

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 461111	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION 28 JUL 1977	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO P 26 34 034.1	29 de Julio de 1976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L, C08J; D06M	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA ELEVADORA DE LA ADHESION ENTRE EL CAUCHO Y LOS TEXTILES O METALES
---

71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana
---

72 INVENTOR (ES) Rüdiger Schubart Klaus-Dieter Albrecht
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE Gomez-Acebo
---------------------------------

Por las patentes alemanas 1 298 703, 1301 475 y 1 297 853 es conocido que para lograr una adhesión entre la goma y los textiles, por ejemplo, cordón de acero, se emplee una combinación de adhesivo de resorcina, un disociador de formaldehído, tal como por ejemplo, hexametilolmelamina y en caso dado un material de carga, por ejemplo, ácido silícico activo con alta actividad superficial. Para una serie de terrenos de aplicación este sistema de adhesión tiene algunas limitaciones, ya que las mezclas adhesivas se han de elaborar a unas temperaturas en las cuales la estabilidad de iniciación de vulcanización es demasiado reducida. La obtención de tales mezclas adhesivas en mezcladores interiores, donde como mínimo se alcanzan 120°C, queda por ejemplo excluida. Además, la elaboración de tales mezclas en extrusionadoras y calandras frecuentemente no es posible debido a un tiempo de iniciación de la vulcanización demasiado reducido. Además, las mezclas de adhesivo, que han sido sometidas a una alta sollicitud térmica, presentan una gran caída en la adhesión entre goma y textil o bien goma-cordón de acero.

Se ha descubierto ahora que se puede lograr un aumento esencial de la seguridad de elaboración y un aumento de los límites de temperatura en la preparación de tales mezclas de caucho si a las mezclas de caucho a aplicar sobre los textiles o cordones de acero se les agrega una mezcla compuesta de un derivado de resorcina, un donador de formaldehído, silicato de calcio y un óxido del 2º ó 3º grupo principal.

El objeto de la invención es, por lo tanto, una mezcla para aumentar la adhesión entre el caucho y los textiles o metales, compuesta de a) un derivado de resorcina

b) un donador de formaldehído, c) silicato de calcio y d) un óxido de metal del 2º o 3º grupo principal del sistema periódico. Otro objeto de la invención es un procedimiento para aumentar la adhesión entre el caucho y los textiles o metales mediante el empleo de la mezcla descrita.

La composición de la mezcla se puede variar entre amplios límites. Solamente es importante que se presente un efecto elevador de la adhesión al emplear la mezcla. Ha demostrado ser conveniente la siguiente composición, indicada en partes en peso:

- a) de 15 hasta 45
- b) de 10 hasta 40
- c) de 60 hasta 14,5
- d) de 15 hasta 0,5

Especialmente conveniente es la siguiente mezcla:

- a) de 20 hasta 35
- b) de 15 hasta 30
- c) de 52,5 hasta 32,5
- d) de 12,5 hasta 2,5

es especial:

- a) de 27,5 hasta 33,0
- b) 17,5 hasta 24,0
- c) 43 hasta 35
- d) 12 hasta 8

Esta mezcla de donador de resorcina, donador de formaldehído, silicato de calcio y un óxido del 2º o 3º grupo principal presenta además de una estabilidad a la iniciación de la vulcanización mejorada de las mezclas de caucho una adhesión más elevada entre goma-textil o bien goma-cordón de acero (mayor módulo, por lo tanto también mayor

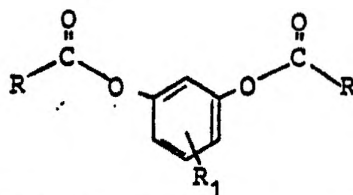
rendimiento en reticulación).

Contrario al empleo de resorcina, donde para lograr una buena distribución de la mezcla de caucho se han de alcanzar temperaturas de mezcla en las proximidades del punto de fusión ( $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ), se puede mezclar bien la mezcla arriba mencionada a temperaturas considerablemente más bajas así como distribuir bien. Mientras en el empleo de resorcina por la sublimación se origina un peligro para el personal de trabajo así como una incompatibilidad ambiental, estas desventajas no presentan al emplear las mezclas arriba mencionadas. Además, los donadores de resorcina de la presente invención son menos perjudiciales a la salud debido a su menor volaticidad. Una ventaja especial del sistema de adhesión es su estabilidad al almacenamiento. La mezcla se puede almacenar a temperatura ambiente y hasta a temperaturas algo más elevadas (por ejemplo, condiciones de temperatura tropicales) durante largos periodos de tiempo (varios meses), sin que pierdan en sus valores de adhesión después de la vulcanización.

La obtención de la mezcla en cuestión se logra mezclando entre sí los distintos componentes en secuencia arbitraria y en aparatos mezcladores adecuados, por ejemplo, mezcladores internos. Con preferencia se le agrega el donador de formaldehído en último lugar a la mezcla. La mezcla se puede efectuar a temperaturas de  $20 - 80^{\circ}\text{C}$ .

