

20 JUL 1955  
U.S. PATENT OFFICE

CASE "S.85"

315593

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N E S

por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER GRANDES COEFICIENTES DE ADHESION ENTRE CAPAS DE MATERIALES ELASTOMERICOS DIFERENTES", a favor de la firma italiana MONTECATINI Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo Guido Donogani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para lograr la adhesión de copolímeros anorfos, saturados y lineales, de etileno con una alfaolefina o de terpolímeros de etileno con una alfaolefina y un polieno cíclico o acíclico con enlaces 5. dobles no conjugados, para formar elastómeros insaturados naturales o sintéticos; y asimismo se refiere a los artículos vulcanizados que así se obtienen.

En la aplicación práctica, a menudo resulta conveniente acoplar las excelentes características dinámicas (escasa histé- 10. resis elástica, gran elasticidad de rebote) del caucho natural

**POOR  
QUALITY**

315593

con las mejoras características de resistencia a la abrasión, al envejecimiento y a los agentes químicos de algunos nuevos cauchos sintéticos saturados o de insaturación baja, constituidos por interpolímeros elastoméricos amorfos de etileno con

5. propileno y, posiblemente, un dieno cíclico o acíclico dotado de enlaces dobles no conjugados.

Esto tiene particular interés para la fabricación o el recauchutaje de cubiertas de estructura combinada, en las que la carcasa se hace de caucho natural o de otro caucho insatu-

10. rado que posea escasa histéresis elástica y gran elasticidad, y la huella o superficie de redadura consta de un copolímero o terpolímero olefínico.

La estructura de estos nuevos elastómeros, que es fundamentalmente distinta de la de los cauchos diénicos, hace en

15. general difícil la adhesión entre las capas de los dos materiales, a causa de su diferente polaridad y de la incompatibilidad entre los distintos cauchos y sus respectivos sistemas de vulcanización.

Los cauchos diénicos, como se sabe, se vulcanizan en

20. general con azufre o un compuesto que desprenda azufre y aceleradores, mientras que los copolímeros amorfos y saturados de etileno con una alfaolefina requieren para su vulcanización sistemas basados en peróxidos orgánicos y en aceptores de radicales libres, como, por ejemplo, el azufre.

25. Para efectuar la adición entre las capas de caucho diénico

315593



natural o sintético y de copolímeros elastoméricos, saturados y amorfos, de etileno con una alfaolefina, se han propuesto métodos que propugnan la inserción, entre las dos capas, de una capa intermedia constituida por un copolímero clorosulfonado de etileno y alfaolefina, química y físicamente compatible con las otras dos capas y con sus respectivos sistemas de vulcanización, y la vulcanización consecutiva de las tres capas juntadas.

Según otro método conocido, es posible obtener la adhesión entre una capa de caucho diénico y una capa de copolímero olefínico que contenga como agente de vulcanización peróxidos orgánicos y azufre en cantidades superiores al 5% en peso del copolímero, si se efectúa la vulcanización a temperatura superiores a 170°C.

Por motivos prácticos, también en este caso, lo mismo que en el anterior, se ha recurrido a una capa intermedia de copolímero que contiene los agentes de vulcanización en las citadas proporciones, con el fin de evitar aumentos del coste y problemas derivados de un empeoramiento del olor ofensivo de los vulcanizados a causa de la presencia de cantidades excesivas de agentes vulcanizantes en toda la capa de copolímero.

Por último, se ha descrito un método por el cual es posible obtener la adhesión entre una capa de caucho diénico y una capa de copolímero o terpolímero olefínico, con tal de que la primera contenga un relleno de mineral blanco y la segunda tenga una viscosidad Mooney superior a 60.



315593

- En este caso, es posible usar formulaciones normales de vulcanización para ambas capas y, si se desea, diluir (por ejemplo, con aceites minerales) el copolímero o terpolímero de alta viscosidad Mooney, para hacerlo más fácilmente elaborable.
5. Estos sistemas manifiestan algunos inconvenientes, tales como, por ejemplo, la necesidad de una capa intermedia y, aunque permiten obtener adhesión estáticamente eficaz, ésta es sin embargo escasamente resistente a los esfuerzos dinámicos y térmicos.
10. Un objeto de este invento es precisamente un procedimiento para obtener una adhesión eficaz, aún en condiciones severas de carga y de temperatura, entre capas de caucho diénico y capas de copolímeros o terpolímeros olefínicos elastoméricos, adhesión que no presenta los inconvenientes mencionados antes.
15. Otro objeto de este invento es proporcionar artículos vulcanizados que tengan estructura combinada, o sea constituida por capas de caucho diénico natural o sintético y capas de copolímero o terpolímero olefínico.
20. En efecto, se ha descubierto sorprendentemente que es posible obtener excelente adhesión, tanto a temperatura normal como a 90-100°C, entre capas de caucho diénico y de copolímero o terpolímero olefínico, sin ninguna limitación del coeficiente de viscosidad Mooney de ambos cauchos o del tipo y la concentración de los agentes vulcanizantes, si se covulcanizan las
25. dos capas diferentes colocadas en contacto directo y provistas



- 5 -

315593

- de rellenos de refuerzo y de sus respectivas agentes vulcanizantes, con tal de que en la capa de caucho diénico el relleno de refuerzo conste de un material silíceo y, a la vez, se cumpla la condición esencial de que la vulcanización se inicie en
5. ambos elastómeros prácticamente al mismo tiempo y después de un lapso suficiente para permitir la difusión recíproca, en una zona delgada, de las dos capas en contacto.

- Como medida de la coincidencia del inicio de la reticulación transversal, se tomó el tiempo transcurrido entre el
10. primer minuto después de la introducción de la mezcla, provista de los agentes de vulcanización, en el viscosímetro Mooney a 150°C y el momento en que la curva de la viscosidad Mooney, después de un primer segmento descendente y un segmento bastante horizontal, tiende a subir de nuevo con una cuesta más o
  15. menos empinada, a causa de la reticulación transversal.

- En la Figura 1, el tiempo de inicio de la vulcanización (TIV) se representa por lo tanto mediante abscisa del punto B de la curva que traza el curso de la viscosidad Mooney de la mezcla a 150°C (en la ordenada) como función del tiempo (en la
20. abscisa), asumiendo como tiempo cero el primer minuto después de la introducción de la mezcla en el viscosímetro, o sea el momento en que se pone en marcha el rotor del viscosímetro girando a la velocidad de 2 r.p.m. en la cámara previamente calentada a 150°C.

25. Como se ilustra más adelante con un ejemplo, se ha descu-



315593

bierto que la adhesión aumenta casi linealmente a medida que aumenta el TIV (igual en ambas capas); se obtienen valores de adhesión prácticamente buenos ( $\geq 5$  kg/cm a 90°C por el método de descortezamiento) con TIV  $\geq 2$  minutos.

5. Este invento se refiere por lo tanto a un procedimiento para obtener grandes coeficientes de adhesión entre capas de materiales elastoméricos que tienen tiempos diferentes de inicio de la vulcanización, y más particularmente entre una capa de caucho diénico, natural o sintético, y una capa de
10. copolímero amorfo y saturado de etileno-alfaolefina o un terpolímero de insaturación baja de etileno con una alfaolefina y un dieno no conjugado, cíclico o acíclico, que contengan sus respectivos agentes de vulcanización y rellenos de refuerzo, por covulcanización de las dos capas, colocadas en contacto
15. directo, a temperaturas entre 110°C y 230°C, y preferentemente entre 140°C y 180°C, caracterizado en que la capa de caucho diénico contiene un relleno silíceo y la covulcanización se efectúa con tiempos iniciales de vulcanización, en ambas mezclas en contacto, que son prácticamente iguales y superiores a un
20. valor mínimo de 2 minutos, asumiendo como tiempo de inicio de la vulcanización el tiempo transcurrido entre el primer minuto después de la introducción de la mezcla en el viscosímetro Mooney, mantenido a 150°C, y el momento en que la viscosidad de la mezcla empieza a subir a causa de iniciarse la reticu-
25. lación transversal.

