



PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un método para hacer adherir una mezcla vulcanizable a base de material elastomérico, al metal" - - - - -

a favor de: PIRELLI, Società per Azioni, de nacionalidad italiana, domiciliada en: Centro Pirelli, Piazza Duca d'Aosta, número 3, MILANO (Italia).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método para hacer adherirse al metal material elastomérico constituido por copolímeros olefínicos amorfos insaturados y a la estructura compuesta así obtenida. En particular tal método, basado en el empleo de sales orgánicas de cobalto en adición a la mezcla elastomérica, se ha manifestado extremadamente eficaz para obtener la adhesión al metal de copolímeros esencialmente lineales, amorfos, de peso molecular elevado, constituidos por etileno, una alfa-olefina y por a lo menos un dieno, teniendo o no dobles uniones conjugadas.

En la producción de artículos de goma, cuales por ejemplo cubiertas macizas o semineumáticas para vehículos, correas de transmisión y cintas transportadoras con elementos metálicos de refuerzo, tubos armados con cordoncillo o hilos metálicos, cubier-



tas neumáticas, y en general en la producción de todos los artículos de goma para los cuales es necesario reforzar la goma con metal, es necesario que entre el metal y la mezcla de goma se consiga una unión lo más sólida posible a fin de que se garanticen la eficacia y la duración útil de los artículos así constituidos.

Es sabido que un método para realizar la adhesión entre metal y goma altamente insaturada, cual la goma natural, el polibutadieno, el poliisopreno, la goma butadieno-estireno, se basa en el empleo de sales orgánicas de cobalto en adición a la mezcla de goma. Tal método se ha no obstante manifestado no muy eficiente al fin de asegurar la adhesión entre metal y goma de bajo contenido de insaturaciones, cual, por ejemplo, la goma butilo.

La Solicitante ha encontrado que, contrariamente a cuanto se podía preveer, el sistema de unión basado en el empleo de una sal orgánica de cobalto se manifiesta extremadamente eficaz por cuanto se refiere a la realización de la adhesión entre metal y elastómeros débilmente insaturados cuales son los copolímeros olefínicos amorfos constituidos por etileno, por alfa-olefina y por a lo menos un dieno, cuando tal sal orgánica de cobalto está presente en la composición elastomérica en cantidad determinada. Se ha notado efectivamente que, mientras el empleo de una sal orgánica de cobalto, ya sea en las proporciones modestas empleadas generalmente para hacer adherir las gomas altamente insaturadas al metal, ya sea en cantidad más elevada no alcanza a tener uniones satisfactorias para la goma débilmente insaturada, cual la goma butilo, cantidad relativamente elevada del mismo compuesto tolera a su vez un limpiísimo mejoramiento de la



fuerza de la adhesión que se desarrolla durante la vulcanización entre el copolímero olefínico amorfo insaturado de la nueva clase antes indicada y metal.

5 Se ha encontrado además que al final de la realización de una buena adhesión entre tal tipo de elastómero y el metal, el agente vulcanizante constituido por azufre ejerce una limpia influencia, si es empleado dentro un determinado intervalo.

10 Forma por consiguiente el fin de la presente invención un método para hacer adherir al metal una mezcla vulcanizable cuyo material elastomérico de base está constituido por un copolímero olefínico amorfo de bajo contenido de insaturaciones, derivante de la copolimerización de etileno con una alfa-olefina y con a lo menos un dieno, teniendo o no dobles uniones conjugadas. Tal método comprende las fases de adicionar a la mezcla
15 vulcanizable una sal de cobalto de ácido orgánico carboxílico, en cantidad comprendida entre 5 y el 20% en peso respecto al material elastomérico, conteniendo dicha mezcla como agente vulcanizante azufre en cantidad comprendida entre 3,5 y 7 partes en peso; poner tal mezcla en contacto con el metal, estando
20 constituido dicho metal por cinc a lo menos en la superficie para unirse a la mezcla, y de someter el complejo así obtenido a la vulcanización.

