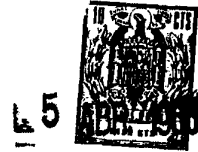


325 155



PATENTE DE INVENCION

Case 3372

325 155

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para conglutinar y enlazar dos cuerpos de caucho terpolímero".

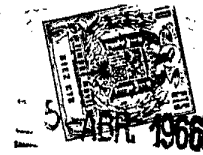
Solicitante: UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en 1230 Avenue of the Americas, New York - 20, New York, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con la conglutinación y unión de cauchos terpolímeros de etileno-propileno-poliéno vulcanizables con azufre, actualmente conocidos por cauchos "EPDM". Consiste en

5. un nuevo cemento conglutinador y enlazante para tales

325155

- 2 -



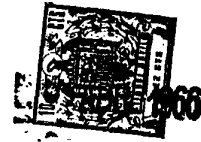
- cauchos, en un nuevo método de conglutinación de mate
riales producidos a partir de tales cauchos y de rea
lización de una excelente unión de tales materiales
antes, durante y después de la vulcanización, para -
5. formar una estructura compuesta que exhiba gran resis
tencia a la separación, y en el resultante compues-
to vulcanizado, que puede presentarla forma o incor-
porarse en cualquier artículo útil de fabricación, -
adaptado para producirse a partir de tales cauchos -
10. terpolímeros o para incorporarlos. Así, el artículo
puede ser un neumático reforzado con tela (enteramen
te nuevo o con banda de rodamiento renovada), una -
cinta transportadora, un artículo de calzado o cual-
quier otro artículo de caucho adaptado para su fabri-
15. cación mediante vulcanización de materiales yuxtapues
tos de cauchos EPDM vulcanizables con azufre.

- Esta invención se basa en el des-
cubrimiento de que los materiales de caucho EPDM vul
cantizables con azufre pueden conglutinarse de manera
20. que presenten una viscosidad acumulable notablemente
buena y que cuerpos o capas de tales materiales ter-
polímeros así conglutinados puedan unirse entre sí -
mediante vulcanización del modo convencional, para -
producir una estructura compuesta que exhiba una no-
25. table adherencia en la interfase, a lo que comúnmen-
te se hace referencia por adherencia curada, median-
te el uso del nuevo cemento conglutinador y unidor -
aquí descrito.

- Es importante destacar que una -
30. buena conglutinación es inútil a menos que vaya acom

325155

- 3 -



- pañada de una buena adherencia curada en el artículo vulcanizado. Así, unas buenas propiedades de conglu
tinación sin una buena adherencia curada son enteramente inadecuadas. En esta invención se consiguen am
5. bos requisitos de manera sencilla con una sola compo
sición de cemento. En los productos curados produci
dos de acuerdo con la invención, la solidez de la ca
pa de unión es comparable a la de los materiales uni
dos conjuntamente por la operación de curado y en mu
chos casos el conjunto resultante muestra un fallo en
10. uno u otro de los materiales cuando la estructura com
puesta es sometida a una fuerza aplicada de manera que
tienda a separar los materiales a lo largo de la línea
de unión.
15. Los materiales de caucho EPDM vul
canizables con azufre y unidos en la práctica de la
invención; pueden producirse con cualquiera de los -
terpolímeros EPDM conocidos en el arte. Estos cau-
chos terpolímeros son terpolímeros de etileno, propi
leno y un polieno no conjugado. El polieno es ordi
nariamente un dieno o un trieno. La fabricación de
estos cauchos terpolímeros es bien conocida de los -
expertos en el arte. Los polienos son ordinariamen-
te hidrocarburos monocíclicos, bicíclicos, tricíclici-
20. cos o acíclicos poliinsaturados. En tales terpolíme-
ros, el polieno no conjugado asciende ordinariamente
al 0,5-15% del peso del terpolímero y la relación en
peso entre etileno y propileno es ordinariamente de
20:80 a 75:25.
25. Ejemplos de cauchos terpolímeros
30. Ejemplos de cauchos terpolímeros

325155

- 4 -



- que pueden emplearse en los materiales que se unen y en nuestro nuevo cemento conglomerador y enlazante se indican en las patentes estadounidenses números - 2.933.480; 3.000.866; 3.063.973; 3.093.620; 3.093.621 y 3.136.739, en la patente británica nº 880.904 y en la patente belga nº 623.698. Los polienos más comúnmente empleados en tales terpolímeros en la actual -
5. práctica comercial son el dicitopentadieno (más precisamente denominado dímero ciclopentadiénico), 1,4-hexadieno, metileno norborneno y 1,5-ciclooctadieno.
- 101 Otros polienos que pueden emplearse incluyen al alocimeno, dímero metil-ciclopentadiénico, etc. Los terpolímeros producidos con dicitopentadieno se ejemplifican en las patentes estadounidenses números -
15. 3.000.866 y 3.136.739 y en la patente británica número 880.904. El uso de 1,4-hexadieno se ejemplifica en la patente estadounidense nº 2.933.480. El uso de metileno norborneno (de hecho 5-metileno-2-norborneno) se ejemplifica en la patente estadounidense número 3.093.621. El uso de 1,5-ciclooctadieno se ejemplifica en la patente belga número 623.698. Ejemplos de tales terpolímeros comerciales son los obtenibles con las marcas comerciales de "Royalene", "Nordel", "Enjay EPT" y "Dutral S70", producidos con dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, metileno norborneno y 1,5-ciclooctadieno, respectivamente, como tercer monómero.
- 20.
- 25.