Como derivados de resorcina se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes compuestos:

1. Los ésteres de resorcina de fórmula



donde R significa hidrógeno, un resto alquilo, de cadena rec-  
ta o ramificada, cíclico, saturado o insaturado, en caso da-  
do sustituido, ó un resto arilo, en caso dado sustituido, y  
5  $R_1$  significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 - 6 átomos de  
carbono ó la agrupación  $\begin{array}{c} -C-R_2 \\ || \\ O \end{array}$

donde  $R_2$  significa hidrógeno, un grupo alquilo saturado o in-  
saturado con 1 - 18 átomos de carbono, fenilo ó estirilo.

En los sustituyentes R muestran los grupos alqui-  
10 lo preferentemente 1 - 18 átomos de carbono, los restos ari-  
lo tienen preferentemente 6 - 14 átomos de carbono. Estos gru-  
pos alquilo o arilo pueden estar en caso dado sustituidos, una  
o varias veces, por los siguientes grupos:

metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo,  
15 sec.butilo, terc.butilo, n-pentilo, isopentilo, sec.pentilo,  
n-hexilo, sec.hexilo, terc.hexilo, n-heptilo, sec. heptilo,  
isoheptilo, n-octilo, sec.octilo, terc.octilo, n-nonilo,  
sec.nonilo, isononilo, n-decilo, sec.decilo, terc.decilo,  
n-undecilo, sec. undecilo, n-dodecilo, sec. dodecilo, n-tri-  
20 decilo, sec. tridecilo, n.tetradecilo, sec.tetradecilo, n-  
pentadecilo, sec.pentadecilo, n-hexadecilo, sec. hexadecilo,  
n-heptadecilo, sec. heptadecilo, n-octadecilo, sec. octade-  
cilo, mercaptometilo, hidroximetilo, clorometilo, ciano, car-  
boxilo, hidroxialquilo, alquilomercapto, alcoxi, hidroxi,  
25 mercapto, vinilo, alilo, isopropenilo.

Ejemplos de los sustituyentes  $R_1$  son: hidrógeno, metilo,  
etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, terc.butilo, pentilo,

hexilo.

Ejemplos de los sustituyentes  $R_2$  son:

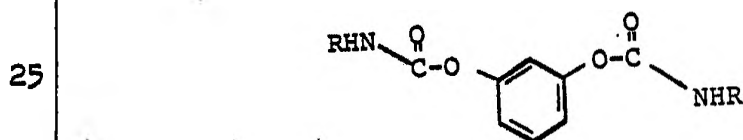
5  $H$ ;  $CH_3$ , etilo, propilo, isopropilo y butilo, sec.butilo, terc.butilo, n-pentilo, sec.pentilo, isopentilo, n-hexilo, sec. hexilo, terc. hexilo, n-heptilo, sec. heptilo, n-octilo, sec.octilo, terc. octilo y nonilo, sec. nonilo y decilo, sec. decilo, n-undecilo, sec. undecilo, n-dodecilo, sec. dodecilo, n-tridecilo, sec. tridecilo, n-tetradecilo, sec. tetradecilo, n-pentadecilo, sec. pentadecilo, n-hexadecilo, sec. hexadecilo, n-heptadecilo, sec. heptadecilo, n-octadecilo, sec. octadecilo, vinilo alilo, isoprenilo, fenilo, estirilo.

Como ejemplos sean mencionados los siguientes compuestos:

diformiato de resorcina  
 diacetato de resorcina  
 15 dipropionato de resorcina  
 bis-butirato de resorcina  
 bis-pentacarboxilato de resorcina  
 bis-hexancarboxilato de resorcina  
 bis-2-etilhexancarboxilato de resorcina  
 20 bis-heptancarboxilato de resorcina  
 bis-octancarboxilato de resorcina  
 bis-nonancarboxilato de resorcina  
 bis-decancarboxilato de resorcina  
 bis-undecancarboxilato de resorcina  
 25 bis-dodecancarboxilato de resorcina  
 bis-tridecancarboxilato de resorcina  
 bis-isobutirato de resorcina  
 bis-tetradecancarboxilato de resorcina  
 bis-pentadecancarboxilato de resorcina  
 30 bis-hexadecancarboxilato de resorcina

- bis-heptadecancarboxilato de resorcina  
bis-octadecancarboxilato de resorcina  
bis-éster de ácido graso de coco de resorcina  
bis-versaticato de resorcina  
5 bis-acrilato de resorcina  
bis-metilacrilato de resorcina  
bis-butadiencarboxilato de resorcina  
bis-crotonato de resorcina  
bis-muconato de resorcina  
10 bis-oleato de resorcina  
bis-oleincarboxilato de resorcina  
bis-acetoacetato de resorcina  
bis-ciclohexancarboxilato de resorcina  
bis-ciclohexilmetilcarboxilato de resorcina  
15 bis-benzoato de resorcina  
bis-o-metilbenzoato de resorcina  
bis-m-metilbenzoato de resorcina  
bis-p-metilbenzoato de resorcina  
bis-dimetilbenzoato de resorcina  
20 bis-metoxicarboxilato de resorcina,  
bis-etoxicarboxilato de resorcina  
bis-propoxicarboxilato de resorcina  
bis-butoxicarboxilato de resorcina  
bis-pentoxicarboxilato de resorcina  
25 bis-hexiloxicarboxilato de resorcina  
bis-heptoxicarboxilato de resorcina  
octiloxicarboxilato de resorcina,  
bis-noniloxicarboxilato de resorcina,  
bis-deciloxicarboxilato de resorcina  
30 bis-undeciloxicarboxilato de resorcina

