 218°C, 60 segundos, 0 % de estiramiento, orificio #71 con una apertura de 0,066 cm de diámetro

Material de caucho utilizado: material A.

1

5

10

15

20

25

30

Unos cordones comerciales de nylon se sumergieron en los baños antes descritos, con los siguientes resultados.

TABLA DEL EJEMPLO 8

Efecto de la relación de fenol:formaldehído de los resoles PF sobre la adhesión H del nylon 66¹

	Resina utilizada											
	20		19		18		24		25		26	
Temperatura de ensayo	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C
P/F, moles	1:1,0		1:1,25		1:1,5		1:2,5		1:2,0		1:3,0	
Receta del baño												
6	122	65	154	90	142	90	-	-	-	-	-	-
7	137	79	188	118	207	128	-	-	-	-	216	-
8	147	90	186	100	213	134	210	130	198	132	222	-
9	131	75	150	87	208	135	-	-	-	-	216	-
10	113	66	130	68	179	95	-	-	-	-	199	-

¹ Cordón 840/2/2

Condiciones de inmersión: 20 g de CST, 238°C, 80 segundos, 8 % de estiramiento

Material de caucho utilizado: material A

1

5

10

16

20

25

30

Unos cordones comerciales de poliéster se sumergieron en los baños antes descritos, con los siguientes resultados. Los cordones de poliéster utilizados eran cordones comerciales obtenidos de DuPont. Fueron imprimados con imprimación D-417 de DuPont. La imprimación D-417 es una mezcla de una resina epóxida y un diisocianato (Hylene M.P.) que cura sobre la superficie del cordón.

TABLA DEL EJEMPLO 2

Efecto de la relación de fenol:formaldehído de los resoles PF sobre la adhesión H del poliéster

Temperatura de ensayo P/F, moles	Resina utilizada											
	20.		19		18		21		22		23	
	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C
1:1,0			1:1,25			1:1,50			1:3,0			1:2,5
Receta del baño	101	49	109	56	114	69	194	131	178	115	187	124
6												
7	115	70	127	76	141	82	219	145	222	146	219	146
8	178	112	163	103	179	104	232	160	223	144	231	157
9	222	136	215	121	207	114	251	171	237	161	229	155
10	239	137	243	150	236	147	250	179	234	160	224	152

Condiciones de inmersión: 20 % de CSR, 221°C, 45 segundos, 0 % de estiramiento

Material de caucho utilizado: material C

1

	Resina número	
	27	28
Receta (moles)		
fenol	1,00	1,00
5 formaldehido	3,00	3,00
hidróxido sódico	0,0375	0,075
agua	9,36	9,36
Temperatura de reacción ¹ , °C	80	TA
Tiempo de reacción, horas	3	168 (7 días)
10 Contenido en formaldehido libre	8,56 %	9,90 %
pH	8,25	9,10
Viscosidad Brookfield, cps	14,5	11,5
Tolerancia al agua, %	250	∞
CST, %	44,7	44,2

10

15

¹ Temperatura del baño del polimerizador.

Las resinas así producidas se incorporaron después a una serie de baños para cordones con unas relaciones de resina/látex de 10:100 a 30:100. Las relaciones y los resultados están indicados en la siguiente tabla.

20

25

30



Recetas de los baños

Efecto de la relación resina/látex sobre la adhesión H de diversos cordones al caucho

Relación resina/ látex	Resina 27		Resina 28		Resina 28	
	Fibra	Nylon 840/2/2 TA 121°C	Rayón 1650/3 TA 121°C	Políester 1300/3 (impregnación D-417) TA 121°C		
10:100	-	225	-	-	-	-
15:100	-	229	203	107	217	140
20:100	-	212	229	120	237	156
25:100	-	-	222	126	239	158
30:100	-	-	213	135	230	153

1 Se refiere al resol PF + Penacolite. La relación de resol PF/Penacolite utilizada fué de 3/1 en todos los casos. Se utilizó el material B. Las condiciones de inmersión fueron: 20 % de CST, 238°C, 80 segundos y 8 % de esti-
ramiento.