25 Un ulterior fin de la presente invención es constituir una estructura compuesta, que comprende una base metálica constituida por cinc a lo menos sobre la superficie de adhesión, y una mezcla elastomérica vulcanizada cuyo material elastomérico de base está constituido por un copolímero olefínico amorfo de bajo contenido de insaturaciones, dicha mezcla conteniendo una sal de cobalto de ácido orgánico carboxílico y azufre en la canti-



dad antes definida.

Los copolímeros olefínicos-amorfos, de bajo contenido de insaturaciones, aquí indicados como material elastomérico, son productos derivados de la copolimerización de etileno con una alfa-olefina y con a lo menos un dieno, teniendo o no dobles uniones conjugadas, según uno cualquiera de los métodos generalmente conocidos por los técnicos del ramo. Generalmente, la alfa-olefina está constituida por propileno. El tercer tipo de monómero puede ser elegido entre los siguientes compuestos: butadieno, isopreno, 2,3 dimetilbutadieno, en la clase de los dienos teniendo dobles uniones conjugadas; como también, por ejemplo, el 1,4-pentadieno, el 2-metil-1,4-pentadieno, el 1,5-hexadieno, el 2 metil-1,5-hexadieno, el 1,4-hexadieno, el 1,4-heptadieno, el 1,5-heptadieno, el 1,5-octadieno, el dicitclopentadieno, el 2-metilen-2,5-norborneno, el 4,7,8, 9-tetrahidrometil-indeno, elegidos de la clase de los dienos que tienen dobles uniones no conjugadas.

Tales copolímeros olefínicos pueden ser empleados también dilatados al aceite, resultando igualmente eficaz el método de la presente invención aplicado a tales copolímeros para realizar una buena adhesión al metal.

El material elastomérico viene adicionado de los normales ingredientes, cargas y aditivos, acelerantes, plastificantes, antioxidantes, en cantidades convencionales, como está previsto para la formación de una mezcla vulcanizable a base de un copolímero olefínico amorfo insaturado de la clase antes definida. Según la presente invención, en la mezcla elastomérica viene operada la inclusión de la sal de cobalto de ácido orgánico carboxílico; tal inclusión viene efectuada según los normales procedimientos, indiferentemente antes o después de la adición de los otros ingredientes. La



sal de cobalto de ácido orgánico carboxílico es elegida entre el linoleato, el estearato, el oleato, el naftenato, siendo este último el compuesto de preferencia empleado.

5 Los resultados de las pruebas de adhesión, conducidas con el intento de establecer los valores límites de la sal orgánica de cobalto adicionada, tiene por lo tanto la conclusión que es necesario a lo menos el 5% en peso de tal compuesto, respecto al contenido elastomérico de la mezcla, para garantizar que entre el copolímero olefínico amorfo insaturado y el metal haya una adecuada adhesión que permita aplicaciones prácticas de la estructura compuesta así constituida. Se ha encontrado además que para adiciones de sales orgánicas de cobalto superiores al 20% surgen dificultades de carácter técnico, sin que por otra parte se verifiquen sensibles mejoras en la fuerza de adhesión. De preferencia, 10 la mezcla elastomérica contiene sal orgánica de cobalto en cantidad comprendida del 10 al 15% en peso respecto al contenido elastomérico.

La mezcla elastomérica a base de copolímero olefínico amorfo insaturado incluye ordinariamente azufre como agente vulcanizante. Se ha aseverado que la cantidad de azufre adicionada a la mezcla tiene también una limpia influencia sobre la eficacia de la adhesión entre el elastómero y el metal. En particular, cantidades comprendidas entre 3,5 y 7 partes en peso de azufre se han manifestado ventajosas al fin del mejoramiento de las características de adhesión. 15 20 25

El metal, o a lo menos la superficie metálica sobre la cual tal mezcla elastomérica viene vulcanizada, están constituidos por cinc. El metal obviamente puede ser también acero, hierro, aluminio, con tal que sea revestido de cinc sobre la superficie destinada

a adherirse al elastómero.

