



ESPAÑA

10	ES	31	NUMERO	10	AI
		31	486394		
		28	FECHA DE PUBLICACION		
			28.11.79		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 52 311.7	4.12.78	Rep.Fed.A1.
37 FECHA DE PUBLICIDAD	31 CLASIFICACION INTERNACIONAL	32 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8L 21100 CO8J 3124	
34 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE VULCANIZADOS REFORZADOS"		
35 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6230 Frankfurt am Main 80, República Federal Alemana		
36 INVENTOR (ES)		
Dr. Arnold Giller y Joachim Weil		
37 TITULAR (S)		
38 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 73.399)

Es sabido preparar calidades claras de caucho a partir de caucho natural o sintético por vulcanización con azufre, añadiendo por lo menos 0,5 %, referido al peso del caucho, de un producto de condensación eterificado endurecible a partir de aldehidos y urea y/o melamina, o sus derivados. Las resinas de melamina empleadas para el reforzamiento se emplean en forma de productos de condensación sólidos pulverizados.

Es sabido asimismo preparar vulcanizados duros de caucho por vulcanización de mezclas de cauchos con azufre, añadiendo hexametoximetilmelamina o resinas, que han sido obtenidas a partir de melamina o guanaminas y aldehidos y cuyos grupos alcoholol han sido eterificados por alcoholes. En el procedimiento mencionado en último lugar, el efecto endurecedor puede intensificarse por adición de resinas de poliéster a partir de ácidos dicarboxílicos y alcoholes polivalentes, que tienen un índice de acidez de por lo menos 50.

Según otra publicación, mezclas de cauchos naturales o sintéticos pueden reforzarse por adición de novolacas y resoles en la proporción 9 : 1 hasta 1 : 9.

Los mencionados procedimientos son ciertamente realizables conforme a las mencionadas memorias de patentes y proporcionan los efectos expuestos allí, pero sólo han alcanzado importancia económica limitada.

5 Por el contrario, tiene importancia práctica el reforzamiento de calidades de caucho de los tipos más diversos por adición de novolacas fenólicas y hexametilentetramina como agente endurecedor. El efecto reforzador de las resinas empleadas puede regularse eventualmente de manera eficaz por medio de la cantidad del agente endurecedor empleado.

10 Este reforzamiento, acreditado en la práctica, de calidades de caucho por medio de una resina de novolaca y hexametilentetramina se valora críticamente en los últimos tiempos por razones de protección del medio ambiente, puesto que la hexamatilentetramina irrita la piel humana y ha de dar lugar a erupciones.

15 Se ha hallado sorprendentemente que novolacas del más diverso tipo adecuadas para el reforzamiento de caucho se endurecen por adición de resinas de melamina reactivas, consiguiéndose efectos de reforzamiento especialmente eficaces. Objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de vulcanizados reforzados por vulcanización de mezclas de cauchos naturales o artificiales con resinas de novolaca en presencia de un compuesto amínico como endurecedor, que está
20 caracterizado porque la vulcanización se realiza en presencia de resinas de melamina reactivas, como se obtienen por reacción de melamina con 0,5 hasta 6 moles de aldehído,
25

como endurecedor, en una proporción de 0,5 hasta 120, preferentemente 2 hasta 50 % en peso, referido a resina de novolaca, y porque el componente fenólico de la novolaca está seleccionado del grupo de fenol, fenoles polinucleares polivalentes, alcoholfenoles, mezclas de alcoholfenoles con fenol, pudiendo éste contener además adiciones de resorcina, fenilfenol o polialcohol-fenoles. En tal caso los aditivos pueden incorporarse en tal cantidad que la proporción molar de la cantidad total de los aditivos a la cantidad total de los otros fenoles ascienda hasta 1 : 1, ventajosamente hasta 1 : 2.