1

5

10

15

20

25

30

EJEMPLO 12

Una reducción en el contenido de vinilpiridina del látex utilizado en la preparación del baño adhesivo reduce el precio de coste del baño. Se estudiaron baños conteniendo mezclas del látex de vinilpiridina y látex de estireno/butadieno 50-50 como adhesivos para cordones de neumáticos de nylon, poliéster y Kevlar. En todos los casos se utilizó una receta para el baño conteniendo 100 partes de látex, 15 partes de resol de fenol-formaldehido y 5 partes de Penacolite R-2170.

Los ingredientes y las condiciones de reacción utilizados para la preparación del resol están indicados en la siguiente tabla:

	<u>Resina n° 29</u>
Receta (moles)	
fenol	1,00
formaldehido	3,00
hidróxido sódico	0,075
agua	9,36
Temperatura de reacción, °C	70
Tiempo de reacción, horas	3
pH	9,1
CST calculado, %	60

Los resultados obtenidos mezclando el costoso látex de vinilpiridina con un látex de butadieno-estireno relativamente barato están indicados en la siguiente tabla.

TABLA DEL EJEMPLO 12

Efecto de la composición del látex sobre la adhesión H de diversos cordones

<u>Relación de látex de vinilpiridina a látex de estireno-butadieno</u>	<u>Kevlar TA Material B</u>	<u>Nylon TA Material A</u>	<u>Poliéster (baño de imprimación D-417) TA Material C</u>
100:0	275	212	272
75:25	268	222	285
50:50	265	239	285
25:75	253	226	267
0:100	239	152	201

Especificaciones del cordón y condiciones de inmersión

Poliéster (1300/3), recubierto de imprimación D-417:

221°C, 45 segundos, 0 % de estiramiento

Nylon 66 (840/2/2): 238°C, 40 segundos, 8 % de estiramiento

Kevlar (1500/3) : 232°C, 90 segundos, 2 % de estiramiento.

EJEMPLO 13

Efecto del envejecimiento del resol PF sobre la adhesión

Además de ser más baratos, los resoles de fenol-formaldehído (PF) presentan otra ventaja sobre los resoles a base de resorcinol actualmente utilizados en los baños adhesivos para cordones de neumáticos. La duración útil de los resoles PF es considerablemente mayor que la de los resoles de resorcinol-formaldehído. De acuerdo con su preparación, los resoles PF pueden ser útiles durante hasta 100 días a la temperatura ambiente (TA), mientras que los resoles de resorcinol-formaldehído apenas duran 3 días. El efecto de envejecimiento (a la temperatura ambiente) sobre la calidad adhesiva de los resoles PF fué estudiado para la adhesión del nylon, rayón y poliéster al caucho. Los resoles utilizados se prepararon a la temperatura ambiente. Se empleó una receta del baño normal.

1 Los valores de la adhesión muestran el efecto de la
edad del resol sobre su calidad adhesiva indican que la cali-
dad adhesiva de los resoles PF preparados a la temperatura
ambiente no es afectada incluso después de 100 días de enveje-
5 cimiento. Los resoles PF preparados a temperaturas más altas
($>25^{\circ}\text{C}$) tienen unas duraciones útiles algo más cortas (40-60
días).

EJEMPLO 14

10 Los baños para cordones descritos en los ejemplos
anteriores contenían resorcinol o Novolak de resorcinol-formal-
dehído (RF) preparados con un catalizador ácido.

15 Los Novolaks de resorcinol-formaldehído o el resor-
cinol pueden ser sustituidos por resinas de resorcinol-formal-
dehído preparadas en un medio alcalino. Los datos pertinentes
sobre la preparación de las resinas de resorcinol-formaldehi-
do, formulaciones del baño y adhesión se encuentran en las
Tablas I, II y III, respectivamente, del Ejemplo 16.

20 Los valores de la adhesión de la Tabla III indican
que las resinas RF preparadas en el medio alcalino se compor-
tan tan bien como el resorcinol en estos baños para la adhe-
sión de diversos cordones al caucho.