La mezcla elastomérica a base de copolímero olefínico amorfo insaturado, y conteniendo la sal orgánica de cobalto y azufre en las proporciones antes definidas, viene aplicada directamente sobre la superficie de cinc, sin que se haga necesario un oportuno tratamiento de la superficie misma. El complejo constituido por la mezcla elastomérica y metal viene luego sometida a la vulcanización.

Las mejoras de las características de adhesión entre el elastómero olefínico y el metal, realizables empleando el método que forma el objeto de la presente invención, serán seguidamente más claramente ilustradas por medio de algunos ejemplos que tienen carácter puramente ilustrativo y no limitativo.

Ejemplo 1a

Se ha efectuado la preparación de una mezcla vulcanizable a base de terpolímero olefínico amorfo insaturado.

En particular se ha empleado el terpolímero constituido por etileno-propileno-ciclotadieno de la Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, puesto al comercio con el nombre "Dutral S".

En la tabla 1 se aporta la receta de la mezcla, cuyas partes se entienden expresadas en peso.

Tabla 1

	Mezcla A 1.
Terpolímero	100
Mercaptobenzotiazol	0,5
25 Disulfuro de tetrametilthiramilo	1,5
Oxido de cinc	5
Negro de humo HAF	60
Acido esteárico	1



Azufre 3,5

Se han efectuado además la preparación de otras cuatro mezclas a base de dicho terpolímero, conteniendo, además de los ingredientes antes definidos y en la cantidad antes indicada, respectivamente 5, 10, 15 y 20 partes de naftenato de cobalto.

Dichas mezclas vendrán a continuación mencionadas respectivamente como Mezcla A₂, A₃, A₄ y A₅. Con cada una de dichas mezclas se han preparado unos areómetros que tienen 1 cm. de diámetro y 2 cm. de altura, en cuyo eje ha sido colocado un cordoncillo para neumáticos en acero cincado, constituido como normalmente, por 7 filásticas de tres hilos, cada uno de dichos hilos teniendo un diámetro de 0,20 cm.

Los areómetros así constituidos han sido sometidos a un tratamiento de vulcanización a una temperatura de 160°C. por un periodo de 120 minutos.

Con tales areómetros se ha procedido luego a las pruebas de fuerza de tracción de deshilamiento.

Los resultados obtenidos, expresados en Kg/2 cm. han sido los siguientes:

		Mezcla				
		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
20	Kg/2 cm.	6,6	35	46	50	57

Resulta evidente por consiguiente que adiciones progresivamente crecientes de naftenato de cobalto influyen limpiamente la fuerza de adhesión entre el elastómero olefínico y el metal.

Ejemplo 2º

Se han repetido las pruebas descritas en el ejemplo precedente en estructuras compuestas constituidas por metal cincado y por mezclas vulcanizadas, en las cuales dichas mezclas eran a base de etile-



leno propileno-dieno dilatado al aceite. Se ha empleado el mismo terpolímero indicado en el ejemplo 1º, el producto estaba constituido por 75 partes de etileno-propileno-ciclotadieno y por 25 partes de aceite.

5 Las mezclas vulcanizables a base de dicho terpolímero dilatado al aceite conteniendo ingredientes indicados en la receta del ejemplo 1º en las mismas proporciones. En particular, en correspondencia de las mezclas vulcanizables indicadas en el ejemplo precedente, han sido realizadas las mezclas B₁, B₂, B₃, B₄ y B₅ 10 de las cuales la primera no contenía naftenato de cobalto, mientras las otras contenían respectivamente 5, 10, 15 y 20 partes sobre 100 partes de terpolímero dilatado al aceite.

Con estas mezclas han sido constituidos los areómetros según la modalidad antes descrita; en tales areómetros, después del 15 tratamiento de vulcanización a 160°C y por un periodo de tiempo de 120 minutos, se han efectuado las pruebas de deshilamiento.

Los resultados obtenidos han sido, respectivamente:

	Mezcla				
	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Kg/2 cm.	3,6	8,3	49	48	43

20 Resulta por consiguiente evidente que también con mezclas a base del terpolímero olefínico dilatado al aceite se obtiene una limpia mejora de la eficacia de la unión de este con el metal, por medio de la adición de naftenato de cobalto.