La adherencia curada es máxima cuando los cauchos EPDM producidos con el mismo tercer monómero se emplean en el cemento, y en los materiales que se unen. Si el caucho EPDM del cemento se hace a

30.

325 155



- partir de un tercer monómero diferente del presente en los materiales que se unen, la viscosidad será - satisfactoria pero la adherencia curada es susceptible de resultar algo reducida. No obstante, emplean
5. do la presente invención es perfectamente factible - fabricar un neumático excelente en el que se unen ma teriales EPDM fabricados con diferentes monómeros - terciarios (polienos); un ejemplo lo constituye un - neumático producido con un armazón formado de tela
10. superficialmente revestida de "Nordel", marca de cau cho EPDM al que se une una banda de rodamiento y unas paredes laterales formadas de "Royalene" adecuadamen te compuesto, que es una marca de caucho EPDM.

- Los materiales de caucho terpolí-
15. meros a unir se componen de la manera convencional - conocida en el arte. A este respecto, son aplicables las manifestaciones que se hacen seguidamente en re lación con la composición del material de caucho ter polímeros incorporado en el cemento.

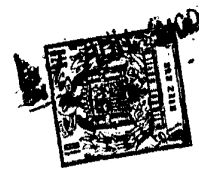
20. El nuevo cemento conglomerador y enlazante comprende (A) un caucho terpolímero sin vul canizar, de etileno-propileno-polieno, vulcanizable con azufre, del tipo anteriormente descrito, (B) in gredientes de composición y vulcanización del caucho
25. terpolímero y (C) una nueva resina descrita en la so licitud copendiente número , depositada - con igual fecha que la presente a nombre de Carlos T. Gonzenbach (que se incorpora expresamente aquí a efec tos de referencia), en un disolvente orgánico volátil
30. para el caucho y la resina. Esta resina es el produc



- to de reacción de (1) fenol o un fenol alquil-sustituido o mezcla de ellos, (2) un terpeno y (3) un polieno cíclico, distinto al reactivo (2) (es decir distinto a un terpeno), cuyo polieno es un hidrocarburo monocíclico o policíclico que tiene por lo menos 2 - enlances dobles no conjugados. La siguiente información relativa al método de preparación de las resinas está tomada de la solicitud de Gonzenbach anteriormente mencionada.
- 5.
10. El reactivo fenólico (reactivo (1)) deberá tener por lo menos una posición orto ó para - abierta y preferiblemente tendrá por lo menos dos de tales posiciones abiertas. El fenol más preferido es el fenol propiamente dicho. Otros fenoles que pueden
15. emplearse incluyen al o-cresol, m-cresol, p-cresol, ácido cresílico que tenga un nivel de ebullición de 185 a 230°C, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, p-dodecilfenol, p-terciario-butilfenol, p-terciario-amilfenol, o-terciario-butyl-fenol, o-secundario-butylfenol, p-etilfenol, o-isopropilfenol, o-cicloexilfenol, p-ciclohexilfenol, p-hexilfenol y p-octadecilfenol. Como reactivo
20. (2), puede emplearse cualquiera de los terpenos tales como alfa-pineno, beta-pipeno, d-limoneno, alfa-terpineol (que reacciona como un hidrocarburo terpénico, aunque es un alcohol), delta-3-careno, etc., mezclas de terpenos, tales como una mezcla de alfa-ineno y beta-pineno.
- 25.
30. Como reactivo (3) pueden emplearse hidrocarburos alifáticos insaturados tales como el dicitlopentadieno, dímero metilciclopentadiénico, vi

325155

- 7 -



5. nilciclohexenos, por ejemplo, 4-vinilciclohexeno y -
3-vinilciclohexeno, bicicloheptadieno, ciclododecatrío-
no, ciclooctadieno, por ejemplo 1,5-ciclooctadieno,
ciclooctatrieno, cicloheptadieno, ciclopentadieno y me-
tilciclopentadieno.

10. La interacción de los 3 reactivos se efectúa generalmente en un disolvente, en presen-
cia de un catalizador Friedel-Crafts. El catalizador Friedel-Crafts puede ser un ácido tal como ácido fluor-
hídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico o bien pue-
de ser un ácido Lewis tal como cloruro de aluminio,
bromuro de aluminio, trifluoruro de boro, trifluoru-
ro eterato de boro, pentacloruro de antimonio, triclo-
ruro de antimonio, cloruro férrico, cloruro telúrico,
15. cloruro berílico, cloruro estannico, tetracloruro de
titanio, cloruro de bismuto, cloruro de cinc y yodu-
ro de aluminio. El catalizador preferido es el tri-
fluoruro de boro.