Los grupos metilol presentes en la resina de melamina pueden estar libres o por lo menos parcialmente eterificados por reacción con alcoholes monovalentes con 1 hasta 12 átomos de carbono. Las resinas de melamina solas, como podrían emplearse conforme a los procedimientos mencionados anteriormente, tienen en mezclas de cauchos de los tipos más diversos un efecto claramente más débil que los sistemas de novolaca y hexametilentetramina empleados habitualmente. Si se emplean resinas de melamina, reactivas, sólidas, su efecto depende en grado decisivo de la finura de sus partículas. En la práctica, sólo en casos excepcionales se consigue el tamaño de partículas de materiales de carga activos. También en el procedimiento conforme a la invención se pueden utilizar eventualmente re-

5 sinas de melamina sólidas. Por lo general, se empleará una
resina de melamina con un tamaño de partículas de como
máximo 100 μ m, preferiblemente de alrededor de 50 μ m.
En forma disuelta se pueden preparar de manera relativa-
mente fácil resinas de melamina muy reactivas. Resinas de
este tipo sólo son condicionadamente adecuadas para su in-
corporación en cauchos, porque los disolventes requeridos
tales como alcoholes superiores, agua, poliglicoles o és-
teres no son compatibles con la mayor parte de los tipos
10 de caucho. Estos deben ser evaporados en el curso del pro-
cedimiento de incorporación en la mezcla. La hexametoxime-
tilmelamina propiamente dicha es ciertamente bien incorpo-
rable, pero sólo se endurece lentamente. Por esta razón no
tiene el efecto de las mezclas de novolaca fenólica y hexa-
15 metilentetramina, empleadas en la práctica.

La hexametoximetilmelamina por sí sola reaccio-
na sólo muy lentamente consigo misma al calentar. Si se de-
sea una reacción a temperatura ambiente, la utilización de
esta sustancia exige por lo tanto la adición de ácidos
20 fuertes, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido toluenosul-
fónico. Por esta razón es sorprendente que según el proce-
dimiento conforme a la invención las mezclas de cauchos,
a las que se habían añadido para el reforzamiento novola-
cas fenólicas de los tipos más diversos, por medio de re-
25 sinas de melamina del tipo descrito, especialmente hexame-

5
10
toximetilmelamina o los correspondientes productos de condensación polinucleares superiores de las resinas de melamina monómeras, se endurezcan muy enérgicamente. Incluso se consigue en muchos casos un efecto de reforzamiento más intenso que con mezclas de novolaca y hexametilentetramina. Los efectos de reforzamiento conseguidos según el procedimiento conforme a la invención se manifiestan especialmente en un incremento de los valores de tensión o esfuerzo con 100, 200 y 300 % de alargamiento así como en un incremento de la dureza del vulcanizado.

15
20
En el caso de utilización del procedimiento según la invención la velocidad del endurecimiento de la resina y el efecto de endurecimiento propiamente dicho se aceleran e intensifican esencialmente por adición de ácidos orgánicos monobásicos o dibásicos adecuados con por lo menos 2 y a lo sumo 20 átomos de carbono, o de sus anhídridos, por ejemplo ácido ftálico, ácido benzoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido trimelítico o piromelítico, y sus anhídridos o ácidos sulfónicos tales como ácido naftalendisulfónico o ácido sulfanílico.

25
En lugar de, o conjuntamente con, los ácidos orgánicos pueden emplearse también conjuntamente resinas de poliéster a partir de ácidos policarboxílicos y alcoholes polivalentes con un índice de acidez de 20 y más, por ejemplo, hasta 100, que pueden estar modificados también

por ácidos monocarboxílicos y alcoholes monovalentes. La proporción de los componentes monovalentes ha de constituir, no obstante, como máximo 25 % en equivalentes, referido al componente ácido o alcohol.

5

Los ácidos orgánicos o las resinas de poliéster que sirven para la aceleración pueden añadirse en cantidades de 0,1 hasta aproximadamente 5, preferentemente 1,5 hasta 3 % en peso, referido a caucho. Son totalmente posibles dosificaciones de ácido mayores o menores.