Al fin de evidenciar más tal mejora, los resultados de las 25 pruebas de deshilamiento, obtenidos de las mezclas descritas tanto en el ejemplo 1º como en el presente ejemplo, han sido aportadas al diagrama de la figura 1, en el cual en las ordenadas se han indicado las cargas de deshilamiento obtenidas, expresadas en



Kg/2cm. mientras que en las abscisas están indicados los porcentajes de naftenato de cobalto presente en los dos tipos de mezclas elastoméricas a base respectivamente de terpolímero no dilatado y terpolímero dilatado al aceite.

5 Los dos tipos de mezclas están indicadas, en correspondencia de las denominaciones ya asignadas, como A y B.

Como se puede notar por el exámen de las curvas resultantes la presencia de naftenato de cobalto, en dosis oportunas, es decisiva al fin de la obtención de una buena unión entre el elastómero olefínico y el metal.

10 Por cuanto se refiere a las composiciones vulcanizables a base del terpolímero olefínico dilatado al aceite se puede notar además que la unión más eficaz sucede en correspondencia de un porcentaje de 10 partes de naftenato de cobalto, mientras cantidades superiores toleran un ligero decaimiento de tal fuerza.

Ejemplo 3º

El presente ejemplo ilustra las mejoras de la unión entre terpolímero olefínico amorfo insaturado y metal cincado obtenidas por medio del empleo de naftenato de cobalto y de cantidad determinante de azufre.

A tal fin se ha constituido una mezcla vulcanizable C₁ a base del terpolímero etileno-propileno-ciclottadieno.

En la tabla 2 se aporta la receta de la mezcla cuyas partes se extienden expresadas en peso.

<u>Tabla 2</u>	Mezcla C ₁
Terpolímero	100
Mercaptobenzotiazolo	0,5
Disulfuro de tetrametiltiuramilo	1,5



Oxido de cinc	5
Negro de humo HAF	60
Acido esteárico	1
Azufre	1,75

5 Se han efectuado luego otras dos mezclas a base del mismo terpolímero, según la receta antes indicada, pero conteniendo azufre en cantidad respectivamente de 3,5 y 7 partes sobre 100 partes del elastómero. Tales mezclas han sido denominadas C₂ y C₃.

10 Se han constituido además mezclas análogas pero conteniendo además de los ingredientes antes definidos y en las cantidades antes indicadas, naftenato de cobalto en proporción de 10 partes sobre 100 partes del terpolímero de base. Dichas mezclas denominadas de acuerdo con las denominaciones ya asignadas C₁'
15 C₂' y C₃', contienen respectivamente 1,75, 3,5 y 7 partes de azufre.

Con tales mezclas han sido realizados areómetros para las pruebas de unión a deshilamiento con los cordoncillos de acero cincado según la modalidad descrita en el ejemplo 1^a.

20 Los areómetros así constituidos han sido sometidos a un tratamiento de vulcanización a una temperatura de 160°C. por un periodo de tiempo de 120 minutos.

Las pruebas a deshilamiento han dado los resultados siguientes:

		Mezcla					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₁ '	C ₂ '	C ₃ '
25	Kg/2 cm.	4	10	10	29	48	63

Como se puede notar los mejores resultados de adhesión entre terpolímero olefínico y metal se obtienen con mezclas conte-



niendo azufre en cantidad más elevada.

Ejemplo 42

Se han repetido las pruebas descritas en el ejemplo precedente sobre estructuras compuestas constituidas por metal cincado y mezclas vulcanizadas en las cuales tales mezclas eran a base de etileno-propileno-dieno dilatado al aceite.

Se ha empleado el mismo terpolímero indicado en el ejemplo 22, constituido por 75 partes de etileno-propileno-ciclotetradieno y por 25 partes de aceite.

En particular, en correspondencia de las mezclas vulcanizables del ejemplo precedente, han sido realizadas las mezclas D₁, D₂, D₃, D₁', D₂', D₃', según la misma receta precedentemente indicada, que por comodidad aportamos en la Tabla 3.