20



- 7 -

315593

El invento se refiere también a los artículos vulcanizados con estructura combinada, o sea constituidos por dos o más capas de caucho diénico y de copolímero o terpolímero olefinicos, cuya adhesión se obtiene por el procedimiento que se  
5. ha descrito.

Este invento es particularmente importante porque por vez primera, es posible obtener la adhesión entre cauchos diénicos y copolímeros o terpolímeros olefinicos prescindiendo de las características de los dos elastómeros y del tipo y la  
10. cantidad de los agentes vulcanizantes utilizados y con solo hacer coincidir los tiempos de inicio de la vulcanización de ambas mezclas y utilizar un relleno silíceo en la mezcla de caucho diénico.

Así es posible obtener mejor adhesión determinando simple-  
15. mente (después de haber fijado la composición de una mezcla) las condiciones, o sea el tipo y la cantidad de los agentes vulcanizantes, con que la segunda mezcla que se hace adherir tiene el mismo tiempo de inicio de la vulcanización que la primera mezcla. En efecto, hemos comprobado, como se expone  
20. en los ejemplos que siguen, que los valores de adhesión alcanzan un máximo si los tiempos de inicio de la vulcanización (TIV) de ambas mezclas son iguales.

Para la mejor aplicación del invento, es preferible fijar la composición del sistema vulcanizante de una de las mezclas,  
25. generalmente la hecha a base de caucho diénico, y variar la



315593

- composición de la otra mezcla hasta que se iguale el tiempo de inicio de vulcanización (TIV) de la primera mezcla. Esto puede efectuarse por ejemplo, para el copolímero, variando el tipo de peróxido (o sea las características de descomposición y vulcanización) o, si se usa un tipo determinado de peróxido variando su concentración.
- 5.

- Según un principio diferente, cabe variar el valor del tiempo de inicio de la vulcanización, a igualdad de las demás condiciones, con una selección apropiada de la composición y la viscosidad Mooney del copolímero o el terpolímero que han de hacerse adherir al caucho diénico.
- 10.

- En ciertos casos, sin embargo, los tiempos de inicio de vulcanización de ambas mezclas pueden igualarse de otro modo actuando sobre la composición del sistema vulcanizante del caucho diénico, o sea sobre la cantidad de azufre y sobre la cantidad y el tipo del acelerador, o finalmente, substituyendo el sistema peroxídico de vulcanización por el sistema tradicional.
- 15.

- El procedimiento de acuerdo con este invento puede aplicarse, según los casos, ya sea directamente a las diferentes capas que forman el artículo que ha de manufacturarse, ya sea, por ejemplo cuando no se requiere relleno blanco en la capa de caucho diénico, utilizando una capa de caucho diénico cargada con sílice o interpuesta entre las capas principales de caucho diénico, cargadas, por ejemplo, con negro de humo, y de copo-
- 20.
- 25.



315593

línero o terpolínero olefínico.

En la capa de copolínero o terpolínero que, para la obtención de buenas características mecánicas, requiere, como se sabe, el uso de rellenos de refuerzo, estos rellenos, para la

5. finalidad del invento, pueden ser indiferentemente negro de humo o un relleno mineral blanco elegido entre los que suelen usarse en la industria del caucho; sin embargo, también estos casos se ha observado que se logran coeficientes superiores de adhesión cuando la capa de copolínero o terpolínero contiene

10. asimismo un relleno mineral silíceo.

Los principales cauchos diénicos con grado de insaturación relativamente elevado que pueden usarse de acuerdo con este invento comprenden el caucho natural, el polibutadieno, el polisopreno, los copolímeros de estireno-butadieno, etc.,

15. que pueden vulcanizarse con sistemas a base de azufre o peróxidos.

Los copolímeros olefínicos, saturados y amorfos, que pueden usarse de acuerdo con este invento son preferentemente copolímeros de etileno con una alfaolefina, más particularmente

20. de etileno con propileno o buteno-1, que tienen un contenido de etileno entre 20 y 80% en moles, y preferentemente entre 40 y 65%, y un peso molecular entre 60.000 y 800.000 y preferentemente entre 80.000 y 500.000; en la práctica, se usan generalmente productos que tienen una viscosidad Mooney

25. ML (1+4), a 100°C, entre 15 y 150.



315593

- Los terpolímeros que pueden usarse según este invento son los compuestos a base de etileno, propileno o buteno-1 y un tercer monómero constituido por un dieno no conjugado, cíclico o acíclico, más particularmente dicitlopentadieno o
5. ciclooctadieno-1,5, y se caracterizan por la presencia de 0,05 a 1 enlaces dobles por 100 átomos de carbono y por un contenido de etileno entre 10 y 80% en moles. Los pesos moleculares se hallan en la escala detallada antes para los copolímeros saturados.
  10. Como se ha dicho precedentemente, una característica específica del invento es el tipo del relleno de refuerzo que debe hallarse presente en la capa de caucho diénico. Para lograr una adhesión eficaz, este relleno debe ser a base de sílice, y son aptos la sílice anhidra, la sílice hidratada,
  15. los silicatos de aluminio, calcio y magnesio presentes en la naturaleza en forma de caolín, el talco, diversas arcillas, la bentonita, etc. La cantidad que ha de usarse puede variar desde 5 hasta 200 partes en peso, y de preferencia desde 20 hasta 100 partes en peso, por 100 partes de caucho diénico.
  20. En la capa de copolímero o terpolímero elastómero, por el contrario, puede usarse en las cantidades antes mencionadas un relleno a base de negro de humo o un relleno mineral del tipo de refuerzo, como el talco, la sílice, los silicatos, la alúmina, el caolín, la arcilla, etc.
  25. Los agentes vulcanizantes que han de usarse en ambas



315593

mezclas no son críticos para los fines de este invento, con tal de que estén dosificados de modo que se obtengan el mismo tiempo de inicio de la vulcanización (TIV) en ambas mezclas. Por la demás, pueden usarse los sistemas bien conocidos en la técnica

5. para los diversos elastómeros; en general, azufre y aceleradores para cauchos diénicos y terpolímeros olefínicos de insaturación baja, peróxidos orgánicos y azufre u otros aceptores de radicales libres para los copolímeros saturados.

Sin embargo, los peróxidos orgánicos pueden usarse

10. también para la vulcanización de los cauchos insaturados.

La vulcanización se lleva a cabo de ordinario calentando las mezclas, mantenidas en contacto, bajo presión y a temperatura entre 110° y 230°C, y preferentemente entre 140° y 180°C.

15. Las medidas de adhesión que figuran en los ejemplos que siguen se tomaron conforme a la prueba de descortezado ASTM D-413/39 Machine Method; los valores están expresados en kg/cm.

La preparación de la probeta para determinar el valor

20. de adhesión se efectúa como sigue: las mezclas que han de adherirse se laminan en una calandria formando láminas de 3mm de espesor; luego se cortan rectángulos de 16 x 8 cm y, después de tratar su superficie con un disolvente, tal como heptano, benceno, etc., se sobrelapan.

25. El moldeo y la vulcanización se efectúan en una prensa.



315593

Las probetas se refuerzan en la superficie externa con una tela de cuenta cuadrada, a fin de realizar mejor la medición de descortezamiento.

De las láminas vulcanizadas, se recortan con un punzón

5. hueco 3 probetas de 2 en de anchura.

Los ejemplos que siguen ilustran este invento sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1.

10.

Se preparan varios pares de mezclas a base de copolímeros de etileno-propileno y de caucho natural que contiene agentes peroxídicos de diversos tipos y en proporciones adecuadas, de modo que los diversos pares tengan un valor dado progresivamente

.15. te crociante de tiempo de inicio de la vulcanización.

Las mezclas presentan la composición siguiente:

Mezclas del tipo A

20.

Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles); ML (1+4) a 100°C = 60

Aceito de parafina (V.G.C. = 0,80; d<sub>15</sub> = 0,861

Sílico anhídrico

Oxido de zinc

25. Acido maléico

75	}	100 partes en peso
25		
		40 partes en peso
		2 " "
		4 " "



315593

Glicerol	6 partes en peso
Azufre	0.75 " " "
Diversos peróxidos	variable

5. Mezclas del tipo B

Caucho natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40	100 partes en peso
Sílice anhidra	40 " " "
Oxido de Zinc	5 " " "
10. 2,2'-metilén-bis-(4-metil-6-tercibu- til-fenol) (antioxidante)	1 " " "
Difenilguanidina	0.5 " " "
Diversos peróxidos	variable

Las mezclas a base de copolímero de etileno-propileno

15. exentas de agentes vulcanizantes, se someten a tratamiento termomecánico por 15 minutos, a 200°C, en una mezcladora interna.

La tabla I que sigue informa de los tipos y de las cantidades de peróxidos utilizados para los varios pares de mezclas y los valores de adhesión en función de los tiempos de inicio de la vulcanización.



315593

TABLA 1

Mezcla a base de copolí- meros de etileno-propileno		Mezcla de caucho natural		TIV de los dos cauchos	Adhesión en kg/cm (a 90°C)
Peróxido	partes en peso	Peróxido	par tes en peso		
2,2'-bis/4,4-bis(tercibutil- peroxi)ciclohexil/-propano	6,5	2,2'-bis/4,4- bis(tercibutil) peroxi)ciclohex- il/-propano	2,4	40"	2
2,2,5,5-tetra(tercibutil- peroxi)-hexano	6,5	2,2,5,5-tetra(ter- cibutil-peroxi)- hexano	2,4	1'.20"	4,5
Peróxido de dicumilo	6,2	peróxido de dicu- nilo	2,3	2'00"	5,5
Peróxido de tetracloro- dibutilo terciario	6,5	Peróxido de tre- troclore-dibutilo terciario	2,4	2'30"	10
2,5-dimetil-2,5-di(tercibu- tileperoxido)-hexano	5,8	1,5-dimetil-2,5-di (tercibutil-peroxi) hexina-3	1,5	3'20"	11,5

Como puede verse, la adhesión aumenta progresivamente a medida que aumenta el TIV, y solo alcanza valores satisfactorios, superiores a 5-6 kg/cm a 90°C, con valores de TIV superiores a un mínimo de 2 minutos.



315593

E J E M P L O 2.

Mezclas a base de caucho natural, que tienen una formulación dada de los ingredientes de vulcanización, se hacen adherir con el mismo número de mezclas a base de copolímero de etileno-propileno que contienen diversas cantidades de peróxido diferentes.

Las mezclas tienen la composición siguiente:

10.	Caucho natural (hoja ahumada)				
	ML (1+4) a 100°C = 40	160	partes	en	peso
	Sílice anhidra	40	"	"	"
	Oxido de zinc	5	"	"	"
	2,2-metilen-bis(4-metil-6-tercibutilfenol) (como antioxidante)	1	"	"	"
15.	Difenilguanidina	0.5	"	"	"
	Azufre	0,4	"	"	"
	alfa,alfa'-bis(tercibutilperoxi)-diisopropilbeneno	2,1	"	"	"
<hr/>					
20.	Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles)				
	ML (1+4) a 100°C = 60	75	}	100 partes en peso	
	Accite de parafina (véase ejemplo 1)	25			
	Negro de humo HAF	50	"	"	"
	Oxido de zinc	5	"	"	"
25.	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (antioxidante)	0.5	"	"	"



- 16 -

315593

Alquitrán de pino	0,5 partes en peso
Azufre	0,5 " " "
Diversos peróxidos	variable

5. En la Tabla 2 que sigue se exponen los valores de adhesión, en función de TIV entre las mezclas a base de copolímeros, que contienen diversos peróxidos, a igualdad de grupos peróxidos efectivos, y las mezclas a base de caucho natural, con formulación fija de los agentes vulcanizantes.



315593

TABLA 2

Tipo de peróxido	Canti- dades en moles	TIV del co- poli- mero	Adhe- sión en kg/ cm (a 90°C)	TIV del caucho natural	Condiciones de la vulca- nización
2,2- $\sqrt{4}$ ,4-bis(terci- butil-peroxi)-ciclo- hexil- $\sqrt{7}$ -propano	0.013	1'00"	7,5	-	10'-165°C
2,2,5,5-tetra-(terci- butil-peroxi)-hexano	0.013	2'15"	11	2'35"	15'-165°C
peróxido de dicuni- lo	0.013	3'50"	7		30'-165°C
alfa,alfa'-bis-(ter- cibutil-peroxi)-dii- sopropilbenceno	0.0087	4'35"	5		40'-165°C
peróxido de tetraclo- ro-dibutilo terciario	0.013	4'35"	2		50'-165°C
2,5-dinotil-2,5-di- (tercibutil-peroxi)- hexano	0.012	6'00"	3.5		60'-165°C

20 JUL



315593

- Puede observarse que las mejores adhesiones se obtienen con valores de TIV de la mezcla a base de copolímero que coinciden con los de la mezcla a base de caucho natural. Esto puede verse también en la Figura 2, en la cual la línea de trazos
5. indica el TIV de las mezclas a base de caucho natural con formulación constante; la curva obtenida inscribiendo en las ordenadas los valores de adhesión entre las dos mezclas y en la abscisas los valores de TIV de las mezclas de copolímero con formulación variable, alcanza un máximo que corresponde al TIV de
  10. la mezcla a base de caucho natural (2 minutos y 35 segundos).

EJEMPLO 3.

- Unas mezclas a base de caucho natural, que tienen formulación fija de los agentes peroxídicos, se hacen adherir a
15. mezclas a base de copolímeros de etileno-propileno que contienen cantidades variables de peróxido.

Las mezclas presentan la composición siguiente:



315593

---

	Caucho natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40	100 partes en peso
	Sílice anhidra	40 " " "
5.	Oxido de zinc	5 " " "
	2,2-metilén-bis-(4-metil-6-terci- butil-fenol) (antioxidante)	1 " " "
	Difenilguanidina	0.5 " " "
	Azufre	0.4 " " "
10.	alfa,alfa'-bis-(tercibutilperoxi)- -diisopropilbenceno	2.1 " " "

---

	Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 60	75	} 100 partes en peso
15.	Accito de parafina (véase Ejemplo 1)	25	
	Sílice anhidra	40	" " "
	Oxido de zinc	2	" " "
	Oxido malóico	4	" " "
	Glicerol	6	" " "
20.	Azufre	2 g/átomo/mol de po- róxido	
	alfa,alfa'-bis(tercibutil-peroxi)- -diisopropilbenceno		variable

Covulcanización: 40 minutos a 165°C.

La mezcla a base de copolímero, exenta de agentes de vulcanización, se sometió a tratamiento termomecánico en una



315593

mezcladora interna, durante 15 minutos y a 200°C.

- La tabla 3 que sigue expone los valores de adhesión, en función del TIV, entre las mezclas a base de caucho natural y las mezclas a base de copolímero de etileno-propileno que
5. contienen el peróxido en cantidades variables.

TABLA 3

10.

	Peróxido partes en peso	TIV del copo- límico	Adhesión en kg/cm (a 90° C)	TIV del caucho natural
	7.0	2'00"	3.0	
15.	6.0	2'30"	4.2	
	5.0	2'15"	8.0	2'35"
	4.0	2'35"	11.0	
	3.0	2'40"	12.5	
	2.5	3'00"	12.0	
20.	1.5	4'00"	11.0	
	1.0	4'40"	10.0	

- En la Figura 3, donde la línea de trazos indica el TIV
25. de la mezcla a base de caucho natural con formulación constan-

315593

te, puede observarse que la curva obtenida inscribiendo en las ordenadas los valores de adhesión y en las abscisas los valores de TIV del copolímero, alcanza un máximo en la zona de coincidencia del TIV de ambas mezclas.