- bis-dodeciloxicarboxilato de resorcina  
 bis-trideciloxicarboxilato de resorcina  
 bis-tetradeciloxicarboxilato de resorcina  
 bis-pentildec loxicarboxilato de resorcina  
 5 bis-hexadeciloxicarboxilato de resorcina  
 bis-heptadeciloxicarboxilato de resorcina  
 bis-octadeciloxicarboxilato de resorcina  
 poli-bis-oxalcarboxilato de resorcina  
 poli-bis-adipincarboxilato de resorcina  
 10 poli-bis-octandicarboxilato de resorcina  
 poli-bis-ftalato de resorcina  
 poli-dodecandicarboxilato de resorcina  
 poli-bis-isoftalato de resorcina  
 poli-bis-tereftalato de resorcina  
 15 bis-ciclohexenilcarboxilato de resorcina  
 bis-ciclohexandiencarboxilato de resorcina  
 bis-feniloxicarboxilato de resorcina  
 poli-bis-feniloxicarboxilato de resorcina  
 poli-bis-hexandicarboxilato de resorcina,  
 20 asi como los ésteres de resorcina mixtos de distintos ácidos  
 industriales que se pueden obtener por esterificación azeo-  
 trópica y que, además, por transposición parcial (desplaza-  
 miento de Fries) químicamente pueden ser muy heterogéneos.
2. Los uretanos de resorcina de fórmula



donde R significa un resto alquilo, de cadena recta, rami-  
 ficado, cíclico, saturado o insaturado, en caso dado susti-

tuido, así como un resto arilo, en caso dado sustituido.

Los restos alquilo tienen preferentemente 1 - 18 átomos de carbono. Los restos arilo tienen 6 - 14 átomos de carbono y pueden estar en caso dado sustituidos por:

5 metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.butilo, isobutilo, terc.butilo, n-pentilo, sec. pentilo, isopentilo, n-hexilo, sec. hexilo, terc. hexilo, n-heptilo, sec. heptilo, terc. heptilo, n-octilo, sec. octilo, terc. octilo, n-nonilo, sec. nonilo, terc. nonilo, n-decilo, sec. decilo, terc. decilo,  
 10 lo, n-undecilo, sec. undecilo, n-dodecilo, sec. dodecilo, terc. dodecilo, vinilo, isopropenilo, ciclohexilo, ciclohexilmetilo, metileno, dimetilmetileno.

Los compuestos se pueden obtener por reacción de resorcina con los correspondientes mono- y poliisocianatos según métodos conocidos por el especialista.

15 Como ejemplos sean mencionados los siguientes compuestos:

bismetiluretano de resorcina

etiluretano de resorcina

bispropiluretano de resorcina

20 bisbutiluretano de resorcina

bispentiluretano de resorcina

bishexiluretano de resorcina

bisheptiluretano de resorcina

bisocetiluretano de resorcina

25 bisnoniluretano de resorcina

bisdeciluretano de resorcina

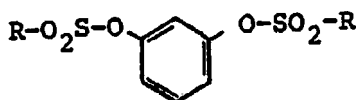
bisundeciluretano de resorcina

bisdodeciluretano de resorcina

bistrideciluretano de resorcina

30 bistetradeciluretano de resorcina

- bispentadeciluretano de resorcina  
 bishexadeciluretano de resorcina  
 bisheptadeciluretano de resorcina  
 bisoctadeciluretano de resorcina  
 5 bishexametilenpoliuretano de resorcina  
 bistetrametilenpoliuretano de resorcina  
 bisciclohexiluretano de resorcina  
 bisisopropilfeniluretano de resorcina  
 bis-vinilfeniluretano de resorcina  
 10 bisalilfeniluretano de resorcina  
 bis-1,5-naftalinpoliuretano de resorcina  
 bisfeniluretano de resorcina  
 bis-o-metilfeniluretano de resorcina  
 bis-m-metilfeniluretano de resorcina  
 15 bis-p-metilfeniluretano de resorcina  
 bis-2,4-toluilenpoliuretano de resorcina  
 bis-2,6-toluilenpoliuretano de resorcina  
 bis-4,4'-difenilmetanpoliuretano de resorcina  
 bis-4,4'-difenilpropilpoliuretano de resorcina  
 20 bis-2,6-diisopropilfeniluretano de resorcina  
 bis-4-metilisocianatofeniluretano de resorcina  
 triisopropilfenil-poliuretano de resorcina  
 uretanos de resorcina de los isocianatos residuales de la  
 destilación de TDI.  
 25 3. Los ésteres de ácido resorcinsulfónico de fórmula