Tabla 3

		Mezcla					
		D ₁	D ₂	D ₃	D ₁ '	D ₂ '	D ₃ '
15	Terpolímero dilatado al aceite	100	100	100	100	100	100
	Mercantobenzotiazol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Disulfuro de tetrametil-tiuramilo	1	1	1	1	1	1
	Naftenato de cobalto	-	-	-	10	10	10
20	Oxido de cinc	5	5	5	5	5	5
	Negro de humo	60	60	60	60	60	60
	Acido esteárico	1	1	1	1	1	1
	Azufre	1,75	3,5	7	1,75	3,5	7

Con tales mezclas se han constituido los areómetros para las pruebas de deshilamiento con los cordoncillos de acero cincado, según la modalidad ya descrita. Los areómetros han sido sometidos



a un tratamiento de vulcanización a temperatura de 160°C y por un periodo de tiempo de 120 minutos.

Los resultados de las pruebas de deshilamiento han sido los siguientes:

		Mezcla					
		D ₁	D ₂	D ₃	D ₁ '	D ₂ '	D ₃ '
5	Kg/2 cm	4	3,6	4	13	49	52

De tales resultados es evidente que también por cuanto se refiere a la adhesión entre terpolímero olefínico dilatado al aceite y metal, la eficacia de tal adhesión, debida al naftenato de cobalto, es influenciada limpiamente por la cantidad de azu-
10 fre presente en la mezcla.

Al fin de evidenciar más tal mejora, los resultados de las pruebas de unión obtenidas de las diversas mezclas descritas tanto en el presente ejemplo como en el ejemplo precedente, han sido aportadas al diagrama de la figura 2, en el cual en las ordenadas
15 se han indicado las cargas de deshilamiento obtenidas, expresadas en Kg/2cm. mientras en las abscisas están indicados los porcentajes de azufre presente en los tipos de mezcla elastomérica C' y D' a base respectivamente de terpolímero olefínico no dilatado y de terpolímero olefínico dilatado al aceite, ambas de idénticas
20 recetas y conteniendo 10 partes de naftenato de cobalto; y en los dos tipos de mezclas elastoméricas C y D de base respectivamente de terpolímero olefínico no dilatado y de terpolímero olefínico dilatado al aceite, ambas de idénticas recetas, sin adición
25 tenidas que la presencia contemporánea de determinadas cantidades de azufre y de naftenato de cobalto es decisiva para la obtención de tal fuerza de adhesión.



Ejemplo 52

Tal ejemplo está particularmente dedicado a ilustrar como las mejoras de la unión entre mezclas a base de terpolímero olefínico amorfo insaturado y metal, obtenidas según la presente invención, se realizan independientemente del tipo de terpolímero olefínico empleado.

A tal fin se han constituido cinco mezclas vulcanizables, cada una de un distinto terpolímero olefínico. En particular, además de la mezcla vulcanizable a base del terpolímero etileno-propileno-ciclotetradieno, empleada en todos los ejemplos precedentes, se ha constituido una mezcla vulcanizable a base del terpolímero olefínico amorfo insaturado de alta viscosidad Mooney de la Du Pont de Nemours and Co. puesto en el comercio con el nombre "Nordel 1070", una tercera mezcla vulcanizable a base del terpolímero olefínico amorfo insaturado de baja viscosidad Mooney de la misma dicha antes citada, puesto en el comercio con el nombre "Nordel 1040", una cuarta mezcla vulcanizable a base del terpolímero olefínico amorfo insaturado de la Naugatck Co., puesto en el comercio con el nombre "Royalene 200", y una quinta mezcla vulcanizable a base de terpolímero olefínico amorfo insaturado de baja viscosidad Mooney de la misma dicha, puesto en el comercio con el nombre de "Royalene X 301".