5.

EJEMPLO 4.

Unas mezclas a base de caucho natural, que tienen formulación fija, se hacen adherir a mezclas a base de copolímero de 10. etileno-propileno que contienen cantidades variables de diversos peróxidos.

Las mezclas tienen la composición siguiente:

---

15.	Caucho natural (hoja ahunada), ML (1+4) a 100°C = 40	100 partes en peso			
	Sílice anhidra	40	"	"	"
	Oxido de zinc	5	"	"	"
	2,2-metil-bis(4-metil-6-tercibutil- -fenol) (antioxidante)	1	"	"	"
	Difenilguanidina	0.5	"	"	"
20.	Azufre	0.4	"	"	"
	alfa, alfa'-bis-(tercibutilperoxi)- -diisopropilbencono	2.1	"	"	"

---

315593



Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 60	75	}	100 partes en peso		
Aceite de parafina (véase Ejemplo 1)	25				
5. Sílice anhidra	40	"	"	"	
Oxido de zinc	2	"	"	"	
Acido maléico	4	"	"	"	
Glicerol	6	"	"	"	
Azufre	0.75	"	"	"	
10. Diversos peróxidos				variable	

---

La mezcla a base de copolímero de etileno-propileno, exenta de agentes de vulcanización, se somete a tratamiento termomecánico durante 15 minutos, a 200°C.

15. La tabla 4 que sigue expone los valores de adhesión en función del TIV entre mezclas a base de caucho natural y mezclas a base de copolímero de etileno-propileno que contienen diversos peróxidos, a igualdad de grupos peroxídicos efectivos.



315593

TABLA 4

Peróxido	Cantida- dos en moles	TIV del copolímer ro	Adhe- sión en kg/ cm (a 90°C)	TIV del caucho natural	Condiciones de la vulca- nización
2,2-bis-4,4-bis- (tercibutil-pero- xi)-ciclohexil- propano	0.018	40"	11.0		10'-165°C
peróxido de di- cumilo	0.018	2'00	11.5		30'-165°C
alfa, alfa'-bis- (tercibutilperoxi)- -diisopropilbenceno	0.012	2'20"	13.0	2'35"	40'-165°C
2,5-dimetil-2,5-di- (tercibutilperoxi)- -hexano	0.0175	3'20"	13.5		60'-165°C
2,5-dimetil-2,5-di- (tercibutil-peroxi)- -hexina-3	0.012	4'00"	10.5		75'-165°C

EJEMPLO 5.

Unas mezclas a base de caucho natural, con formulación fija de los agentes vulcanizantes, se hacen adherir a mezclas a base de copolímero de etileno-propileno que contienen canti-  
5. dados variables de un peróxido orgánico.



315593

Las mezclas tienen la composición siguiente:

---

	Gauche natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40	100 partes en peso
5.	Sílice anhidra	40 " " "
	Oxido de zinc	5 " " "
	2,2-metilen-bis(4-metil-6- -tercibutil-fenol) (antioxidante)	1 " " "
	Difenilguanidina	0.5 " " "
	Azufre	2.5 " " "
10.	N-ciclohexil-2-benzotiazil-sul- fonida	1.2 " " "

---

15.	Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 60	75	} 100 partes en peso
	Aceite de parafina (véase ejem- plo 1)	25	
	Negro de humo HAF	50	" " "
	Oxido de zinc	5	" " "
20.	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (antioxidante)	0.5	" " "
	Alquitrán de pino	0.5	" " "
	Azufre	2 g-átomo/mol de peróxido	
	alfa, alfa'-bis-(tercibutil- -peroxi)-diisopropilbenecno	variable	

---

25. Coviculcanización: 40 minutos a 165°C.



315593

- La tabla 5 que sigue informa del valor de adhesión, en función del TIV, entre mezclas a base de caucho natural, que contienen cantidades fijas de azufre y aceleradores, y mezclas a base de copolímero olefínico, que contienen cantidades variables de un peróxido orgánico.

TABLA 5

10.	Peróxido partes en peso	TIV del copolímero	Adhesión en kg/cm a 90°C	TIV del caucho natural
	7	3'20"	2.5	
	6	3'20"	3.5	
	5	4'00"	8.5	
15.	4	4'00"	10.0	
	3	4'20"	10.5	4'30"
	2.5	4'40"	12.5	
	2	5'20"	8.5	
	1.5	7'20"	6.5	
20.	1	8'00"	2.5	

25. En la Figura 4, que presenta en las ordenadas los valo-

20 JUL



315593

res de adhesión entre los dos elastómeros y en las abscisas el TIV de la mezcla a base de copolímero, mientras la línea de trazos indica el TIV de la mezcla a base de caucho natural con formulación constante, puede observarse que el máximo de 5. adhesión se obtiene cuando coincide el TIV de ambas mezclas.

EJEMPLO 6.

Unas mezclas a base de caucho natural, con formulaciones 10. constante de los agentes vulcanizantes, se hacen adherir a mezclas a base de copolímeros de etileno-propileno que contienen peróxidos, con diferentes tiempos de vulcanización.

Las mezclas tienen la composición siguiente:

15. Caucho natural (hoja ahumada)				
ML (1+4) a 100°C = 40	100	partes	en	peso
Sílice anhidra	40	"	"	"
Oxido de zinc	5	"	"	"
2,2'-metileno-bis(4- <i>n</i> -octil-6- <i>n</i> -terciobutilfenol) (antioxidante)	1	"	"	"
20. Difetilguanidina	0.5	"	"	"
Azufre	2.5	"	"	"
N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfonamida	1.5	"	"	"

---



315593

	Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 60	75	} 100 partes en peso
	Aceite de parafina (véase Ejemplo 1)	25	
5.	Negro de humo HAF	50	" " "
	Oxido de zinc	5	" " "
	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (antioxidante)	0.5	" " "
	Alquitrán de pino	0.5	" " "
	Azufre	0.5	" " "
10.	Diversos peróxidos		variable

15. La tabla 6 que sigue manifiesta los valores de adhesión en función del TIV, entre mezclas a base de caucho natural, con composición constante, y mezclas a base de copolímeros olefínicos que contienen diversos peróxidos, a igualdad de grupos peroxídicos efectivos.



315593

TABLA 6

Tipo de peróxido	Cantidad en moles	TIV del copolímero	Adhesión en kg/cm a 90°C	TIV del caucho natural	Condiciones de la vulcanización
2,2-bis(4,4-bis(tercibutilperoxi)ciclohexil)propano	0.013	1'00"	3.0		10'-165°C
2,2,5,5-tetra(tercibutilperoxi)hexano	0.013	2'00"	7.5	4'30"	15'-165°C
peróxido de dicumilo	0.013	3'50"	10.5		30'-165°C
alfa,alfa'-bis(tercibutilperoxi)diisopropilbenceno	0.0087	4'40"	11.0		40'-165°C
peróxido de tetracloro-dibutilo terciario	0.013	4'40"	10.5		50'-165°C
2,5-dimetil-2,5-di(tercibutilperoxi)hexano	0.012	6'00"	10		60'-165°C

En la Figura 5, de modo análogo a lo que puede observarse en esta tabla, el máximo de la curva obtenida inscribiendo el TIV del copolímero en las abscisas y la adhesión en las ordenadas se logra cuando el TIV de las mezclas de copolímero

315593<sup>20</sup>



y de caucho natural coincide prácticamente; la línea de trazos de esta figura muestra el TIV de la mezcla a base de caucho natural con formulación constante.

5. EJEMPLO 7.

Unas mezclas a base de caucho natural, que contienen cantidades variables de peróxido como agente vulcanizante, se hacen adherir a mezclas a base de copolímero de etileno-propileno con formulación fija de peróxidos.