5 donde R significa un resto alquilo de cadena recta o rami-  
 ficada o cíclico, o un resto arilo, en caso dado sustituido.  
 Los restos alquilo presentan preferentemente 1 - 18 átomos  
 de carbono. Los restos arilo tienen preferentemente 6 - 14  
 10 átomos de carbono y pueden, en caso dado, estar una o varias  
 veces sustituidos por metilo, etilo, n-propilo, isopropilo,  
 n-butilo, sec. butilo, isobutilo, terc. butilo, n-pentilo,  
 sec. pentilo, isopentilo, n-hexilo, sec. hexilo, n-heptilo,  
 sec. heptilo, terc. heptilo, n-octilo, sec. octilo, terc.  
 15 octilo, n-nonilo, sec. nonilo, terc. nonilo, n-decilo, sec.  
 decilo, terc. decilo, n-undecilo, sec. undecilo, n-dodecilo,  
 sec. dodecilo, n-tridecilo, sec. tridecilo, n-tetradecilo,  
 n-pentadecilo, sec. pentadecilo, n-hexadecilo, sec. hexadeci-  
 lo, n-heptadecilo, sec. heptadecilo, n-octadecilo, sec. octa-  
 decilo. Además, también: ciclohexilo, metilciclohexilo.

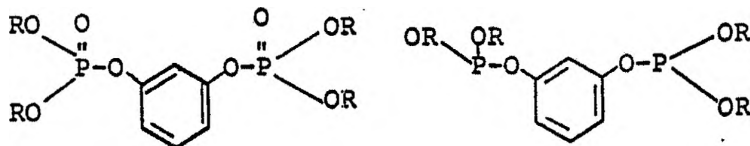
Los compuestos se pueden obtener por reacción  
 de resorcina con los correspondientes ácidos sulfónicos se-  
 gún los métodos conocidos por el especialista.

Como ejemplos sean mencionados los siguientes compuestos:

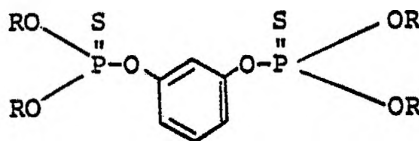
20 bismetansulfonato de resorcina  
 bisetansulfonato de resorcina  
 bispropansulfonato de resorcina  
 bisbutansulfonato de resorcina  
 bispentansulfonato de resorcina  
 25 bishexansulfonato de resorcina  
 bisheptansulfonato de resorcina  
 bisoctansulfonato de resorcina  
 bisnonansulfonato de resorcina  
 disdecansulfonato de resorcina  
 30 bisundecansulfonato de resorcina

- bisdodecansulfonato de resorcina  
 bistridecansulfonato de resorcina  
 bistetradecansulfonato de resorcina  
 bisoctadecansulfonato de resorcina  
 5 bisfenilsulfonato de resorcina  
 poli-bisfenilendisulfonato de resorcina  
 bismetilfenilsulfonato de resorcina  
 bisetilfenilsulfonato de resorcina  
 bispropilfenilsulfonato de resorcina  
 10 bisbutilfenilsulfonato de resorcina  
 bispentilfenilsulfonato de resorcina  
 bishexilfenilsulfonato de resorcina  
 bisheptilfenilsulfonato de resorcina  
 bisoctilfenilsulfonato de resorcina  
 15 bisnonilfenilsulfonato de resorcina  
 bisdecilfenilsulfonato de resorcina  
 bisundecilfenilsulfonato de resorcina  
 bisdodecilfenilsulfonato de resorcina  
 bistetradecilfenilsulfonato de resorcina  
 20 bisoctadecilfenilsulfonato de resorcina

Los productos de esterificación de resorcina con derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido tiofosfórico y derivados del ácido fosforoso de las siguientes fórmulas



25



donde R significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 8 átomos de carbono, ó un resto fenilo.

Como ejemplo sean mencionados los siguientes compuestos para R:

5 metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.butilo, isobutilo, terc.butilo, n-pentilo, sec. pentilo, isopentilo, n-hexilo, sec. hexilo, terc. hexilo, n-heptilo, sec. heptilo, terc. heptilo, isoheptilo, n-octilo, sec. octilo, terc. octilo, 2-etilhexilo.

10 Como ejemplos sean mencionados los compuestos siguientes:

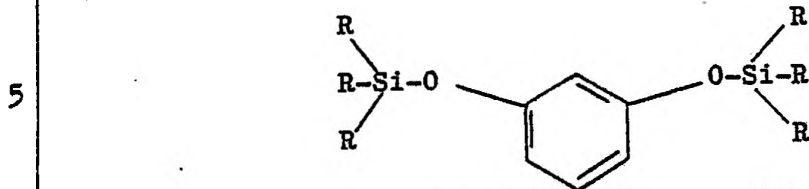
bisdimetilfosfato de resorcina  
 bisdietilfosfato de resorcina  
 bisdipropilfosfato de resorcina  
 15 bisdibutilfosfatato de resorcina  
 bisdipentilfosfato de resorcina  
 bisdiciclohexilfosfato de resorcina  
 bisdifenilfosfato de resorcina  
 bisdimetiltiofosfato de resorcina  
 20 bisdietiltiofosfato de resorcina  
 bisdipropiltiofosfato de resorcina  
 bisdibutiltiofosfato de resorcina  
 bisdihexiltiofosfato de resorcina  
 bisdiciclohexiltiofosfato de resorcina  
 25 bisdifeniltiofosfato de resorcina  
 bisdimetilfosfito de resorcina  
 bisdietilfosfito de resorcina  
 bisdipropilfosfito de resorcina  
 bisdifenilfosfito de resorcina

30

R puede estar además puentado en los tres ti-

pos de compuestos; pueden estar por lo tanto incorporados derivados del etilenglicol ó etilenglicoles sustituidos y homólogos de dioles superiores.