La receta común para todas las mezclas ha sido la siguiente:

Tabla 4

Terpolímero	100
25 Mercaptobenzotiazol	0,5
Disulfuro de tetraetiltiuramilo	1,5
Oxido de cinc	5
Negro de humo HAF	60
Acido esteárico	1



Naftenato de cobalto

15

Azufre

3,5

Indicamos con E₁, E₂, E₃, E₄, E₅, las mezclas a base respectivamente de "Dutral S", de Nordel 1070" de "Nordel 1040", de "Royalene 200" y de Royalene X 301". Con tales mezclas han sido constituidos los areómetros según la modalidad antes descrita y éstos han sido sometidos al tratamiento de vulcanización por un periodo de tiempo de 120 minutos a una temperatura de 160°C.

Las pruebas de carga de deshilamiento ha dado los siguientes resultados:

	Mezcla				
	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
Kg/2 cm	52	52	42	62	59

Resulta por consiguiente evidente que no existe sensible diferencia en la eficacia de la unión entre mezclas vulcanizables a base de terpolímero olefínico amorfo insaturado y metal cincado, cualquiera que sea el terpolímero olefínico de base empleado.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un método para hacer adherir una mezcla vulcanizable, a base de material elastomérico a metal, estando constituido dicho metal de cinc por lo menos en la superficie a unir a la mezcla vulcanizable, caracterizado por el hecho de que comprende las fases de adicionar a la mezcla vulcanizable una sal de cobalto de ácido orgánico carboxílico en cantidad comprendida entre el 5 y el 20% en peso respecto al material elastomérico dicha mezcla vulcanizable con-



5 . teniendo de 3,5 a 7 partes de azufre; poner tal mezcla en la superficie de cinc a la cual ésta ha de adherirse; y someter el complejo así obtenido a vulcanización, estando constituido dicho material elastomérico por un copolímero olefínico amorfo de bajo contenido de insaturaciones derivando de la copolimerización del etileno con una alfa-olefina o por lo menos un dieno, teniendo o no dobles uniones conjugadas, siendo dicho copolímero eventualmente del tipo dilatado al aceite.

10 2.- Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que comprende la fase de adicionar a la mezcla vulcanizable naftenato de cobalto en cantidad comprendida entre el 10 y el 15% en peso respecto al material elastomérico.

15 3.- Un método tal como el especificado en 1 o 2, caracterizado por el hecho de que se obtiene una estructura compuesta, que comprende una base metálica, constituida por cinc a lo menos en la superficie de adhesión, y una mezcla elastomérica vulcanizada que contiene una sal de cobalto de ácido orgánico carboxílico en cantidad comprendida entre el 5 y el 20% en peso respecto al elastómero y azufre en cantidad que varía entre 3,5 y 7 partes en peso, estando constituido el elastómero de base de la mezcla por un copolímero olefínico amorfo de bajo contenido de insaturaciones, derivando de la copolimerización del etileno con una alfa-olefina y con a lo menos un dieno, teniendo o no dobles uniones conjugadas, siendo dicho copolímero eventualmente del tipo dilatado al aceite.

20 4.- "Un método para hacer adherir una mezcla vulcanizable, a base de material elastomérico, a metal".



- 16 -

Consta la presente memoria descriptiva de dieciseis hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 28 de Septiembre de 1966.