20. El fenol (reactivo (1)) se emplea preferiblemente en una proporción de 1 a 3 moles por
cada 5 moles de compuesto cíclico (reactivo (3)), -
por ejemplo dicitlopentadieno. Sin embargo, puede -
emplearse tan solo 0,1 mol de fenol por cada 5 moles
de reactivo (3), pudiéndose emplear también más de 3
25. moles del fenol, por ejemplo hasta 5 moles por cada
5 moles de reactivo (3).

30. El terpeno se emplea preferiblemen-
te en una proporción de 1 mol por cada mol de compues-
to cíclico (reactivo (3)). La relación molar entre
terpeno y compuesto cíclico puede variarse sin embar-



325155

go, por ejemplo entre 1:5 y 5:1.

El catalizador Friedel-Crafts puede emplearse en una proporción de 0,1 a 2 moles o más por cada 5 moles de compuesto cíclico (reactivo (3)).

- 5. Generalmente, la reacción de formación de la resina se efectúa en un disolvente, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y naftenos. Disolventes hidrocarburos ilustrativos son el benceno, tolueno, xileno, heptano, hexano, octano, éter de petróleo, ciclohexano, tetrahidronaftaleno (Tetralin), decahidronaftaleno (Decalin), trimetil benceno, cicloheptano, tetrametilbenceno, cumeno, nonano, decano, cimeno, etilbenceno, etc. También pueden emplearse como disolventes los
- 10. hidrocarburos aromáticos clorados, por ejemplo clorobenceno y diclorobenceno. La cantidad de disolvente no es crítica y generalmente es de 0,5 a 8 veces el peso total de los monómeros reactivos. Preferiblemente, el disolvente se emplea en una proporción en
- 15. exceso respecto a los monómeros reactivos, en peso. Los disolventes hidrocarburos son ordinariamente los que hierven entre 40 y 205°C.

- 25. Cuando se emplea xileno como disolvente aromático, a veces toma parte en la reacción con la poliolefina cíclica actuando de terminador de cadena. El tolueno actuará de igual modo, pero en grado menor. El benceno es completamente inerte. Cuando la producción de resina es superior al 100% basado en los reactivos, ello se debe al hecho de que
- 30. el xileno toma parte en la reacción. Esta modifica-

325155

- 9 -



ción xilénica es particularmente pronunciada cuando se emplea bicicloheptadieno como reactivo (3).

5. La temperatura de reacción empleada en la producción de la resina puede variarse ampliamente, por ejemplo entre -10 y $+100^{\circ}\text{C}$. Ordinariamente, es de 10 a 70°C . La temperatura deberá ser tal que el disolvente sea líquido y la mezcla de reacción se mantenga líquida. La temperatura no precisa ser superior al punto de ebullición de la mezcla de reacción.

10.

Los productos resinosos de la presente invención son generalmente sólidos a temperatura ambiente, aunque en algunos casos son líquidos.

15. Los siguientes ejemplos A a F indican los detalles de preparación de las resinas A a F, respectivamente, de los ejemplos de trabajo numerados de la práctica de nuestra invención que se indican seguidamente. Salvo manifestación en contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. Todos los puntos de reblandecimiento se determinaron por el método de anilla y bola. La producción se expresa en porcentajes en peso, basados en los tres monómeros reactivos (1), (2) y (3).

20.

PROCEDIMIENTO GENERAL EMPLEADO EN LOS EJEMPLOS A a F

25. Se cargaron en el recipiente de reacción 8 moles de xileno y 1,25 moles de fenol y se calentaron a $40-45^{\circ}\text{C}$, tras lo cual se burbujeó 0,5 mol de trifluoruro de boro a través de un rociador subsuperficial en la mezcla, mientras se mantenía la temperatura a $40-45^{\circ}\text{C}$.

30. Luego se añadió a gotas la canti



- dad indicada de reactivo (2) mientras se mantenía la temperatura de la mezcla a 40-45°C. Luego se añadió a gotas la cantidad indicada de reactivo (3) mientras se mantenía la temperatura a 40-45°C. Se mantuvo una activa agitación durante toda la reacción. Después de un tiempo total de reacción de 2 horas, se interrumpió aquella añadiendo un exceso de agua a la mezcla de reacción. Esta se calentó entonces a 80-85°C con agitación activa durante 30 minutos. Luego se detuvo la agitación y se separó la capa acuosa. Siguió un segundo lavado con agua. El polimerizado lavado fué luego endurecido con vapor de agua al deseado punto de reblandecimiento.