10

En sí, la aceleración del endurecimiento puede conseguirse también con ayuda de ácidos inorgánicos fuertes, tales como ácido fosfórico o ésteres ácidos de ácidos fosfóricos. Este modo de trabajo es, no obstante, menos conveniente a causa de las medidas de precaución requeridas en el trato con tales ácidos.

15

20

Las mezclas de partida, utilizadas conforme a la invención, pueden prepararse de manera habitual en mezcladores internos o sobre mezcladores de rodillos. Al incorporar las resinas hay que procurar que la temperatura de mezclado en cualquier fase de la preparación de la mezcla sobrepase el punto de fusión de las resinas, especialmente de las resinas de novolaca, para que éstas puedan ser distribuidas totalmente. Además es importante que las resinas de melamina que han de emplearse como agentes endurecedores se incorporen de tal manera que no se llegue

25

a una prematura condensación propia ni a una reacción prematura con la novolaca que se ha de endurecer. Esto es posible, si las resinas de melamina se incorporan al final del proceso de mezclado a temperaturas no demasiado altas. La temperatura se ajusta al tipo de resina de melamina empleado en cada caso, a la cantidad de ácido y al tiempo, y se encuentra por lo general en 80° hasta 120°C. En casos individuales, aquélla puede ser también más alta - por ejemplo en el caso de utilización de hexametoximetilmelamina en ausencia de un ácido - o también más baja.

Tipos adecuados de caucho son, por ejemplo, caucho natural, caucho de estireno, caucho de acrilonitrilo, polibutadieno, caucho butílico, caucho de terpolímero de etileno, propileno y dieno, o sus mezclas, tal como se emplean habitualmente en la industria de cubiertas de neumáticos o para la fabricación de artículos técnicos de caucho.

Resinas de novolaca adecuadas son, por ejemplo, las que se obtienen a partir de fenol, fenoles polinucleares polivalentes, tales como bisfenoles, por ejemplo, difenilolpropano o difenilolmetano, o mezclas de fenol y alcoholfenoles, tales como ter-butyl-fenol, octilfenol o nonilfenol y aldehidos, preferentemente formaldehido en el margen ácido. Las resinas de novolaca pueden recibir además de ello porciones de plastificantes, tales como polietilenglicoles, aceite de pino o talol, u otros agentes plastificantes adecuados.

Fundamentalmente pueden emplearse también resinas de novolaca, que se obtienen exclusivamente a partir de alcoholfenoles que llevan un grupo alcohol de 1 hasta 12 átomos de carbono; no obstante, éstos entran en consideración sólo condicionadamente, puesto que son menos endurecibles.

5 Además, las resinas de novolaca pueden contener adiciones de resorcina o fenilfenol o fenoles que contienen varios grupos alcohol. Para el uso práctico se prefieren resinas de novolaca a partir de fenol y mezclas de fenol y aceite

10 de cáscara de nuez de anacardo así como de fenol y alcoholfenoles con 4 hasta 12 átomos de carbono en la parte alcohol, especialmente para-ter-butilfenol, octilfenol o nonilfenol. En tal caso puede hacerse variar la proporción de los fenoles sustituidos en la novolaca, debiendo, no

15 obstante, ser todavía endurecible la novolaca. Así, se elegirá, por lo general, una proporción de alcoholfenol de como máximo 70 % en moles del componente fenólico global.

La proporción de la novolaca asciende, por lo general, a 1 hasta 30, preferentemente a 3 hasta 20 % en

20 peso, referido al elastómero. En casos individuales pueden emplearse también cantidades mayores, por ejemplo, 100 y más tantos por ciento en peso, referido al elastómero. En el caso de una proporción tan elevada de novolaca se obtienen productos duros, que se distinguen esencialmente en sus

25 propiedades de los vulcanizados habituales de caucho muy

elásticos.