#### 5. Sililéteres de resorcina



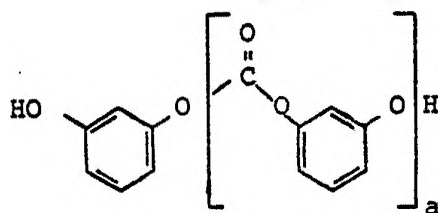
Como sililéteres se puede emplear el bis-sililéter del bis-trimetilsililéter de resorcina; también los derivados superiores homólogos son adecuados para este empleo. Asimismo se pueden emplear los polisililéteres, tales como el bis-dimetilsililpoliéter de resorcina.

10

Los compuestos se obtienen por reacción de resorcina en un disolvente orgánico, por ejemplo, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorometano ó cloroformo con trialkuil- (ó trifenil) clorosilano en presencia de una amina terciaria, tal como trietilamina ó piridina, por ejemplo, a temperatura ambiente.

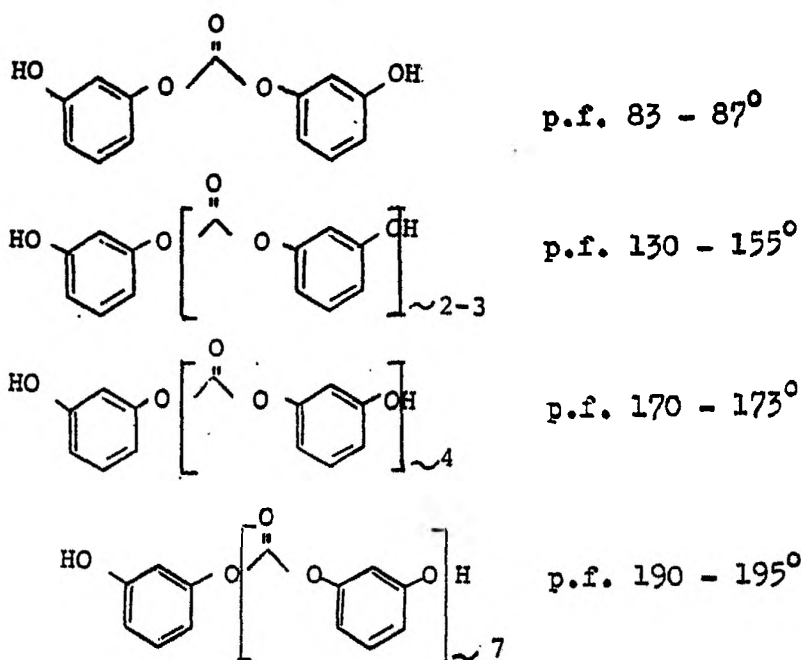
15

6. Los productos de reacción de resorcina con fosgeno de fórmula



20 donde a asume los valores 1 hasta 7.

Como ejemplos sean mencionados los siguientes compuestos:



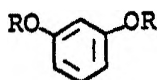
5 Los grupos OH libres en la posición final se pueden, además, eterar, esterificar ó uretanizar.

Los compuestos se pueden obtener por reacción de resorcina con fosgeno a temperaturas de 0 - 50°C en disolvente acuoso u orgánico, tal como clorobenceno ó cloruro metilénico, en presencia de bases.

10

La ulterior reacción en caso dado realizable de los grupos OH se puede efectuar según métodos usuales.

7. Resorcínéteres de fórmula



15 donde R significa alquilo, cicloalquilo o grupos aralquilo, en caso dado sustituidos. El resto alquilo muestra preferentemente 1 - 6 átomos de carbono, el resto cicloalquilo 5 - 7 átomos de carbono y el resto aralquilo 1 - 3 átomos de carbono en la parte alquilo y C<sub>6</sub> en la parte arilo. Como sustituyente entra preferentemente el grupo hidroxí en consideración.

20

Como ejemplos sean mencionados para R:

metilo, etilo, n-propilo, isoprolilo, n-butilo, isobutilo, sec.butilo, terc.butilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, sec.hexilo, terc.hexilo, ciclohexilo, bencilo, alilo, metalilo, hidroxialquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), hidroxiciclohexilo.