En la tabla se emplean las siguientes

15. abreviaturas:

α -p	para indicar	alfa-pineno
β -p	" "	beta-pineno
d-l	" "	d-limoneno
DC	" "	diciclohexadieno
BC	" "	bicicloheptadieno

TABLA

<u>Ejemplo</u>	<u>Monómeros (moles)</u>				<u>Porcentaje de producción</u>	<u>Punto de reblandecimiento, °C.</u>
	A (fenol)	B	C	D		
A	1.25	α -p 4	β -p 1	DC 5	87	94
B	1.25	--	β -p 5	DC 5	82	112
C	1.25	α -p 5	---	DC 5	102	líquido
D	1.25	--	d-l 5	DC 5	88	72
E	1.25	--	β -p 5	BC 5	117	93
F	1.25	--	d-l 5	BC 5	109	74

325155



5. Cuando se emplean mezclas de alfa-pineno y beta-pineno como reactivo terpénico, en general cuanto mayor sea la proporción de beta-pineno, - más elevado será el punto de reblandecimiento de la resina formada, siempre que se mantengan constantes las proporciones de fenol y de polieno cíclico.

10. En la preparación del cemento, no sotros ordinariamente formamos primero un material de caucho terpolímero que incorpora al terpolímero y a los ingredientes de composición y vulcanización del mismo. Estos ingredientes son seleccionados de tal manera y se emplean en tales cantidades que efectúen una vulcanización del terpolímero a un vulcanizado -

15. que posea buenas propiedades; la selección de estos ingredientes y la determinación de las cantidades em- pleadas están de acuerdo con principios bien conocidos de los expertos en el arte de componer y vulcanizar cauchos EPDM y por consiguiente una detallada explica- ción de tales principios resultaría aquí superflua.

20. Ordinariamente, el material terpolímero así prepara- do contiene cargas convencionales de rellenos o pigmentos, tales como negro de carbono reforzador, - rellenos o pigmentos blancos tales como sílice, silicato cálcico o lignino, o rellenos o pigmen- tos coloreados. Los materiales contienen con frecuen-

25. cia cantidades convencionales de aceite extensor.

30. En la preparación del cemento, el material de caucho terpolímero compuesto y la resina se dispersan en un adecuado disolvente orgánico volá- til de la manera evidente, en virtud de la cual el -

325155



- terpolímero y la resina se disuelven y los otros materiales del terpolímero se disuelven o dispersan en el disolvente, de acuerdo con sus solubilidades. El caucho terpolímero y la resina se encuentran ordinariamente presentes en el cemento en tales proporciones
5. relativas que den una relación en peso entre resina e hidrocarburo de caucho terpolímero de 0,1:1 a 5:1. El uso del caucho terpolímero y de los ingredientes de composición y vulcanización del mismo en el cemento es un aspecto esencial de nuestra invención; esto
10. se demuestra por el hecho de que el uso de una solución de la resina sólo en el disolvente como lavado para las superficies EPDM a unir resulta completamente ineficaz en cuanto a proporcionar la necesaria viscosidad.
- 15.

Nuestro nuevo cemento está compuesto ordinariamente de tal manera que contenga de 5 a 20 partes en peso de sólidos totales por cada 100 partes del cemento. Hasta cierto límite, cuanto mayor sea el contenido total de sólidos, mayor será la viscosidad; se impone un límite superior al contenido total de sólidos por el hecho de que la viscosidad y/o la adherencia curada resultan seriamente reducidas si el contenido total de sólidos es demasiado

20. elevado.

25.

El disolvente orgánico volátil empleado como vehículo en el cemento puede ser cualquier líquido que posea el requerido poder de disolver al caucho terpolímero y a la resina y de presentar una adecuada volatilidad. Ejemplos son el ciclohexano,

30.

325155-13 -



la gasolina, el tricloroetileno, tetracloroetileno,
etc.

5. En la práctica de la invención, -
nosotros aplicamos simplemente una delgada capa del
cemento, de cualquier manera adecuada, a una o ambas
superficies del material de caucho terpolímero a unir,
dejamos que se evapore una considerable porción del
disolvente de la superficie o superficies revestidas
y luego unimos entre sí a las dos superficies con -
10. una adecuada presión y sometemos el conjunto a vulca
nización de la manera conocida.

15. En la práctica de la invención, no
nos limitamos a unir dos materiales EPDM sin vulcani
zar. Por el contrario, uno de los materiales a unir
puede estar ya vulcanizado. Así, la invención puede
emplearse para la renovación de bandas de rodamiento
en neumáticos de caucho EPDM, con caucho para banda
de rodamiento (denominado "dorso de camello") produ
cido con caucho EPDM; en este caso, naturalmente, el
20. neumático a recauchutar está ya vulcanizado y el cau
cho de la banda de rodamiento está sin vulcanizar.
El neumático a recauchutar se prepara para esta ope
ración del modo habitual esmerilando la banda de ro
damiento vieja. El cemento se aplica a la superficie
25. vulcanizada o a la superficie sin vulcanizar, o a am
bas, antes de unir las entre sí y de vulcanizar la ca
pa de unión y el material no vulcanizado. De este -
modo se consigue una excelente conglutinación y adhe
rencia curada de la banda de rodamiento al neumático.