Resinas de melamina preferidas son hexametoxi-
metilmelamina o correspondientes productos polinucleares
de elevado grado de condensación, o resinas de trimetilol-,
5 tetrametilol- o pentametilol-melamina por lo menos parcial-
mente eterificadas. El grado de condensación de las resi-
nas aldehídicas, especialmente formaldehídicas y su conte-
nido de grupos metilol libres puede regularse de manera
habitual por ajuste adecuado del medio de reacción. Los
10 grupos metilol libres pueden estar eterificados con alcoho-
les monovalentes con 1 hasta 12, preferentemente 1 hasta
8 átomos de carbono, tales como metanol, los diversos bu-
tanoles, alcohol etilhexílico, n-octanol, nonanol, y al-
cohol dodecílico.

15 Las cantidades óptimas de resinas de melamina,
requeridas para el endurecimiento de las resinas de novola-
ca, deben determinarse en principio en ensayos previos,
que se pueden realizar de manera sencilla. Por lo general,
por 100 partes en peso de resina de novolaca son necesari-
20 os aproximadamente 1 hasta 80, preferentemente 2 hasta
50 % en peso de resina de melamina.

Es también posible añadir en lugar de o, con-
juntamente con los ácidos, asimismo plastificantes, que
son habituales en la elaboración de caucho, por ejemplo
25 poliéteres aromáticos, ésteres de ácido ftálico o simila-

res.

Como materiales de carga pueden emplearse conjuntamente los negros de humo activos o inactivos, habituales en el comercio, ácidos silícicos, caolines, greda u otros materiales de carga habituales. Para la vulcanización se emplea, por lo general, azufre juntamente con los aceleradores conocidos universalmente. En algunos casos se puede trabajar también, no obstante, sin azufre. Sin embargo, se prefiere la vulcanización en presencia de azufre.

El transcurso de la vulcanización puede ser adaptado a las necesidades prácticas por selección de aceleradores adecuados, habituales en la tecnología del caucho.

A partir de las mezclas que contienen una resina de novolaca y una resina de melamina, preparadas según la invención, pueden fabricarse artículos técnicos de caucho; sin embargo, éstas pueden emplearse también para la fabricación de cubiertas de neumáticos de automóviles.

En los ejemplos siguientes los datos cuantitativos en PP significan partes en peso.



EjemplosTabla 1

Mezcla nº	V 1 (Comparación)	V 2 (Comparación)	1	2	3	4
Caucho de butadieno-estireno 1)	100	100	100	100	100	100
Negro de humo N-330 2)	50	50	50	50	50	50
Acido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-
ZnO	5	5	5	5	5	5
Agente protector contra el envejecimiento	2	2	2	2	2	2
Azufre	-	-	2	2	2	2
Novolaca fenólica 3)	-	18	14	14	14	14
Hexametilentetramina	-	2	-	-	-	-
Hexametoximetil-melamina 4)	-	-	6	6	6	6
Acido benzoico	-	-	-	3	-	-
Dietilenglicol	-	-	-	-	3	-
Resina ácida de poliéster de ácido ftálico y pentaeritrita	-	-	-	-	-	3
Acclerador de sulfenamida	1,2	1,2	1,2	1,2	1,25	1,25
Monosulfuro de tetrametiltiuram	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-
N-dietilditiocarbamato de zinc	-	-	-	-	0,25	0,25

(continúa)

Tabla 1 (continuación)

Mezcla nº	V 1 (Comparación)	V 2 (Comparación)	1	2	3	4
Vulcanización a 150°C durante 20 min						
Resistencia al desgarramiento (MPa)	25,6	22,2	25,0	22,5	21,9	23,4
Alargamiento por desgarramiento (%)	315	314	357	360	303	341
Valor de tensión con 100 % de alargamiento (MPa)	5,3	6,6	7,0	8,5	7,2	6,6
Valor de tensión con 200 % de alargamiento (MPa)	14,4	14,7	14,0	15,8	14,7	13,8
Valor de tensión con 300 % de alargamiento (MPa)	24,1	21,6	21,3	23,0	21,3	21,3
Dureza Shore A	71	84	88	90	86	87

Notas

- 1) Caucho de estireno y butadieno, que contiene resina y ácido graso con 23,5 % de estireno combinado.
- 2) Negro de humo para elevada resistencia a la abrasión.
Se empleó una tanda patrón de caucho y negro de humo a base de 100 partes en peso de caucho y 50 partes en peso de negro de humo.
- 3) Novolaca fenólica habitual en el comercio, p.f. 83-88a (método capilar)
- 4) Viscosidad en estado de suministro: 8 - 22 Pa.s a 20°C.