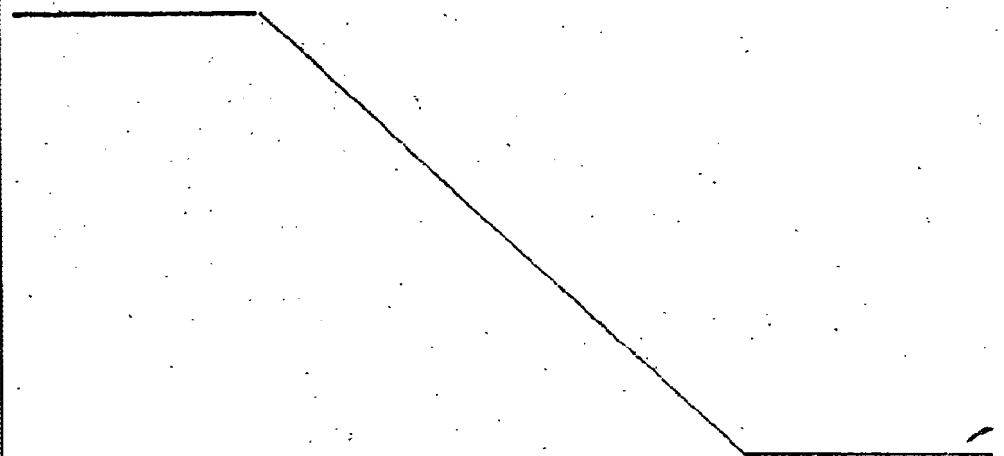


TABLA I DEL EJEMPLO 14

Preparación de agentes de curado a base de resina de resorcinol-formaldehído (RF)

Contenido	Agente de curado		
	1	2	3
Agua desionizada	181,6 g	210,6 g	238,5 g
Hidróxido sódico (100 %)	0,3	0,3	0,3
Resorcinol (100 %)	11,0	11,0	11,0
Formaldehído (37 %)	4,1	8,1	16,2
Total	197,0 g	220,0 g	266,0 g
CST teórico	6,5 %	6,5 %	6,5 %
Temperatura de reacción, °C	25	25	25
Tiempo de reacción, horas	6	6	6
Resorcinol-formaldehído (relación molar)	1/0,5	1/1	1/2

TABLA II DEL EJEMPLO 14

Preparación de baños adhesivos

Contenido	A	B	C	D
látex de vinilpiridina ¹	122,0	122,0	122,0	122,0
resina PF (45 %) ^{2,3}	16,3	16,3	16,3	16,3
resorcinol (100 %)	2,5	-	-	-
agente de curado 1 (6,5 %)	-	38,5	-	-
agente de curado 2 (6,5 %)	-	-	38,5	-
agente de curado 3 (6,5 %)	-	-	-	38,5
agua desionizada	159,2	123,2	123,2	123,2
Total	300	300	300	300
CST	20 %	20 %	20 %	20 %

1 41 % de sólidos totales

2 Resina de fenol-formaldehído preparada a 70°C

3 Las relaciones molares de fenol:formaldehído:hidróxido sódico fueron 1/3/0,075.

TABLA III DEL EJEMPLO 14

Valores de la adhesión H

Baño del cordón	Rayón		Poliéster (imprimación Desmodur TT)		Kevlar		Nylon	
	Material D	Material C	Material B	Material A	Material B	Material A	Material A	Material A
	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C	TA	121°C
A	202	122	239	159	238	145	202	144
B	208	134	229	154	248	155	235	168
C	204	126	225	150	247	153	217	172
D	195	122	216	151	244	148	258	187

Condiciones de procesado del cordón:

Rayón 221°C, 60 segundos, 4 % de estiramiento

Poliéster (imprimación Desmodur TT) 221°C, 45 segundos, 0 % de estiramiento

Kevlar 232°C, 90 segundos, 2 % de estiramiento

Nylon 238°C, 80 segundos, 8 % de estiramiento

Aunque los elementos reforzantes que contienen adhesivo de esta invención pueden ser adheridos a una mezcla vulcanizable de caucho natural, caucho de polibutadieno y un copolímero cauchífero de butadieno-estireno por vulcanización de los mismos en combinación, es evidente que dicho elemento reforzante conteniendo el adhesivo puede ser adherido a otros materiales cauchíferos vulcanizables por curado o vulcanización de los mismos en combinación con el caucho, tal como uno o más de los cauchos anteriores así como cauchos nitrilo, cauchos de cloropreno, poliisoprenos, cauchos de vinilpiridina, cauchos acrílicos, cauchos de isopreno-acrilonitrilo y similares y mezclas de los mismos. Estos cauchos, antes de la vulcanización, pueden ser mezclados con los ingredientes de mezcla habituales como azufre, ácido esteárico, óxido de cinc, óxido magnésico, acelerantes, antioxidantes, antiozonizantes

1 y otros agentes vulcanizantes y similares, muy conocidos por los expertos en el campo de los cauchos particulares que están siendo empleados.

5 Las fibras, hilos, filamentos, cordones o telas y similares, recubiertos con el adhesivo de esta invención, pueden contener alrededor de 3 a 7 % en peso (seco) de sólidos totales procedentes del baño adhesivo sobre el cordón, calculado sobre el peso del cordón y pueden ser utilizados en la
10 manufactura de neumáticos de turismo radiales, sesgados o de cinturón sesgado, neumáticos de camiones, neumáticos de motos y bicicletas, neumáticos todo terreno, neumáticos para aviones, correas de transmisión, correas en V, cintas transportadoras, mangueras, juntas, gomas, lonas y similares.

15 Los elementos reforzantes que pueden ser utilizados son conocidos en la técnica y están descritos con detalle en un gran número de patentes estadounidenses.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un procedimiento de preparación de un baño para cordones que contiene una resina de fenol-formaldehído, cuyo procedimiento consiste en:

A. hacer reaccionar, en presencia de un catalizador básico,

25 (1) un mol de fenol con

(2) alrededor de 1,0 a 4,0 moles de formaldehído, para formar una mezcla de reacción que contiene una resina de fenol-formaldehído,

30 B. sin separar la resina de fenol-formaldehído de la mezcla de reacción, añadir, basándose sobre los siguientes ingredientes en peso seco,

1
(1) una cantidad minoritaria de un agente de curado
constituído por resorcinol y/o resina de resorcinol-
formaldehído y

5
(2) una cantidad mayoritaria de una dispersión alcalina
de un copolímero cauchífero de vinilpiridina.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde la relación de copolímero de vinilpiridina a la mezcla
de resol de fenol-formaldehído y agente de curado tiene
un valor comprendido entre 100:5 y 100:75.

10
3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la relación de copolímero de vinilpiridina a la mezcla de re-
sol de fenol-formaldehído y agente de curado tiene un va-
lor comprendido entre 100:10 y 100: 35.

15
4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde
la relación de fenol-formaldehído a agente vulcanizante tie-
ne un valor comprendido entre 1:1 y 6:1.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde
la relación de fenol-formaldehído a agente de curado tiene
un valor comprendido entre 1:1 y 3:1.

20
6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
se utilizan de 0,01 a 0,8 moles de catalizador básico por mol
de fenol.

25
7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
se utilizan de 0,0375 a 0,15 moles de catalizador básico por
mol de fenol.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la relación de fenol a formaldehído en la resina de fenol-for-
maldehído tiene un valor comprendido entre 1:1,5 y 1:3.

30
9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde

1 el látex de vinilpiridina es una mezcla que contiene látex
de estireno-butadieno.

5 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, don
de la relación de látex de vinilpiridina a látex de estire-
no-butadieno tiene un valor comprendido entre 1:1 y 1:3.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10,
donde el contenido total en vinilpiridina en la mezcla es
del 3 % como mínimo.

10 12. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el agente de curado está seleccionado entre el gru-
po formado por resorcinol y resorcinol-formaldehído.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el agente de curado es un Novolak de resorcinol-for-
maldehído.

15 14. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN BAÑO PARA CORDONES.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y cua-
tro páginas mecanografiadas.

Madrid 24 febrero 1977

BERNARDO UNGRIA

B. U.



25

30