30. Además, como resultará evidente pa



- ra los expertos en el arte, no nos limitamos a unir cuerpos separados de materiales de caucho EPDM. En otras palabras, podemos unir porciones de un solo cuerpo de tal caucho. Esto sería aplicable, por ejemplo, en la fabricación de un artículo sin fin, a partir de tal material terpolímero interponiendo el cemento entre los extremos de una sección de tal material, uniendo entre sí los extremos y vulcanizando.
- 5.
10. Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de la invención con el empleo de las 6 resinas A a F anteriormente descritas. En estos ejemplos, todas las partes son en peso.
15. Los valores indicados sobre viscosidades se determinaron con un instrumento viscosímetro que utiliza un sistema de 2 brazos articulados y que permitía el contacto y separación de dos muestras sin curar (tiras de un tamaño de 6,35 por 38,10 milímetros, cortadas de una lámina cilindrada de material de 3,74 milímetros de grosor) de material de caucho EPDM cementado, bajo fuerzas constantes y conocidas. Se emplearon pesos para proporcionar las constantes fuerzas de contacto y separación a los brazos de palanca a través de un sistema de poleas.
- 20.
25. Las piezas de muestra se colocaron en soportes situados en los extremos libres de los brazos articulados, de tal manera que proporcionases un área constante de contacto, consiguiéndose esto mediante la colocación de las muestras mantenidas que controlaba efectivamente el tiempo de contacto y registraba el tiempo -
- 30.

325155

- 15 -



requerido para la separación bajo una carga determinada.

5. De un día a otro aparece cierta -
variación en los valores de viscosidad de una muestra;
sin embargo, la magnitud de la diferencia relativa -
entre 2 cementos diferentes permanece constante. El
uso de un control adecuado hace del instrumento una
medida segura de viscosidad. En los ejemplos siguien
tes los valores de viscosidad se expresan como visco
10. sidad relativa referida al valor de 100 para los ma
teriales de Royalene (tal como se define en cada ejem
plo) conglutinados con un cemento que contiene partes
iguales del material Royalene y la resina, con un con
tenido total en sólidos del 13,3% en ciclohexano.
15. El ensayo de adherencia dinámica
se efectuó en el aparato descrito por F. H. D. Akker
man en el Journal of Applied Polymer Science, Vol. 7,
página 1425 (1963), sin el equipo fotográfico. La -
máquina ejerce una fuerza de tracción recta rápida
20. mente repetida sobre una muestra de caucho fijada en
las mordazas. Para preparar la muestra, se cortan -
de una lámina cilindrada 2 planchas del material de
caucho vulcanizable a adherir entre sí, que miden -
aproximadamente 101,6 x 101,6 milímetros de área y -
25. de 2,54 a 5,08 milímetros de grosor, superponiéndose
una a la otra, insertándose una lámina de película -
plástica, tal como de poliéster Mylar, entre las mis
mas, aproximadamente en la mitad de su área. Las ca
ras en contacto directo de las piezas de caucho son
30. primeramente revestidas con una composición adhesi-



- va, cuando se desea. Luego se depositan piezas de te
la contra las caras exteriores superior e inferior de
las planchas. El compuesto se coloca en un molde pla
ca y se vulcaniza bajo calor y presión. El compues
to vulcanizado se corta luego en tiras de 254 x 101,6
milímetros en una dirección tal que la mitad de cada
tira contenga a la lámina de separación de plástico.
Los extremos de la tira pueden apartarse luego entre
sí, de manera que la muestra presente dos ramales uni
dos a un cuerpo unitario de caucho, de la mitad de la
longitud de la muestra, en el que se han unido soli
dariamente los dos materiales de caucho. Los ramales
de la muestra se fijan en las dos mordazas de susten
tación de la muestra de la máquina, a una distancia
constante y predeterminada respecto a la línea divi
soria entre los dos ramales de la muestra. La mues
tra fijada se precalienta luego durante 15 minutos a
la temperatura del ensayo. El soporte de la muestra
se monta luego en el horno de la máquina mantenido a
la temperatura deseada, se aplican pesos de inercia
equilibrados y se inicia la oscilación realizada por
leva, como describe Akkerman. Se monta un calibrador
de espesores del tipo de dial sobre la máquina, de -
tal manera que permita una directa medición de los -
cambios en la distancia entre las mordazas superior
e inferior de la muestra. El cambio de posición de
la mordaza inferior proporciona una medida de la re
sistencia de los materiales de caucho que se adhieren
a una tracción separadora. Los datos se indican aquí
en términos de la separación de las mordazas, expresa
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



da en milímetros por minuto, a una temperatura de -
120°C.