13119

Discusión de los resultados de la tabla 1

Las mezclas V 1 y V 2 son mezclas comparativas. La mezcla 2 muestra el reforzamiento de una mezcla de estireno, butadieno y negro de humo con una novolaca fenólica habitual en el comercio en el caso de endurecimiento con hexametilentetramina. La mezcla 1 muestra el efecto de reforzamiento según la invención en el caso de emplearse una calidad de hexametoximelamina ajustada a viscosidad muy elevada, exenta de agua y de disolventes, habitual en el comercio. La mezcla 2 muestra el efecto del ácido benzoico empleado conjuntamente para la aceleración del endurecimiento.

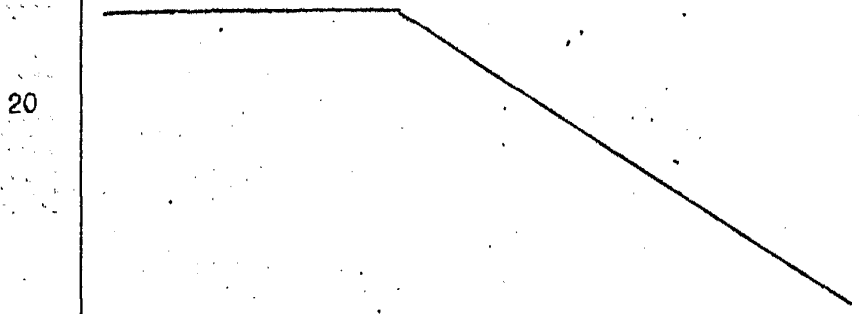
Los vulcanizados de la mezcla V 2 se distinguen frente a la mezcla V 1 por un valor de tensión algo superior con 100 % de alargamiento y una dureza de vulcanizado claramente superior. La mezcla 1 preparada según la invención proporciona vulcanizados con un valor de tensión más elevado con 100 % de alargamiento y una dureza claramente superior. Por medio de la utilización conjunta de ácido benzoico se incrementan adicionalmente los valores de tensión con 100, 200 y 300 % de alargamiento, y la dureza del vulcanizado.

Si, en lugar de la hexametoximetilmelamina muy viscosa, se emplea una calidad menos viscosa (4.000 - 8.000 mPa.s), se pueden obtener durezas de vulcanizado superiores

a 90° Shore.A.

Si, en lugar de las 6 partes en peso de hexa-
 metoximetilmelamina, se emplean 6 partes en peso de una
 resina de melamina en forma de polvo, que se había obtenido
 5 por reacción de 1 mol de melamina con aproximadamente 1,2
 moles de formaldehído, se obtienen vulcanizados que en sus
 datos de ensayo corresponden ampliamente a los vulcanizados
 de la mezcla 1.

Las mezclas 3 y 4, preparadas según la inven-
 10 ción, muestran que pueden emplearse conjuntamente y de for-
 ma ventajosa aditivos plastificantes, tales como dietilen-
 glicol o una resina ácida de poliéster de ácido ftálico y
 pentaeritrita. Por medio del dietilenglicol la viscosidad
 Mooney se reduce en aproximadamente 10 - 15 unidades fren-
 15 te a una mezcla comparativa. La resina de poliéster con el
 índice de acidez de aproximadamente 200, añadida a la mez-
 cla 4, favorece la reacción de endurecimiento.