5                    Como ejemplos sean mencionados los siguientes compuestos:

Resorcindimetiléter,  
 resorcindietiléter,  
 resorcindi-n-propiléter,  
 10 resorcindi-n-isopropiléter,  
 resorcindi-n-butiléter,  
 resorcindi-sec.butiléter,  
 resorcindi-isobutiléter,  
 resorcindi-terc.butiléter,  
 15 resorcindi-n-pentiléter,  
 resorcindi-isopentiléter,  
 resorcindi-n-hexiléter,  
 resorcindi-sec.hexiléter,  
 resorcindi-terc.hexiléter,  
 20 resorcindiciclohexiléter,  
 resorcindi-benciléter,  
 resorcindi-aliléter,  
 resorcindi-metaliléter,  
 resorcindi-hidroxialquiléter.

25                    Con estos donadores de resorcina mencionados se pueden emplear los donadores de formaldehido usuales en la industria del caucho, tales como hexametilmelamina, así como sus éteres, por ejemplo, metiléter (mezclas de penta- y hexametiléter) y ésteres, por ejemplo, hexaacetato y hexa-  
 30 met lentetramina. También se pueden emplear otros productos

facilmente obtenibles que se pueden derivar de la úrea, tio-  
úrea y amidas. También son adecuados los productos de con-  
densación de formaldehído y amina, tal como N-alquilperhidro  
triazina, como donadores de formaldehído.

5 Tales compuestos se describen detalladamente  
en las patentes alemanas 1 301 475, 1 298 703 y 1 297 853.  
A todas estas patentes se hace referencia con la presente.

10 Como óxidos de metal del 2º y 3º grupo prin-  
cipal del sistema periódico sean mencionados, por ejemplo:  
óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido  
de calcio, óxido de aluminio básico y trióxido de boro.

El óxido de magnesio ha demostrado ser espe-  
cialmente conveniente.

15 Con ayuda de la mezcla de la presente inven-  
ción se puede elevar la adhesión entre el caucho y textiles  
ó metales.

20 Como cauchos sean mencionados por ejemplo, el  
caucho natural y sintético, así como los copolímeros de etil-  
eno-propileno (con un tercer componente, tal como dicitelo-  
pentadieno, etilideno-horboneno, 1,4-hexadieno) (caucho EPDM).  
Además se pueden emplear poliisopreno, polibutadieno, poli-  
pentenamerós y, ante todo, policloropreno así como sus mez-  
clas. Como tipos sean mencionados, por ejemplo: NR (SMR-I),  
SBR (Buna Húls 1300), BR (Buna CB 11), TPR (polipentenameró),  
25 NBR (Perbunan N 2807 NS), CR (Baypren 110), IR (Natsyn 2200),  
EPDM (Buna AP 451).

30 El principal terreno de aplicación es sin em-  
bargo el sector del policloropreno, ya que especialmente por  
la resorcina libre se influencia el comportamiento a la vul-  
canización de toda la mezcla.

Como textiles son adecuados, por ejemplo, los hilos (especialmente los hilos de cordones) así como los tejidos y tricotados de clases de fibras tales como reyon, poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo, algodón y aramidas. También se puede emplear vidrio. Como metales sean mencionados los cordones de acero usuales en la industria de la goma con superficie galvanizada o latonada.

La mezcla de la presente invención se puede agregar, para aumentar la mencionada adhesión, convenientemente en cantidades de 2 a 25, preferentemente 5 a 15, especialmente de 7,5 hasta 12,5 partes en peso por 100 partes en peso de caucho.

En caso de que sea necesaria una pre-impregnación de los hilos, esto se puede efectuar en la forma usual mediante tratamiento con latices a base de caucho natural, butadieno-estireno, butadieno-acrilonitrilo-clorobutadieno copolimerización de butadieno-estireno-vinilpiridina u otras mezclas, así como preferentemente resinas de resorcina-formaldehído.

La mezcla de la presente invención se puede incorporar en el caucho mediante grupos mezcladores adecuados, tales como cilindros o mezcladores interiores. Sin embargo también es posible agregar, en lugar de la mezcla de 4 componentes ya previamente mezclada, los componentes individualmente o en mezclas previas de 2 ó 3 componentes correspondientes. En una variación del mezclado preferente se agrega en último lugar el componente de la mezcla donador del formaldehído.

Ejemplo 1

Empleando un laminador de laboratorio se prepara a una temperatura de laminación de 40°C la siguiente mezcla de caucho:

	A	B	C
5			
Policloropreno	100	100	100
Acido silícico activo	30	30	30
Óxido de magnesio	4	3,2	2,75
Resorcina/ácido esteárico(2:1)	3,4	-	-
10			
Diacetato de resorcina, Ca-silicato MgO (4:3,2:0,8)	-	8	-
Diacetato de resorcina, Ca-silicato MgO Hexametilmelamina	-	-	12,6
Pentametiléter (4:5,04:1,26:2,3)			
15			
Oxido de zinc	5	5	5
Acido esteárico	0,4	1,5	1,5
fenil- $\alpha$ -naftilemina	2	2	2
Poliéter aromático	4	4	4
Metilen-bis-tioglicolato de butilo	5	5	5
20			
Di-orto-tolilguanidina	1	1	1
Monosulfuro tetrametiltiurámico	1	1	1
Azufre	0,5	0,5	0,5
Hexametilmelaminoentametiléter	2,3	2,3	-

25 La estabilidad de la iniciación de la vulcanización de la mezcla de policloropreno se efectuó conforme a DIN 53 524 a 120°C

Mooney-Scorch $\sqrt{120^\circ}$ , (min)	A	B	C
	13	21	21

30 La compronación de la adhesión se efectuó con reyon sin tratar previamente (dtex 1840/2), poliamida (dtex 1880/2) así como cordón de poliéster (detex 1100/3) según el método descrito em Bayer-Mitteilungen für die Gummi-Industrie

29 (1961). Los valores de adhesión indicados representan valores medios de 4 mediciones individuales.