EJEMPLO 1

- Se agitaron durante toda la noche
5. con 60 partes de resina A preparada con fenol, alfa-pineno, beta-pineno y dicitlopentadieno, en 780 partes de ciclohexano, 60 partes de materiales de caucho EPDM que presentaban las siguientes formulaciones:
- Luego se dispersaron las mezclas
10. en el disolvente mediante rápido mezclado, con un homogeneizador. Los productos eran líquidos negros y suaves, de una viscosidad fácilmente vertible.
- Los cementos conglomeradores se
15. pintaron sobre materiales EPDM sin vulcanizar que tenían las composiciones que se acaban de indicar. Después de un secado de 2 horas, se midió la viscosidad en el viscosímetro como anteriormente se describe. Se produjeron y ensayaron como anteriormente se describe, zapatas de adherencia curada. Los datos obtenidos se indican seguidamente.
- 20.

	<u>Material de Royalene*</u>	<u>Material de Nordel**</u>
Caucho	100	100
Negro de carbono SAF	80	80
Circosol, aceite extensor hidrocarburo 2XH	50	50
Oxido de cinc	5	5
Acido esteárico	1	1
MBT (mercaptobenzotiazol)	0,5	0,5
Monosulfuro de tetrametiltiuramio (Monex)	1,5	1,5
Azufre	1,0	1,5
Mooney compuesto (ML-4 a 100°C)	85	71



5. *(Marca comercial registrada). El particular "Royalene" empleado en este ejemplo fué un caucho EPDM producido con dicitlopentadieno como tercer monómero y tenía una viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) de 125, un número de yodo de 13 y una relación en peso entre etileno y propileno de 67:33.

10. **(Marca comercial registrada). El particular "Nordel" empleado en este ejemplo fué un caucho EPDM producido con 1,4-hexadieno como tercer monómero y tenía una viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) de 74, un número de yodo de 13 y una relación entre etileno y propileno de 57:43.

	<u>Formulación de cemento</u>	
	<u>7 A</u>	<u>B</u>
Material de caucho Royalene*	60	-
Material de caucho Nordel 1070**	-	60
Resina A	60	60
Ciclohexano	780	780
Viscosidad relativa (bajo una carga de 600 g)		
sobre material de Royalene	100	24
sobre material de Nordel	197	75
Ritmo de separación (milímetros/minuto)		
sobre material de Royalene	0,35	0,66
sobre material de Nordel	5,08	0,25

15. Se verá que cuando se emplea el mismo caucho EPDM en el cemento y en los dos materiales a unir, se obtienen unas excelentes viscosidad y adherencia curada, pero cuando el EPDM de cemento difiere del presente en los materiales a unir, se reduce la adherencia curada.

325155



EJEMPLO 2

En los siguientes datos se ilustran las ventajas del cemento descrito en el ejemplo 1A (cemento E en este ejemplo) respecto a los conglomerados del arte anterior.

	<u>Formulación de cemento</u>				
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Material de Royalene (igual que en el ejemplo 1A)	10	10	10	10	10
Resina (10 partes)	Union Carbide CRR-0707	UC CRR-0709	UC CRR-0909	Amberol ST137X	Resina A anterior
Ciclohexano	136	136	136	136	136

	<u>Valores del viscosímetro</u>				
Viscosidad relativa (bajo carga de 600 g) sobre material Royalene del ejemplo 1	0	42	0	0	100

Aunque el cemento B producido con resina CRR-0709 produjo una viscosidad medible, el ritmo de separación era infinito, indicando una adherencia curada nula.

10. Las resinas CRR-0707, CRR-0709 y CRR-0909 son resinas a base de alquilfenol-formaldehído recomendadas para conglutinar caucho EPDM en "Rubber Age", febrero de 1.963, páginas 745-748 y en "Rubber World", marzo de 1964, página 101. El Amberol ST137X es una resina de alquilfenol-formaldehído recomendada para conglutinar el EPDM en "Rubber World", marzo de 1963, páginas 52 a 59.

325155

- 20 -

EJEMPLO 3

Los siguientes datos muestran el efecto sobre la viscosidad de la variación del total de sólidos y de la relación entre resina y caucho en

5. el cemento.

	<u>Composición de cemento</u>							
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
Material Royalene (como en el ejemplo 1A)	6	4	2	6	8	2	6	10
Resina B anterior	6	4	2	4	4	4	8	10
Ciclohexano	78	78	78	78	78	78	78	78

	<u>Valores del viscosímetro</u>							
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
Viscosidad relativa - (carga de 600 g) sobre material Royalene del ejemplo 1.	100	28	0	21	15	46	86	0

Aunque los valores sobre viscosidad relativa de los cementos C y H indicados en los datos son numéricamente nulos, se comprenderá que es estos datos se obtuvieron usando una particular carga separadora y bajo las particulares condiciones de temperatura y humedad dominantes en el momento. Bajo una carga inferior, se obtendrían valores positivos para la viscosidad relativa. Los cementos A, B, C y H muestran que para partes iguales de resina y caucho, existe un nivel óptimo del total de sólidos para la obtención de una máxima viscosidad. Los cementos B, D, E y F muestran que para un nivel constante de resina, la disminución de la relación entre resina y

10.