13119

Tabla 2

Mezcla nº	V5 (Comparativa)	6.	7
Caucho de estireno y butadieno	100	100	100
Negro de humo N-330	50	50	50
Acido esteárico	1,5	1,5	1,5
ZnO	5	5	5
Agente protector contra el envejecimiento	2	2	2
Azufre	2	2	2
N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida	1	1	1
Monosulfuro de tetrametiltiuram	0,2	0,2	0,2
Ditiodimorfolina	-	-	-
Novolaca fenólica 1)	-	14	14
Trimetilolmelamina	-	6	6
Resina de pentametilolmelamina 2)	-	-	-
Pentametilolmelamin-trimetiléter	-	-	-
Tetrabutoxidimetoximetilmelamina 3)	-	-	-
Acido benzoico	-	-	3
Acido ftálico	-	-	-
Vulcanización a 145°C (en la prensa) min	60	60	60
Resistencia al desgarramiento (mPa)	19,4	20,6	19,4
Alargamiento por desgarramiento (%)	276	286	266
Valor de tensión con 100 % (mPa)	-	-	-
Valor de tensión con 200 % (mPa)	13,8	14,1	16,3
Dureza Shore A	72	80	84
Resistencia al impacto con entalladura (N/mm)	10	9,8	10

8	9	10	11
100	100	100	100
50	50	50	50
1,5	1,5	1,5	1,5
5	5	5	5
2	2	2	2
2	2	2	2
1	1	1	1
0,2	0,2	0,2	0,2
-	-	2,5	-
15	14	14	14
-	-	-	-
5	-	-	-
-	6	6	-
-	-	-	6
1,5	-	-	-
-	3	3	2
60	30	30	30
22,2	20,3	19	18,8
275	262	245	256
-	6,6	7,5	6,3
16,6	16,3	19,2	14,4
82	86	90	87
9,9	-	-	12,5

Tabla 3

Mezcla nº	V 12 (comparativa)	13	14
Caucho de fenol y butadieno	100	100	100
Negro de humo N-330	50	50	50
Acido esteárico	2	2	2
ZnO	4	4	4
Agente protector contra el envejecimiento	2	2	2
Azufre	2	2	2
N-ter-butyl-2-benzotiazolsulfenamida	1,2	1,2	1,2
Dietilditiocarbamato de zinc	0,25	0,25	0,25
Novolaca fenólica	-	14	14
Resina de dibutoxi-trametilol-melamina 4)	-	11	-
Pentametilolmelamin-trimetiléter, modificado con trietilenglicol	-	-	8
Vulcanización durante 30 min a 150°C (en la prensa)			
Resistencia al desgarramiento (MPa)	26,3	20,3	22,5
Alargamiento por desgarramiento (%)	297	281	270
Valor de tensión con 100 % (MPa)	5,6	7	7,8
Dureza de vulcanizado Shore A (º)	72	88	87

Notas

- 1): Novolaca habitual en el comercio, p.f. 106°C (Anillo y bola ASTM E 28-67).
- 5 2): Resina de melamina, habitual en el comercio, viscosidad dinámica (a 20°C) 4.000-8.000 mPa.s, diluible con agua a voluntad.
- 3): Resina de melamina, habitual en el comercio, viscosidad (a 20°C) 900-1.800 mPa.s.
- 10 4): Resina de melamina, habitual en el comercio, al 55% en isobutanol, viscosidad dinámica (forma de suministro) 300-800 mPa.s. La utilización de la resina se efectuó con amplia exclusión del disolvente.

15

20

25

13119

Tabla 4

Mezcla nº	15	16
Caucho de estireno y butadieno	100	100
Negro de humo N-330	50	50
Acido esteárico	1,5	1,5
ZnO	5	5
Agente protector contra el envejecimiento	2,2	2,2
Azufre	2	2
Ciclohexilbenzotiazol-sulfenamida	1,1	1,1
Monosulfuro de tetrametiluram	0,2	0,2
Novolaca fenólica ⁵⁾	14	7
Novolaca de resorcina ⁶⁾	1,7	7
Hexametoximetilmelamina	6	6
Acido benzoico	2	3
Vulcanización durante 40 min a 150°C (en la prensa)		
Resistencia al desgarramiento (MPa)	18,8	19,1
Alargamiento por desgarramiento (%)	215	243
Valor de tensión con 200 % (MPa)	17,5	15
Dureza Shore A (°)	87	87

5) Novolaca fenólica, habitual en el comercio, p.f. 96°C (anillo y bola ASTM A 28-67).