E. LAVIN REYNALDO
P. P.

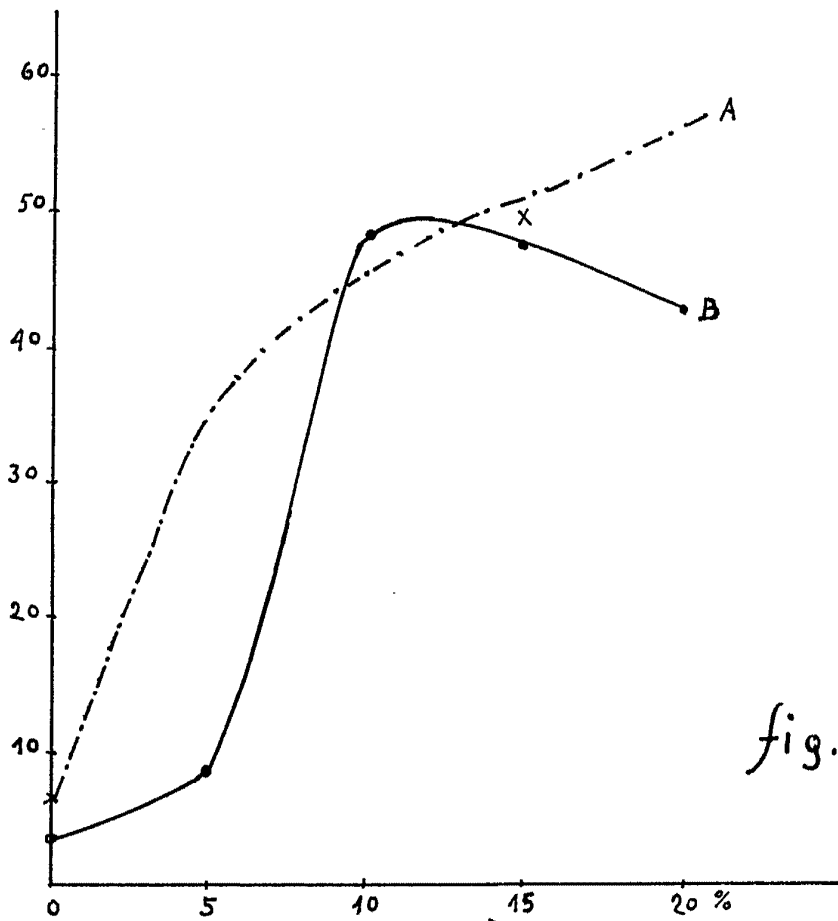


fig. 1

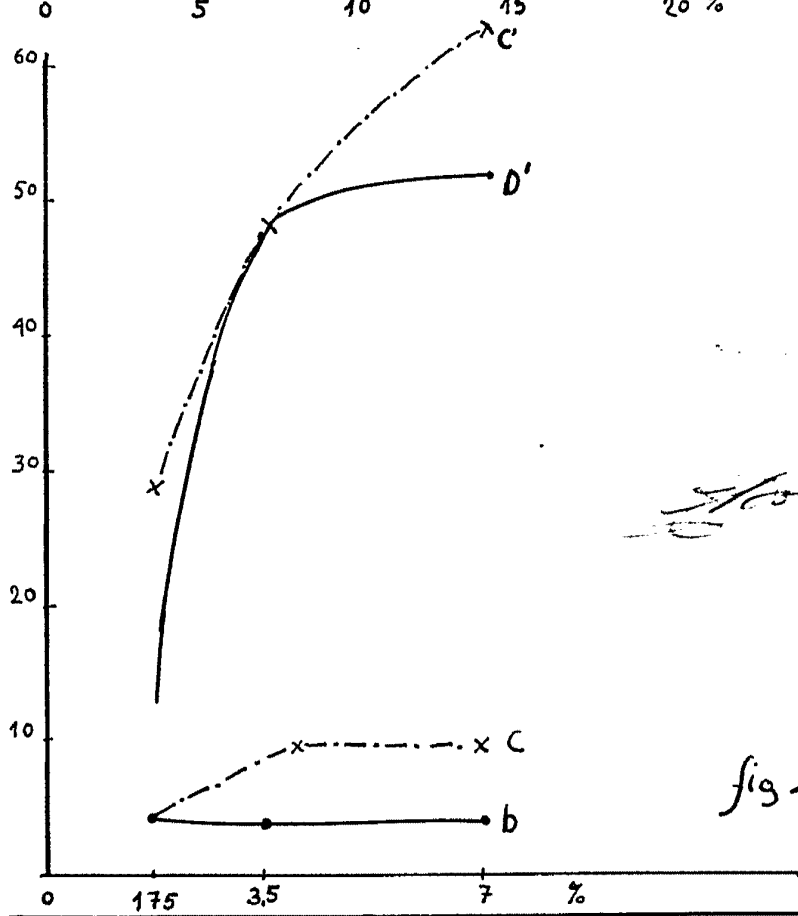


fig 2