Valores de adhesión (N/20 mm)	A	B	C
Reyon	143	157	149
5 Nylon	216	229	204
Poliéster	128	164	152

### Ejemplo 2

En igual forma se preparó y comprobó una mezcla de caucho natural

	A	B	C
10 Caucho natural	100	100	100
Hállín (N 774)	25	25	25
Acido silícico activo	15	15	15
Resorcina/ácido esteerico (2:1)	3,4	-	-
15 Diacetato de resorcina/silicato de Ca/MgO (4 : 3,2 : 0,8)	-	8	-
Resorcina/silicado de Ca/MgO	-	-	12,6
Hexametilolmelaminpentametiléter (4/5,04/1,26/2,3)			
20 Acido estearico	0,4	1,5	1,5
Oxido de zinc	5	5	5
Aceite mineral	2	2	2
Fenil- $\alpha$ -naftilamina	1	1	1
Ciclohexilbenztiazolsulfenamida	0,8	0,8	0,8
25 Di-ortotolilguanidina	0,3	0,3	0,3
Azufre	2,2	2,2	2,2
Hexametilolmelaminpentametiléter	2,3	2,3	-
Mooney-Scorch hasta 120°C (min)	33	45	45
Valores de adhesión (N/20 mm)			
30 Reyon	126	163	258

	A	B	C
Nylon	86	139	135
Poliéster	137	159	143

5 Las combinaciones de resorcina y donadores de formaldehído hasta ahora obtenibles en el mercado no son estables al almacenamiento y según las condiciones de temperatura reaccionan con mas o menos rapidez. Por el contrario, la combinación de derivados de resorcina, donadores de formaldehído, silicato de Ca y óxido de magnesio son extraordinariamente estables al almacenamiento.

10 Los siguientes ensayos demuestran este comportamiento. Una solución de resorcina en hexametilmelaminpentametiléter se almacena a 50°C. Ya después de 1 día había reaccionado el producto a una resina sólida y ya no se podía emplear como adhesivo.

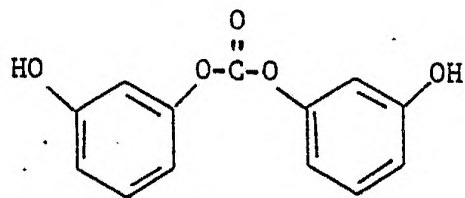
15 Por el contrario, la mezcla de derivado de resorcina, hexametilmelaminpentametiléter, silicato de calcio y óxido de magnesio no presenta después de un almacenamiento durante 20 semanas a 50°C ninguna variación que perjudique su eficacia.

20 En la receta de la tabla I, la mezcla C. se comprobó el material envejecido a 50°C con el siguiente resultado:

Envejecimiento a 50°C	Envejecimiento a 50°C								
	0	1	2	3	4	8	12	20	semanas
Ms <sub>5</sub> 120°C	24	28	25	32	25	27	30	27	
Adhesión (N/20 mm)									
Reyon	158	158	147	117	157	150	155	137	
Nylon	233	207	206	203	193	198	213	215	
Poliéster	136	146	143	134	161	133	136	144	

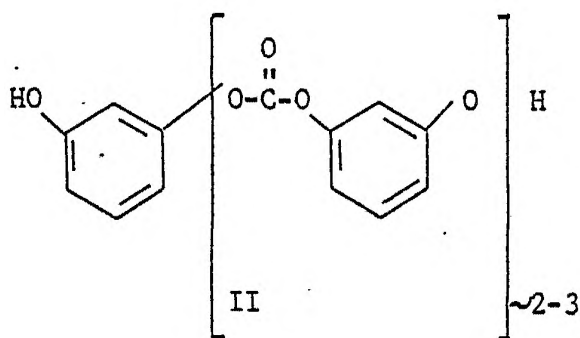
Ejemplo 3

Se comprobaron tres distintos carbonatos de la siguiente estructura:



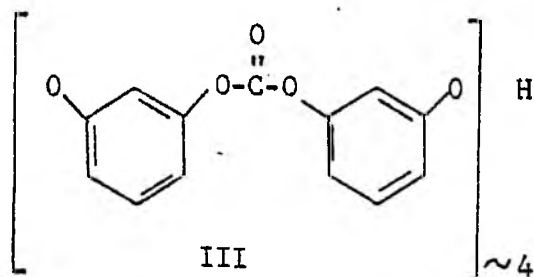
p.f. 83 - 87°C

I



p. f. 130 - 155°C

II



p. f. 170 - 175°C

III

T a b l a . III		A	B	C	D
	Policloropreno	100	100	100	100
	Acido silícico activo	30	30	30	30
	Oxido de magnesio	4	4	4	4
5	Oxido de zinc	5	5	5	5
	Acido esteárico	0,4	1,5	1,5	1,5
	Fenil- $\alpha$ -naftilamina	2	2	2	2
	Poliéster aromático	4	4	4	4
10	Metilen-bis-tioglicolato de butilo	5	5	5	5
	Di-orto-tolilguanidina	1	1	1	1
	Monosulfuro tetrametil-tiurámico	1	1	1	1
	Azufre	0,5	0,5	0,5	0,5
15	Hexametilolmelamin-pentametiléter	2,3	2,3	2,3	2,3
	Resorcina/ácido estearico (2:1)	3,4	-	-	-
	Com.I/silicato Ca/MgO (2,3/1,84/0,46)	-	4,6	-	-
20	Com.II/silicato Ca/MgO (2,3/1,84/0,46)	-	-	4,6	-
	Com.III/silicato Ca/MgO (2,3/1,84/0,46)	-	-	-	4,6
	Mooney-Scorch hasta 120°C min	12	16	13	15
25	Valores de adhesión (N/20 mm)				
	Reyon	82	144	153	147
	Nylon	153	219	195	209
	Poliéster	87	125	139	156

#### Ejemplo 4

30

La comprobación de los carbonatos I - III en una mezcla NR-BR con respecto a la adhesión a cordón de acero enlatonado (construcción 7 x 3 x 0,15) condujo a los

siguientes resultados:

	A	B	C	D
	60	60	60	60
	40	40	40	40
5	15	15	15	15
	35	35	35	35
	6	6	6	6
	3,4	-	-	-
	-	1,1	1,1	1,1
10	1	1	1	1
	4	4	4	4
	0,7	0,7	0,7	0,7
	4	4	4	4
15	2	2	2	2
	2,3	2,3	2,3	2,3
	-	4,6	-	-
20	-	-	4,6	-
	-	-	-	4,6
25	Como los valores Mooney-Scorch a 120° en todos los casos se encontraban en más de 45 min. se indican los valores $ts_{30}$ a 150°C de las curvas del vulcámetro.			
	6,5	9,3	13,0	13,6
	Valores de adhesión (N/20 mm)			
	438	462	439	442

Ejemplo 5

El uretano de resorcina y metilendifenildisocianato suministro con cordón de acero enlatonado los siguientes resultados Scorch y de adhesión:

5		A	B	
	Caucho natural	60	60	
	Polibutadieno	40	40	
	Acido silícico activo	15	15	
	Hollín HAF	35	35	
10	Oxido de zinc	6	6	
	Resorcina/ácido esteárico(2:1)	3,4	-	
	Acido estearico	-	1,1	
	Fenil- $\alpha$ -naftilamina	1	1	
	Aceite mineral aromático	4	4	
15	Diciclohexilamino- benztiazolsulfenamida	0,7	0,7	
	Azufre	4	4	
	Acido abietínico	2	2	
20	Hexametilolmelamin- pentametiléter	2,3	2,3	
	Poliuretano de resorcina/MDI silicado Ca/MgO	-	9,8	
	Mooney-Scorch a 120°C (min)	38	45	
	Valores de adhesión (N/20 mm)	418	467	
25		A	B	C D
	Policloropreno	100	100	100 100
	Acido silícico activo	30	30	30 30
	MgO	4	4	4 4
	ZnO	5	5	5 5
30	Resorcina/ácido estearico(2:1)	3,4	-	- -
	Acido estearico	0,3	1,4	1,4 1,4



	A	B
	5	5
	0,5	0,5
	1	1
	1	1
5	2,5	-
	-	6,3
	2,5	2,5
	8	45
10		
	105	117

### Ejemplo 7

De la serie de los derivados sulfónicos de la resorcina sea mencionada la difenilsulfona como ejemplo.

	A	B
15	100	100
	30	30
	4	4
	5	5
20	3,4	-
	0,3	1,4
	2	2
	4	4
	5	5
25	1	1
	1	1
	0,5	0,5
	2,3	2,3



Reivindicaciones

5 1. Procedimiento para la obtención de una mezcla elevadora de la adhesión entre el caucho y los textiles o metales, caracterizado porque 15 - 40 partes en peso de un derivado de resorcina, 10 - 40 partes en peso de un donador de formaldehído, 60 - 14,5 partes en peso de un silicato de calcio así como 10 - 15 - 0,5 partes en peso de un óxido de metal del 2º o 3º grupo principal del sistema periódico se hacen reaccionar entre sí en secuencia arbitraria en aparatos mezcladores adecuados a una temperatura de 20 a 80°C.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el donador de formaldehído se incorpora en último lugar.

15 3. Procedimiento para la obtención de una mezcla elevadora de la adhesión entre el caucho y los textiles o metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

20 Esta memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

28 JUL. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p. p. Firmador J. Suarez Diaz