6) Novolaca de resorcina, habitual en el comercio, p.f. 65°C (anillo y bola ASTM E 28-67).

En las tablas 2 hasta 4 se emplearon en cada caso el mismo caucho y el mismo negro de humo que según tabla 1.

Discusión de los resultados de las tablas 2 hasta 4

Las mezclas V5 y V12 son mezclas comparativas. Tal como manifiesta la comparación de la dureza y de los valores de tensión de las mezclas 6 hasta 8 conformes a la invención en la tabla 2 con los correspondientes valores de la muestra comparativa V5, los valores de dureza y de tensión han aumentado frente a los de la muestra comparativa. Las mezclas 9 hasta 11 muestran un aumento todavía más intenso de la dureza y de la tensión, que probablemente es debido al efecto combinado de las dos resinas de melamina.

En la tabla 3 las mezclas 13 y 14 conformes a la invención manifiestan igualmente, frente a la muestra comparativa V12, un claro mejoramiento de la dureza y del valor de tensión. La dureza más elevada ha de atribuirse probablemente al otro sistema acelerador.

La tabla 4 permite reconocer en el caso de ambas muestras 15 y 16 un vulcanizado reforzado con buenos valores de tensión y elevada dureza.

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Procedimiento para la preparación de vulcanizados reforzados por vulcanización de mezclas de cauchos naturales o artificiales con resinas de novolaca en presencia de un compuesto amínico en calidad de endurecedor, caracterizado porque la vulcanización se realiza en presencia de resinas de melamina reactivas, como se obtienen por reacción de 1 mol de melamina con 0,5 hasta 6 moles de aldehído, en calidad de endurecedor, en una proporción de 0,5 hasta 120% en peso, referido a resina de novolaca, y porque el compuesto fenólico de la resina de novolaca está seleccionado del grupo de fenol, fenoles polinucleares polivalentes, alcoholfenoles, mezclas de alcoholfenoles con fenol, pudiendo contener además aditivos de resorcina, fenilfenol o polialcohol-fenoles.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan las resinas de melamina, cuyos grupos metilol están eterificados, por lo menos parcialmente, con alcoholes monovalentes con 1 hasta 12, preferentemente hasta 8 átomos de carbono.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de resina de melamina en una proporción de 1 hasta 80, preferentemente 2 hasta 50% en peso.

5

4ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque la vulcanización se realiza en presencia de componentes ácidos inorgánicos u orgánicos monobásicos o dibásicos con 2 hasta 20 átomos de carbono y/o poliésteres con un índice de acidez de por lo menos 20.

10

5ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado porque la proporción del componente ácido orgánico asciende a 0,1 hasta 5% en peso, referido a caucho.

15

6ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 5ª, caracterizado porque se vulcanizan las mezclas de cauchos en las que se han incorporado por mezclado la novolaca y la resina de melamina por lo menos parcialmente a una temperatura superior al punto de fusión de las resinas de novolaca, preferentemente de 80 hasta 120°C.

20

7ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 6ª, caracterizado porque se vulcanizan mezclas que contienen una novolaca de fenol-parater-butilfenol, una novolaca de fenol-octil-fenol, una no-

25

volaca de fenol-nonilfenol y/o una novolaca a base de fenol y aceite de cáscara de nuez de anacardo.

5 8ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 7ª, caracterizado porque se vulcanizan mezclas en las que el componente fenólico global de la novolaca contiene una proporción de alcoholilfenol de como máximo 70% en moles.

10 9ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª hasta 8ª, caracterizado porque se vulcanizan mezclas, cuya proporción de novolaca constituye 1 hasta 30, preferentemente 3 hasta 20% en peso, referido a caucho.

15 10ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE VULCANIZADOS REFORZADOS.

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

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

20

Madrid, 28.NOV.1979

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

25

22119

(MLF)
IFT.