15.

325155



caucho disminuye la viscosidad. Los cementos A, D y G muestran que para un determinado nivel de material de caucho, existe un nivel óptimo de resina para producir una viscosidad óptima. Este ejemplo muestra -

5. que el contenido total de sólidos y la relación entre resina y caucho pueden variarse para ajustar la viscosidad a un nivel deseado.

EJEMPLO 4

Las resinas conglutinadoras empleadas en nuestra invención no son eficaces en un sistema SBR. Cuando tal resina se añade a un cemento SBR y el resultante cemento se emplea para conglutinar un material SBR, no se produce prácticamente ninguna viscosidad, como se demuestra por el valor de viscosidad de l para la formulación A de este ejemplo.

10.

15.

El material SBR unido por el cemento del ejemplo 4A, y empleado en el mismo, era un material convencional SBR-cis-BR para banda de rodamiento, que incorporaba 103 partes de SBR 1712 (que contiene 75 partes de polímero y 28 partes de aceite) y 25 partes de cis-BR, 70 partes de negro de carbono y 9,5 partes de aceite adicional. El particular Royalene empleado en el material unido por el cemento del ejemplo 4B y empleado en el mismo, tenía una viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) de 122, un número de yodo de 11 y una relación entre etileno y propileno de -

20.

25.

61:39. El material Royalene del ejemplo 4B se compuso exactamente como se muestra para el material Royalene en el ejemplo 1.

30.

325155 - 5 ABR 1954 - 22 -

5 ABR 1954



Composición de cemento

	<u>A</u>	<u>B</u>
Resina A anterior	6	6
Material Royalene	-	6
Material SBR	6	-
Ciclohexano	78	78

Valores del viscosímetro

Viscosidad relativa (carga de 400 g)		
Sobre material SBR	1	-
Sobre material Royalene	-	100

EJEMPLO 5

Se formularon como sigue cementos que contenían resinas producidas con fenol, diferentes terpenos y dicitlopentadieno:

Formulación de cemento

	<u>Partes</u>
Resina	6
Material Royalene (igual que en el ejemplo 1)	6
Ciclohexano	78

5. Los cementos fueron ensayados sobre el material Royalene del ejemplo 1, con los siguientes resultados:

	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	<u>5D</u>
Resina	Resina A anterior	Resina C anterior	Resina D anterior	Resina B anterior
Terpeno	Alfa-pinenos y beta-pinenos	Alfa-pineho	d-limoneno	beta-pineno

325155



Valores del viscosímetro

Viscosidad relativa (car-
ga de 600 g) sobre material
Royalene del ejemplo 1.

100 18 49 57

EJEMPLO 6

Se formularon los siguientes ce-
mentos:

Formulación de cemento

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Material Royalene	6	6	6	6
Resina (6 partes)	Resina B an- terior.	Resina E an- terior.	Resina A an- terior	Resina F an- terior
Ciclohexano	78	78	78	78

Valores del viscosímetro

Viscosidad relativa	59	74	100	52
---------------------	----	----	-----	----

El material Royalene empleado en
el cemento y unido con el mismo se compuso como si-
gue:

	<u>Partes</u>
Caucho Royalene, (viscosidad Moo- ney (ML-4 a 100°C) de 95, numero de yodo 12 y relación etileno-pro- pilenó de 65:35).	100
Negro de carbono SAF	80
Aceite RPO-5150	50
Oxido de cinc	5
Acido estearico	1
MBT	0.75
Monex	1.5
Azufre	1.25

En las adjuntas reivindicaciones,
como resultará evidente por esta descripción, cuando
se hace referencia a 2 cuerpos de material EPDM uni-
dos entre sí, incluimos la unión de 2 superficies de
un solo cuerpo de tal material.

325155

- 24 -

EJEMPLO 7

Las resinas conglomeradoras empleadas en nuestra invención pueden usarse en cementos en los que una porción del caucho EPDM se sustituye por un caucho de baja insaturación y vulcanizable con azufre, compatible con el caucho EPDM, tal como caucho butílico. Estos se ilustra en el siguiente ejemplo.

5.

Se prepararon cementos conglomeradores como sigue:

10.