Las mezclas tienen la composición siguiente:

	Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 60	75	}	100 partes en peso		
15.	Aceite de parafina (véase Ejemplo 1)	25				
	Sílice anhidra	40		"	"	"
	Oxido de zinc	2		"	"	"
	Acido málico	4		"	"	"
	Glicerol	6		"	"	"
20.	Azufre	0.75		"	"	"
	alfa, alfa'-bis(tercibutilperoxi)- -diisopropilbenceno	4		"	"	"



315593

	Caucho natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40	100 partes en peso
	Sílice anhidra	40 " " "
	Oxido de zinc	5 " " "
5.	2,2'-metilen-bis(1-metil-6- -tercibutilfenol) (antioxidante)	1 " " "
	Difenilguanidina	0.5 " " "
	alfa, alfa'-bis-(tercibutilperoxi)- -diisopropilbenceno	cantidades variables

10. Covulcanización: 50 minutos a 165°C.

Antes de añadirle los agentes vulcanizantes, la mezcla a base de copolímero olefínico se somete a tratamiento termomecánico por 15 minutos, a 200°C.

15. La tabla 7 que sigue muestra los valores de adhesión, en función del TIV, entre mezclas a base de copolímero de etileno-propileno, con formulación fija, y mezclas de caucho natural que contienen, como agente vulcanizante, un peróxido en diversas proporciones.



315593

TABLA 7

	Peróxido partes en peso	TIV del caucho natural	Adhesión en kg/cm a 90°C	TIV del copolímero
5.	2.0	1'30"	10.5	
	1.8	1'50"	10.5	
	1.5	1'50"	11.5	
	1.0	2'20"	10.0	2'00"
10.	0.8	2'40"	7.5	
	0.5	3'00"	5.0	
	0.2	3'40"	4.0	

15. Como puede observarse también en la figura 6, que ilustra la curva obtenida inscribiendo en las ordenadas los valores de adhesión y en las abscisas el TIV de las mezclas de caucho natural con formulación variable, y en la cual la línea de trazos indica el TIV de la mezcla de copolímero de etileno-
20. -propileno con formulación constante, se obtiene un máximo para la adhesión entre los copolímeros olefínicos y el caucho natural cuando coinciden los valores de TIV de las mezclas.



315593

EJEMPLO 8:

Unas mezclas a base de caucho natural, que tienen formulación fija de los agentes vulcanizantes (azufre + acelerador),  
5. se hacen adherir a dos mezclas diferentes a base de copolímero de etileno-propileno que contienen cantidades variables de peróxidos orgánicos y presentan valores distintos de viscosidad Mooney.

Las mezclas tienen la composición siguiente:

10.

Caucho natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40	100 partes en peso
Sílice anhidro	40 " " "
Oxido de zinc	5 " " "
2,2-metilen-bis-(4-metil-6-tercibutil- 15. fenol) (antioxidante)	1 " " "
Difenilguanidina	0.5 " " "
Azufre	2.5 " " "
N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfo- namida	1.2 " " "

20.

---

Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 60	100 - partes en peso
Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 32	- 100 " " "
25. Negro de humo HAF	50 50 " " "



315593

Oxido de zinc	5	5	partes en peso		
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroqui- nolina polimerizada (antioxi- dante	0.5	0.5	"	"	"
Alquitrán de pino	0.5	0.5	"	"	"
5. alfa, alfa'-bis(tercibutil- peroxi)-diisopropilbenceno	variable variable				
Azufre	2	2 g-átomo/mol de peróxido			

Covulcanización: 40 minutos a 165°C.

10.

En la tabla 8 que sigue figuran los valores de adhesión, en función del TIV, entre mezclas a base de caucho natural, con formulación fija de los agentes de reticulación transversal, y mezclas a base de copolímero olefínico, con distintas viscosidades Mooney y que contienen cantidades distintas de peróxido.

15.



315593

TABLA 8

	Mezcla a base de copolímero de etileno-propileno, con ML (1+4) a 100°C = 32			Mezcla a base de copolímero de etileno-propileno, con ML (1+4) a 100°C = 60			TIV del caucho natural
	Peróxido partes en peso	TIV	Adhesión en kg/cm a 90°C	Peróxido partes en peso	TIV	Adhesión en kg/cm a 90°C	
5.							
	4.2	2'00"	14.0	4.0	2'05"	13.5	
10.	4.0	2'40"	14.0	3.0	3'00"	13.5	
	3.4	3'00"	12.0	2.5	3'20"	9.3	2'35"
	3.0	3'10"	7.0	2.0	3'30"	3.5	
	2.5	3'20"	4.0	1.5	3'40"	2.8	
	2.0	4'00"	1.8	1.0	5'00"	1.6	
15.	1.5	4'20"	1.5	0.5	6'00"	1.5	

20. En esta tabla, lo mismo que en la Figura 7, en la cual están inscritos en las abscisas los valores TIV de las dos series de mezclas a base de copolímero con formulación y viscosidad variables y en las ordenadas el valor de adhesión entre el caucho natural y el copolímero, en tanto que la línea vertical de trazos "TIV G.N." indica los valores de TIV de la mezcla



315593

- a base de caucho natural con formulación constante, puede observarse que los valores máximos de adhesión se obtienen cuando los valores de TIV de ambas mezclas de copolímeros con ML 60 y con ML 32 coinciden prácticamente con los de la mezcla de caucho natural, mientras que las viscosidades por si solas carecen de influencia en la adhesión.

E J E M P L O 9.

10. Unas mezclas de composición constante, a base de polibutadieno y caucho GRS, tipo 1500, se hacen adherir respectivamente a mezclas de copolímero de etileno-propileno que contienen cantidades variables de agentes vulcanizantes peroxídicos.

Las mezclas tienen la composición siguiente:

15.	Polibutadieno (peso molecular, 100,000 aproximadamente), ML (1+4) a 100° = 24	100 partes en peso
	Sílice anhidra	40 " " "
	Acido esteárico	1 " " "
20.	2,6-di-tercibutil-4-metilfenol (antioxidante)	1 " " "
	Aceite aromático (V.G.C. = 0.996, d <sub>15</sub> = 1.028)	5 " " "
	alfa,alfa'-bis(tercibutil-peroxi)-diisopropilbenceno	3.75 " " "

315593



	Copolímero de butadieno-estireno, tipo 1500, ML (1+4) a 100°C = 45	100 partes en peso
	Sílice anhidro	40 " " "
	Acido esteárico	1.5 " " "
5.	Fenilbetanaftilamina	1.0 " " "
	Aceite nafténico (V.G.C. = 0,885, d <sub>15</sub> = 0.948)	3.0 " " "
	alfa, alfa'-bis(tercibutil-peroxi) diisopropilbencono	3.75 " " "
<hr/>		
10.	Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 60	100 partes en peso
	75	
	Aceite de parafina (véase Ejemplo 1)	25
	Sílice anhidra	40 " " "
15.	Oxido de zinc	2 " " "
	Acido maléico	4 " " "
	Azufre	2 g/átomo/mol de peróxido
	alfa, alfa'-bis(tercibutilperoxi)- -diisopropilbencono	variable

20. 

---

Covulcanización: 40 minutos a 165°C.

Antes de añadirle los agentes vulcanizantes, la mezcla a base de copolímero de etileno-propileno se somete a un tratamiento previo termomecánico en una mezcladora interna, a 200°C, durante 15 minutos.

25. La tabla 9 que sigue muestra los valores de adhesión, en

**315593**

función del TIV, entre mezclas a base de polibutadieno o de caucho GRS con formulación fija y mezclas a base de copolímero de etileno-propileno que contienen cantidades variables de agente de vulcanización peroxídico.



315593

TABLA 9

Peróxido partes en peso	TIV del copolímero de etileno- propileno	Adhesión del copo- límico de etileno- propileno y el poli- butadieno, en kg/cm		TIV del polibu- tadieno	Adhesión del copolímero de etileno-pro- pileno y el caucho GRS, en kg/cm		TIV del caucho GRD
		25°C	90°C		25°C	90°C	
1.5	4'50"	9.0	4.0		6.5	2.5	
2.0	4'20"	12.0	5.5		8.0	3.0	
2.5	3'40"	15.5	8.5		11.0	4.5	2'20"
3.0	3'00"	14.5	8.25	3'00"	14.0	5.0	
3.5	2'40"	8.5	6.5		18.0	8.5	
4.0	2'00"	8.0	5.5		20.0	9.0	
5.0	1'50"	7.5	4.25		20.0	8.0	



315593

EJEMPLO 10.

Una mezcla a base de caucho natural que contiene los agentes vulcanizantes en formulación constante se hace adherir

- 5. a una mezcla a base de terpolímero de etileno/propileno/ciclooctadeceno-1,5, que contiene varios sistemas de vulcanización.

Las mezclas tienen la composición siguiente:

10.	Caucho natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40	100 partes en peso		
	Sílice anhidra	40	"	"
	Oxido de zinc	5	"	"
	2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terci- butilfenol) (antioxidante)	1	"	"
	Difenilguanidina	0.5	"	"
15.	Azufre	0.4	"	"
	alfa,alfa'-bis(tercibutilperoxi)- -diisopropil-benceno	2.1	"	"

		Mezcla A	Mezcla B
20.	Terpolímero de etileno/propileno/ ciclooctadeceno-1,5 (53% en peso de propileno y 3,96% en peso de ciclooctadeceno), ML (1+4) a 100°C = 40	100	100
	Sílice anhidra	40	40
	Acido málico	4	4
	Oxido de zinc	2	2
	Glicerol	6	6
25.	Ponilbotanaftilamina	1	-



315593

	Mezcla A	Mezcla B
Disulfuro de tetrametiltiuramo	1	-
Mercaptobenzotiazol	0.5	-
Azufre	2	0.4
5. alfa, alfa'-bis(tercibutil-peroxi)- -diisopropilbenceno	-	2.1

Covulcanización: 40 minutos a 165°C.

La mezcla a base de terpolímero, exenta de agentes vulcanizantes, se sometió a tratamiento térmico previo en una mezcladora interna durante 15 minutos, a 200°C.

Los valores de adhesión, en función del TIV, entre las mezclas a base de caucho natural y las mezclas a base de terpolímero figuran en la tabla 10.

15.

TABLA 10.

TIV del caucho natural	Adhesión del terpolímero A y el caucho natural, en kg/cm			TIV del terpolímero A	Adhesión del terpolímero B y el caucho natural, en kg/cm			TIV del terpolímero B
	25°C	90°C	150°C		25°C	90°C	150°C	
2'40"	23.0	10.5	6.5	2'50"	24	12	8.5	2'50"



315503

EJEMPLO 11.

Unos neumáticos comerciales se recauchutaron con una capa de rodadura hecho de copolímero de etileno-propileno

5. (50:50, en moles) que tenía una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 60 y extendido con aceite parafínico, en las proporciones de 75% de copolímero por 25% de aceite.

La composición de las diversas mezclas figuras en la tabla 11.

10.

TABLA 11

Composición de las mezclas	A	B	C
15. Caucho natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40	100	-	-
Copolímero de etileno-propileno (55% de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , en moles) ML (1+4) a 100°C = 60	75	-	-
75			
25. Aceite parafínico (véase ejemplo 1)	-	100	100
20. Sílice anhidra	40	40	-
Negro de humo HLF	-	-	50
Oxido de zinc	5	2	5
2,2'-metilen-bis(4-metil-6-tercibutil- -fenol) (antioxidante)	0.5	-	-
Difenilguanidina	0.5	-	-
25. 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (antioxidante)	0	1	1



20 JUN 1962

- 42 -

315503

Composición de las mezclas	A	B	C
Glicerol	-	6	-
ácido maléico	-	4	-
Azufre	0.5	0.6	0.6
5. alfa, alfa'-bis(tercibutil-peroxi)- -diisopropilbenceno (al 40%)	5.25	8.5	8.5

10. El recauchutaje del neumático con una capa de rodadura de copolímero de etileno-propileno y su adhesión a la carcasa de caucho natural vulcanizado se obtuvo efectuando las operaciones siguientes:

- 1) Embadurnamiento de la carcasa, raspada, con un adhesivo constituido por una solución heptánica al 20% de la mezcla a base de caucho natural del tipo A de la tabla 11;
- 2) aplicación a la carcasa de una hoja de mezcla del tipo A, de 1 mm de espesor;
- 3) tratamiento con heptano de la superficie de la hoja de caucho natural aplicada a la carcasa y de una hoja del tipo B a base de copolímero (véase la tabla 11); la mezcla B, antes de la adición de los agentes de vulcanización, se sometió a un tratamiento termomecánico en una



315593

- mezcladora interna por 15 minutos, a 200°C;
- 4) aplicación sobre la hoja de caucho natural de la hoja del tipo B a base de copolímeros, con un espesor de 1 mm sobre la hoja de caucho natural ;
5. 5) aplicación de la capa de rodadura o huella (mezcla C, tabla 11);
- 6) vulcanización de las cubiertas conjuntadas, en un molde apropiado y a la temperatura de 160°C, durante 50 minutos.
10. Estas cubiertas se ensayaron en carretera a 60 km/h con una carga de 600 kg, y los resultados fueron muy satisfactorios.
- En todos los casos se produjo rotura de la carcasa, pero nunca se separó la huella de la carcasa.

15. EJEMPLO 12.

Se fabricaron algunas cubiertas con una carcasa de caucho natural y una huella de copolímero de etileno-propileno (50:50 en moles) con una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 60

20. extendido con un aceite parafínico en las proporciones de 75% de copolímero y 25% de aceite.

La fabricación de las cubiertas se efectuó así:

- 1) Disposición, sobre el tambor de la máquina fabricante,
25. de las capas con la mezcla a base de caucho natural, de

20 JUN



- 44 -

315593

la composición siguiente:

		100 partes en peso			
	Caucho natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40				
5.	Negro de humo SRF	25	"	"	"
	Oxido de zinc	1	"	"	"
	Acido esteárico	1	"	"	"
	Penilbetanaftilamina	1	"	"	"
	Alquitrán de pino	1	"	"	"
10.	Diortotolilguanidina	0.75	"	"	"
	N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfonamida	0.15	"	"	"
	Azufre	2.8	"	"	"

- 2) aplicación de un substrato de 1 mm de espesor de la mezcla A de caucho natural (véase la tabla 11);
15. 3) tratamiento con heptano de la hoja de caucho natural, ya aplicada a la carcasa y de una hoja de la mezcla B a base de copolímero (véase la tabla 11);
- 4) aplicación de la hoja de mezcla B, de 1 mm de espesor;
20. 5) aplicación de la huella de copolímero de etileno-propileno (mezcla C de la tabla 11).

Las cubiertas así conjuntadas se vulcanizaron en un molde apropiado, a la temperatura de 160°C y durante 50 minutos.

25. Estas cubiertas, ensayadas en carretera a 60 km/h con

20 JUL



315593

una carga de 600 kg, no presentaron ninguna separación entre la huella y la carcasa.

5. E J E M P L O 13.

Se prepararon varios pares de mezclas a base de caucho natural y de copolímero de etileno-propileno, que contenían rellenos silíceos de diversos tipos, pero siempre el mismo relleno en cada par. Estos pares se co vulcanizaron empleando los mismos agentes de reticulación transversal.

Las mezclas tenían la composición siguiente:

15.	Caucho natural (hoja ahumada), ML (1+4) a 100°C = 40	100 partes en peso		
	Relleno silíceo	40	"	"
	Oxido de zinc	5	"	"
	2,2'-metilén-bis(4-metil-6- tercibutilfenol) (antioxidante)	1	"	"
	Difenilguanidina	0.5	"	"
20.	Azufre	0.4	"	"
	alfa,alfa'-bis(tercibutilperoxi)- -diisopropilbenceno	2.1	"	"

---



315593

	Copolímero de etileno-propileno (55% de propileno, en moles), ML (1+4) a 100°C = 6C	75	}	100 partes en peso		
	Accite de parafina (véase Ejemplo 1)	25				
5.	Relleno silíceo	(a)	40	"	"	"
	Oxido de zinc		5	"	"	"
	Acido maléico		4	"	"	"
	Glicerol		6	"	"	"
	Azufre	(a)	0.75	"	"	"
10.	alfa, alfa'-bis(tercibutil-peroxi)- -diisopropilbenceno	(a)	4	"	"	"

15. (a) cuando se usa silicato de aluminio, éste se halla en cantidad de 100 partes por 100 partes de copolímero, en vez de 40; y la cantidad de azufre y de peróxido se reduce en este caso a 0.6 y 3,4 partes, respectivamente.

20. Las mezclas a base de copolímero olefínico se someten a un tratamiento térmico a 200°C durante 15 minutos, antes de la introducción de los agentes vulcanizantes.

En la tabla que sigue se exponen los valores de TIV de las dos mezclas al variar el tipo de relleno silíceo, y los coeficientes de adhesión en la zona de coincidencia de los valores de TIV de las dos mezclas, en función de la temperatura.

20 JUL.



- 47 -

3-5593

TABLA

Tipo de relleno	Designación química	TIV del caucho natural	TIV del copolí-noro	Adhesión en kg/cm	
				25°C	90°C
5. CAB-O-SIL SANTOCEL	Sílice anhi-dra	2'10"	2'20"	25.0	12.5
	" "	1'50"	2'00"	35.0	10.5
HISIL 233 ULTRASIL	Sílice hidra-tada	1'50"	2'10"	24.0	12.5
	" "	2'10"	2'30"	25.0	11.0
10. FRANTEEX B	Silicato de aluminio	2'00"	2'00"	20.0	10.0

20



- 48 -

315593

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana núm. 15.965/64, depositada el 22 de Julio de 1.964.

5. 1. Un procedimiento para obtener grandes coeficientes de adhesión entre capas de materiales elastoméricos diferentes, que tienen distintos tiempos de inicio de la vulcanización, y más particularmente entre una capa de caucho diénico, natural o sintético, y una capa de copolímero amorfo y saturado de etileno con una alfa-olefina o un terpolímero de insaturación
10. baja de etileno, una alfa-olefina y un dieno no conjugado, cíclico o acíclico, que contienen sus gomas vulcanizantes y rellenos de refuerzo, por covulcanización de las dos capas, puestas en contacto directo, a temperaturas entre 110°C y 230°C,
15. y preferentemente entre 140°C y 180°C, caracterizado en que la capa de caucho diénico contiene un relleno silíceo y la convulcanización se efectúa con tiempos de inicio de la vulcanización de ambas mezclas en contacto que son prácticamente iguales



315503

entre sí y superiores a un valor mínimo de 2 minutos, asumiendo como tiempo de inicio de la vulcanización el intervalo de tiempo que transcurre desde el primer minuto después de la introducción de la mezcla en el viscosímetro Mooney, mantenido a 150°C, y el momento en que la viscosidad de la mezcla empieza a subir a causa del comienzo de la reticulación transversal.

2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la regulación de los tiempos de inicio de la vulcanización (TIV) se efectúa fijando la composición del sistema vulcanizador de la mezcla de una de las dos capas, que tiene un TIV determinado, por medio de la variación de la composición del sistema vulcanizador de la otra mezcla, cuyo TIV varía en función de su propio sistema vulcanizador, y determinando experimentalmente la composición vulcanizante con la cual el TIV de la segunda mezcla coincide con el TIV de la primera mezcla.

3. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que los agentes vulcanizantes utilizados en el copolímero saturado de etileno-alfaolefina constan de un peróxido orgánico y de un aceptor de radicales libres, y los usados en el terpolímero de insaturación baja y en el caucho diénico natural o sintético constan de azufre y aceleradores o de un peróxido orgánico con azufre o sin él.

4. Un procedimiento como se define en la reivindicación



315503

- 3, caracterizado en que el acceptor de radicales libres es el azufre.
5. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la regulación de los tiempos de inicio de la vulcanización (TIV) se efectúa fijando la composición del sistema vulcanizador de la mezcla de caucho diénico natural o sintético, correspondiente a un TIV determinado, usando en la mezcla de copolímero y terpolímero diversos tipos de
10. peróxidos orgánicos que varían el TIV de esta segunda mezcla y, por último, determinando experimentalmente el peróxido con el cual el TIV de la segunda mezcla coincide con el TIV de la primera mezcla.
15. 6. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la regulación de los tiempos de inicio de la vulcanización (TIV) se efectúa fijando la composición del sistema vulcanizador de la mezcla de caucho natural o sintético, correspondiente a un TIV determinado, utilizando en
20. la mezcla de copolímero o terpolímero diversas concentraciones de un peróxido orgánico dado que causan variación en el TIV de esta segunda mezcla y determinando experimentalmente la concentración de peróxido con la cual el TIV de la segunda mezcla coincide con el TIV de la primera mezcla.
25. 7. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones



nes 1 a 4, caracterizado en que la regulación de los tiempos de inicio de la vulcanización (TIV) se efectúa manteniendo constante la composición del sistema vulcanizador de la mezcla de caucho natural o sintético, correspondiente a un TIV determinado, utilizando en la mezcla de copolímero o terpolímero un copolímero o terpolímero que tenga viscosidad Mooney variable y diversas concentraciones de un peróxido orgánico dado, que causan variación en esta segunda mezcla y determinando experimentalmente la combinación de viscosidad Mooney/concentración de peróxido con la cual el TIV de la segunda mezcla coincide con el TIV de la primera mezcla.

8. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 5, 6 y 7, caracterizado en que el sistema vulcanizador de la mezcla de caucho natural o sintético está constituido por azufre y aceleradores.

9. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 5, 6 y 7, caracterizado en que el sistema vulcanizador de la mezcla de caucho natural o sintético consta de un peróxido orgánico, con azufre o sin él.

10. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la regulación de los tiempos de inicio de la vulcanización (TIV) se realiza manteniendo constante la composición del sistema vulcanizador de la mezcla de copolímero o terpolímero correspondiente a un TIV determi-



315593

nado, usando en la mezcla de caucho diénico diversas concentraciones de un peróxido orgánico dado que causan variaciones en el TIV de esta segunda mezcla y determinando experimentalmente la concentración de peróxido con la cual el TIV de la

5. segunda mezcla coincide con el TIV de la primera mezcla.

11. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la regulación de los tiempos de inicio de la vulcanización (TIV) se efectúa manteniendo constante la composición del sistema vulcanizador de la mezcla de copolímero o terpolímero correspondiente a un TIV determinado,

10. usando en la mezcla de caucho diénico diversas concentraciones de azufre o aceleradores que causan una variación en el TIV de esta segunda mezcla y determinando experimentalmente

15. la concentración de azufre o de acelerador con la cual el TIV de la segunda mezcla coincide con el TIV de la primera mezcla.

12. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el relleno silíceo presenta en la capa de caucho diénico se elige en el grupo que comprende

20. la sílice anhidra, la sílice hidratada, los silicatos de aluminio, de calcio y de magnesio, el caolín, el talco, la arcilla y la bentonita, y se usa en cantidades de 5 a 200 partes en peso, y preferentemente de 20 a 100 partes en peso, por 100 partes de caucho diénico.

25. 13. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones

20 JUN



315593

nos precedentes, caracterizado en que el relleno de refuerzo utilizado en la capa a base de copolímero o terpolímero es negro de humo o un relleno mineral elegido en el grupo que comprende el talco, la sílice, los silicatos, la alúmina, el caolín o

5. la arcilla.

14. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que tanto la mezcla de caucho diénico como la mezcla de copolímero o terpolímero contienen el mismo relleno silíceo en concepto de relleno de refuerzo.

10.

15. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el caucho diénico sintético está constituido por polibutadieno, poliisopreno, copolímero de estireno-butadieno, etc.

15.

16. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el copolímero insaturado y amorfo de etileno y alfa-olefina es preferentemente un copolímero de etileno y propileno o un copolímero de etileno y butadieno-1 con un contenido de etileno entre 20 y 80% en moles y un peso molecular entre 60,000 y 800,000, y preferentemente entre 80,000 y 500,000.

20.

17. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el terpolímero de insatura-

25. ción baja está formado a base de etileno, propileno o buteno-1

20



- 54 -

315593

5. y un dieno no conjugado, cíclico o acíclico, más particularmente dicitlopentadieno o ciclooctadieno-1,5, y se caracteriza en que contiene 0.05 a 1 enlaces dobles por 100 átomos de carbono y en que posee un contenido de etileno entre 20 y 80% en moles.

18. Un procedimiento para obtener grandes coeficientes de adhesión entre capas de materiales elastoméricos diferentes.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 54 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de dos láminas de dibujos.

Madrid, a 20 JUL 1965

p. a.

JAIME ISERN

R. P.

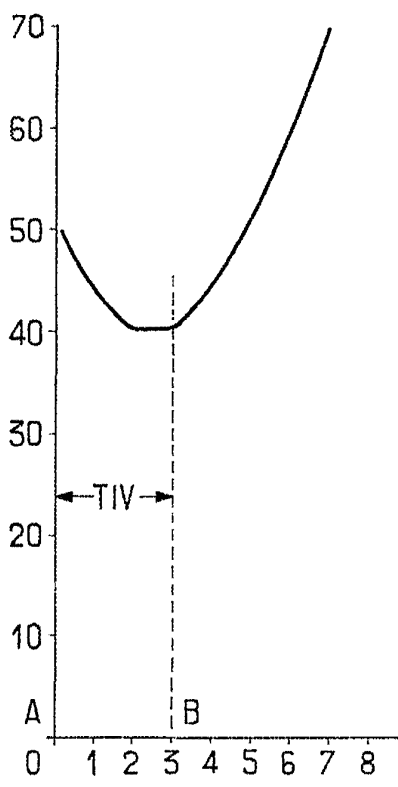


FIG. 1

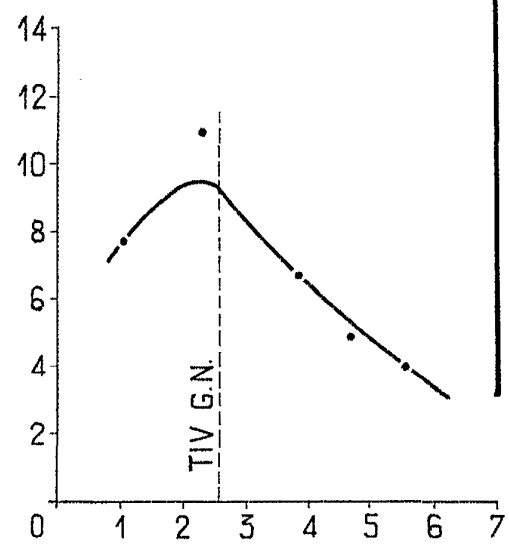


FIG. 2

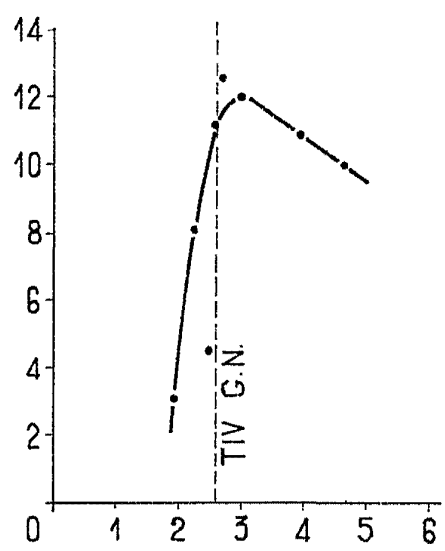


FIG. 3

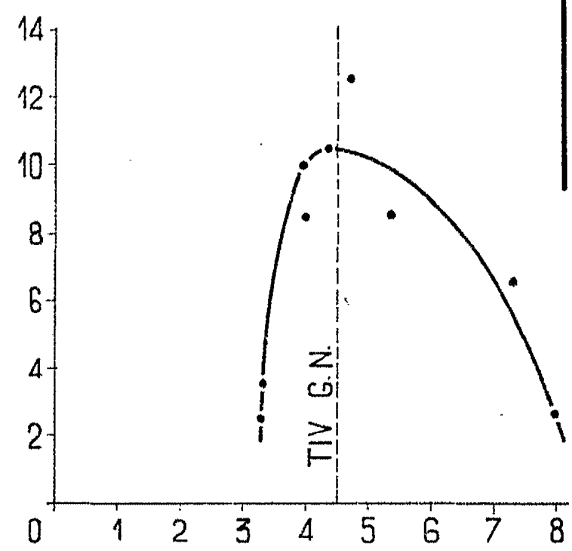


FIG. 4

Madrid, 20 JUL. 1965  
Jaime, 1965  
*[Signature]*



315503

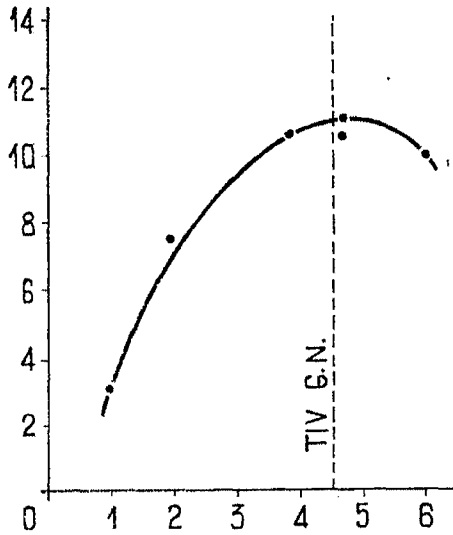


FIG. 5

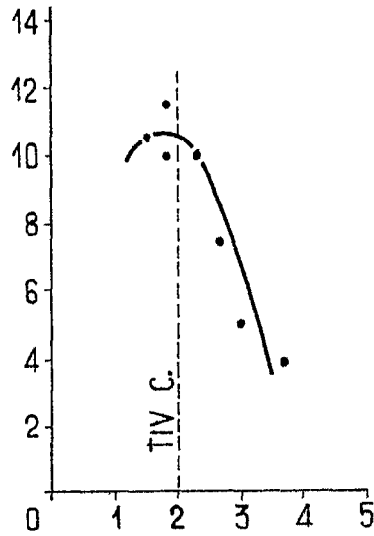


FIG. 6

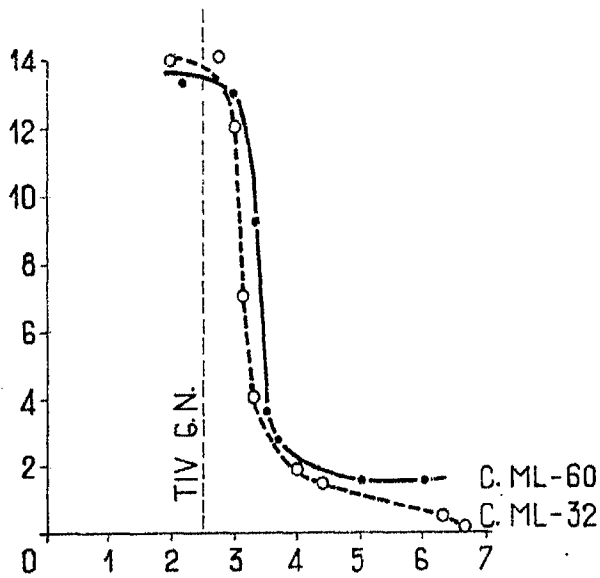


FIG. 7

Madrid, 20 JUN. 1965

Jaime Isern