Se agitaron durante toda la noche con 60 partes de resina A anterior, preparada con fenol, alfa-pineno, beta-pineno y dicitlopentadieno en 780 partes de ciclohexano, 60 partes de materiales de caucho EPDM-butilo 218 y un control sin ningún

15.

caucho butílico, que tenían las siguientes formulaciones:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Caucho Royalene*	100	90	80	70
Caucho Butilo 218**	0	10	20	30
Aceite extensor hidrocarburo Cir-				
cosol 2XH	45	45	45	45
Negro de carbono SAF	80	80	80	80
Oxido de cinc	5.0	5.0	5.0	5.0
Acido esteárico	1.0	1.0	1.0	1.0
MBT (mercaptobenzotiazol)	0.75	0.75	0.75	0.75
Monosulfuro de tetrametiltiuramio				
(Monex)	1.5	1.5	1.5	1.5
Azufre	3.0	3.0	3.0	3.0

* (Marca comercial registrada). El particular "Royalene" usado en los cementos fué un caucho EPDM producido con dicitlopentadieno como tercer monómero y que tenía una viscosidad Mooney (ML-4 a 129,5°C) de 102, un número de yodo de 7,9 y una relación en peso entre etileno y propileno de 66:34.

20.

** El particular "Butilo" empleado en



325155

los cementos B, C y D era un copolímero de isopreno e isobutileno con una viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) de 71, una insaturación en porcentaje molar de 1,5 y un peso específico de 0,92.

5. Luego se dispersaron las mezclas en el disolvente mediante rápido mezclado, con un homogeneizador. Los productos eran líquidos negros y suaves, de una viscosidad fácilmente vertible.

10. Los cementos conglomeradores se pintaron sobre materiales EPDM sin vulcanizar, que tenían la siguiente formulación:

Caucho Royalene*	100.0
Negro de carbono HAF	36.0
Negro de carbono FEF	36.0
Aceite extensorhidrocarburo Circosol 2XH	40.0
Oxido de cinc	5.0
Acido estearico	1.0
MBT (mercaptobenzotiazol)	0.5
Disulfuro de tetrametiltiuramio	1.5
Azufre	2.0
Viscosidad Mooney compuesta (ML-4 a 100°C)	57

15. Después de un secado de 24 horas, se midió la viscosidad en el viscosímetro como se describe anteriormente. Se produjeron y ensayaron como queda descrito zapatas con adherencia curada. Los datos obtenidos se ofrecen también seguidamente.

<u>Caucho del cemento</u>	<u>Composición de cemento</u>			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Royalene	100	90	80	70
Butilo 218	0	10	20	30
Viscosidad relativa (bajo carga de 700 g) sobre material de Royalene.	100	91	60	77
Ritmo de separación (milímetros/minuto)	0,35	-	-	0,40

325155



5. *(Marca comercial registrada). El particular "Royalene" empleado en los materiales fué un caucho EPDM producido con dicitlopentadieno como tercer monómero y tenía una viscosidad Mooney (ML-4 a 100°C) de 85, un número de yodo de 13,0 y una relación entre etileno y propileno de 67:33.

10. Empleando los principios de nuestra invención, podemos unir un material producido con una mezcla de caucho EPDM y un caucho de baja insaturación, vulcanizable con azufre y compatible, tal como caucho butílico, a un material EPDM puro u otro material producido con una mezcla del tipo a que se acaba de hacer referencia.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 5 de abril de 1.965, bajo el número 445.599, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA CONGLUTINAR Y ENLAZAR DOS CUERPOS DE CAUCHO TERPOLIMERO"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30. te:

325155

- 27 -



- 1ª.- Procedimiento para conglutinar y enlazar dos cuerpos de caucho terpolímero de etileno-propileno-poliene vulcanizable con azufre, -
5. - caracterizado porque se unen entre sí, mediante la -
vulcanización de un compuesto de dichos cuerpos, con una delgada capa de unión interpuesta entre ellos, -
siendo dicha capa de unión una mezcla de (A) un caucho terpolímero de etileno-propileno-poliene vulcanizable con azufre, (B) ingredientes de composición y
10. - vulcanización del componente (A), y (C) una resina -
que es el producto de la reacción de (1) un fenol seleccionado entre el grupo consistente en fenol y fenoles alquil-sustituídos que tengan por lo menos una de las posiciones orto y para abierta, (a) un terpeno y (3) un poliene cíclico distinto al reactivo (2),
15. - seleccionado entre el grupo consistente en hidrocarburos monocíclicos y policíclicos que tengan por lo menos 2 enlaces dobles no conjugados.

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación en -
20. - peso entre la citada resina y el mencionado caucho terpolímero en dicha capa de unión varía entre 0,1:1 y 5:1.

- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho fenol es -
25. - el fenol propiamente dicho.

- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado terpeno es una mezcla de alfa-pineno y beta-pineno.

- 5ª.- Procedimiento según la rei-
- 30.

325155



vindicación 1, caracterizado porque dicho polieno cí-
clico es dicitlopentadieno.

5. 6ª.- Procedimiento según la reivin-
dicación 1, caracterizado porque el nivel total de -
sólidos en el cemento utilizado varía entre 5 y 20 -
partes en peso por cada 100 partes de aquél.

10. 7ª.- Procedimiento para congluti-
nar y enlazar dos cuerpos de caucho terpolímero; tal
y como queda sustancialmente descrito en la presente
Memoria.

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

Madrid, 5 ABR. 1966
UNITED STATES RUBBER COMPANY,

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz