



1970

REGISTRACION	INVENTO
CLASIFICACION	C
CLASIFICACION	C08
SUBCLASIFICACION	F

301311

381311

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: WILMINGTON, Delaware, USA

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA DOTAR DE PEGAJOSIDAD A UN COPOLIMERO EPDM".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense No. 838.358 del 1 de Julio de 1969.

MJ/S



JUN 1970

RESUMEN DE LA INVENCION

En un elastómero EPDM dotado de pegajosidad por (a) adición de una resina cíclica orgánica polar, (b) maduración de la mezcla resultante y (c) exposición de la superficie a un agente activante, la formación de pegajosidad es provocada mezclando el elastómero con una sal orgánica, soluble en aceite, de un metal de transición. Alternativamente, la pegajosidad puede ser desarrollada en la superficie de un elastómero EPDM por (a) revestimiento de la superficie con un cemento preparado mezclando un elastómero EPDM, una resina cíclica orgánica polar y una sal orgánica soluble en aceite de un metal de transición, en un disolvente, (b) secado del cemento y (c) exposición de la superficie recubierta a un agente activante.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la técnica de formular elastómeros EPDM y, más especialmente, a la técnica de provocar la pegajosidad de construcción en los elastómeros EPDM. El término "pegajosidad de construcción" (algunas veces denominado simplemente "pegajosidad") se utiliza aquí con su significado habitual, como la característica peculiar del caucho natural que hace que dos superficies frescas se adhieran o unan cuando se ponen en contacto bajo una presión moderada. Los elastómeros dota-



3

1 dos de pegajosidad son necesarios en la manufactura de
productos elastoméricos de capas múltiples, como correas,
mangueras, neumáticos y forros de depósitos.

5 Los elastómeros EPDM son notablemente deficientes
en pegajosidad de construcción. Es sabido, sin em-
bargo, que los elastómeros EPDM pueden ser dotados de pe-
gajosidad mezclando el elastómero con una resina cíclica
orgánica polar, madurando la mezcla resultante en au-
sencia sustancial de ozono y de agentes productores de ra-
10 dicales libres hasta que se forma sobre la superficie de
la mezcla una fase diferente del resto de la masa de la
mezcla, seguido de exposición de dicha superficie a un
agente activante especial como el ozono o un agente pro-
ductor de radicales libres como la luz ultravioleta. Es
15 deseable mejorar este procedimiento proporcionando un com-
puesto que provoque la formación de pegajosidad de cons-
trucción en un elastómero EPDM y que agregue versatilidad
al proceso proporcionando un cemento, preparado de forma
que incluya un agente de pegajosidad y un promotor, que
20 pueda comunicar pegajosidad de construcción a la superfi-
cie de un elastómero EPDM cuando se aplica sobre la misma.
Además, es deseable eliminar la necesidad de agentes ac-
tivantes especiales y proporcionar un procedimiento en el
que la activación de la superficie pueda conseguirse ex-
25 poniendo al aire el cemento antes o después de su aplica-



1 ción.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Por consiguiente, esta invención proporciona un pro-
motor de la pegajosidad de construcción de los elastómeros
EPDM dotados de pegajosidad por formulación del elastóme-
ro con una resina cíclica orgánica polar. El promotor es
una sal orgánica, soluble en aceite, de un metal de tran-
sición agregada como ingrediente de la mezcla. El nuevo
producto es un elastómero EPDM convencional, dotado de
10 pegajosidad por:

- (a) mezcla uniforme del elastómero con una resina organo-
cíclica que contenga como mínimo un grupo funcional
polar y tenga un peso molecular de 200 como mínimo;
- 15 (b) maduración de la mezcla en ausencia sustancial de
un agente activante hasta que sobre la superficie de
la misma se forma una fase diferente de la masa de la
mezcla y
- (c) exposición de dicha superficie a un agente activante
para producir una pegajosidad de pelado que sea como
20 mínimo superior en una libra por pulgada lineal (0,178
kg/cm) a la pegajosidad de pelado antes de la exposi-
ción;

25 con la mejora de mezclar adicionalmente el elastómero con
una sal orgánica soluble en aceite de un metal de transi-
ción, para provocar la formación de pegajosidad de cons-



1970

1 trucción. Las sales orgánicas útiles son los naftenatos,
linoleatos, resinatos y octoatos de los metales de tran-
sición, tales como manganeso, hierro, cobalto, níquel o
cobre. El promotor permite el uso de aire como activador.

5 Alternativamente, la pegajosidad de construcción
de una superficie de un elastómero EPDM es aumentada re-
cubriendo la superficie con un cemento preparado (a) mez-
clando en un disolvente un elastómero EPDM, preferiblemen-
te de la misma composición que el elastómero que ha de ser
10 recubierto, una resina cíclica orgánica polar con un peso
molecular de 200 como mínimo y una sal orgánica, soluble
en aceite, de un metal de transición, (b) secando el cemen-
to depositado y (c) exponiendo la superficie revestida a
un agente activante. En otra realización, el cemento pue-
15 de ser activado exponiéndolo al aire antes de ser aplica-
do. A continuación, la pegajosidad de construcción de una
superficie de un elastómero EPDM puede ser aumentada cu-
briendo la superficie con un cemento expuesto al aire y
después secando la superficie recubierta.

20 DETALLES DE LA INVENCION

Los promotores de la pegajosidad de construcción
útiles en la formulación de los elastómeros EPDM de acuer-
do con este invento son sales orgánicas, insolubles en
aceite, de un metal de transición.

25 El promotor es incorporado al elastómero EPDM en

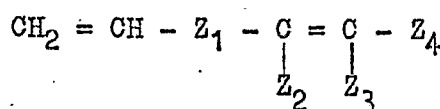
381311



UN. 1970

1 una proporción del orden de 0,5 a 10 partes por 100 partes en peso de elastómero. Es conveniente utilizar la cantidad mínima de sal que provoque la pegajosidad deseada por razones económicas y para evitar los posibles efectos
5 adversos sobre ciertos elastómeros durante la vulcanización o la degradación por el oxígeno del elastómero en estado vulcanizado. Un intervalo de concentraciones preferidos es el comprendido entre 0,5 y 5 partes.

Esta invención es útil para provocar la pegajosidad de construcción en los copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), conteniendo el dieno solamente un doble enlace polimerizable en el sentido de que solo un doble enlace del dieno reacciona en un grado sustancial en la formación del esqueleto polimérico del copolímero
10 EPDM preparado por procedimientos convencionales. Son ejemplos de estos dienos los compuestos de cadena abierta o cíclicos. Los dienos de cadena abierta responden a la fórmula general:



20 donde Z_1 es alquileo C_1-C_8 y Z_2 , Z_3 y Z_4 son independientemente hidrógeno o un radical alquilo y los grupos Z están seleccionados de forma que el dieno contenga de 6 a 22 átomos de carbono aproximadamente. Son dienos de cadena abierta representativos el 1,4-hexadieno, que es prefe-
25

381311



30 JUN 1970

1 rido debido a las notables propiedades físicas del copo-
límero resultante; 1,4-heptadieno; 1,5-heptadieno; 6-metil-
1,5-heptadieno, etc. Los dienos cíclicos son dicitropen-
tadieno; 5-metilen-2-norborneno; 5-etiliden-2-norborneno;
5-(2'-butenil)norborneno y 5-etil-2,5-norbornadieno.

5 En las patentes estadounidenses 3.093.620, 3.063.973
y 2.933.480 están citados los copolímeros representativos
obtenidos a partir de los monómeros antes descritos y los
métodos para su preparación.

10 Las resinas cíclicas orgánicas útiles en esta in-
vención como agentes de pegajosidad son, en general, re-
sinas isoprenoides, resinas terpenoides o resinas de fe-
nol-aldehído insensibles al calor. Las resinas cíclicas
útiles en esta invención tienen un peso molecular de al-
rededor de 200 como mínimo y contienen por lo menos un
15 grupo funcional polar. Este último puede estar unido di-
rectamente a un átomo de carbono de la cadena o a un áto-
mo de carbono alicíclico o puede formar parte de un ani-
llo. Son grupos funcionales polares representativos un
grupo etilénicamente insaturado (C=C), hidroxilo (-OH),
éster (-COOR), carboxi (-COOH), amida (-CONH₂), amina
20 (-NH₂), ciano (-CN), mercapto (-SH), aldehído (-CHO),
oxo (=O), carbonilo (O=C=) y similares. Las resinas cí-
clicas comprenden los productos de condensación como
las resinas de fenol-aldehído y los compuestos con ani-

25

381311



1 llos policíclicos como en el ácido abiético y sus derivados. R es alifático o aromático.

5 Las resinas terpenoides útiles en esta invención son los terpenos, resinas naturales, resinas naturales modificadas y derivados de estos productos que cumplen los criterios antes establecidos. En esta clase están incluidas las resinas naturales hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas, resinas naturales aromatizadas y polimerizadas y sus derivados, conteniendo uno o más grupos funcionales polares del tipo antes mencionado. En estos compuestos, los grupos funcionales normales pueden ser sustituidos por uno de los grupos polares funcionales antes mencionados (v.g. ácido abiético en el que el grupo carboxilo está sustituido por un grupo hidroxilo). Los ácidos resínicos que son agentes de pegajosidad útiles son 15 el ácido abiético, ácido neoabiético, ácido deshidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido levopimárico, ácido dextropimárico y ácido isodextropimárico. También pueden utilizarse los dímeros y los derivados de estos ácidos que contienen uno o más de los 20 grupos funcionales citados, especialmente los ésteres.

25 Los compuestos isoprenoides útiles en esta invención comprenden los polímeros resinosos como el producto de la reacción de Diels-Alder de isopreno con piperileno, butadieno, dicitlopentadieno o combinaciones de los mis-

381311



19/0

1 mos, realizándose la polimerización con un catalizador
ácido. Se prefieren los polímeros de este tipo modifica-
dos mediante la introducción de uno o más de los grupos
funcionales polares antes mencionados y son especialmen-
5 te preferidos los derivados carboxilados, hidroxilados
y fenolados de estos polímeros. Los polímeros comerciales
que también pueden ser modificados en este sentido son
el "Wing-tack 95" y el "Betaprene H", vendidos por
Goodyear Tire and Rubber Company y Reichhold Chemical
10 Company, respectivamente. Aunque las resinas de fenol-
aldehído generalmente son útiles, son especialmente pre-
feridas las resinas de fenol-formaldehído que cumplen los
criterios anteriores. Las resinas de fenol-aldehído son
insensibles al calor en el sentido de que son estables
15 frente a los cambios bajo las condiciones de incorpora-
ción al elastómero y de aplicación final.

Una resina isoprenoide especialmente útil es un
polímero de interradición de un codímero isoprenoideo,
por ejemplo un interdímero de isopreno y ciclopentadieno
20 terminado alílicamente, en el que el codímero isoprenoideo
constituye alrededor del 50-90 % del copolímero final de-
bido a la reacción (terminación con 2-metilbuteno o α -me-
tilestireno en una proporción por lo menos igual a la can-
tidad de ciclodienos presentes).

25 Las resinas isoprenoides se preparan preferible-

381311



1970

1 mente mezclando dos subproductos comerciales, A y B, con-
 teniendo cada uno de ellos una mezcla de olefinas y diole-
 finas.

5 La corriente A es un subproducto del craqueo de
 gas natural, propano, butano o nafta, craqueo que funda-
 mentalmente está destinado a la producción de etileno y
 propileno. Esta corriente de subproducto es desbutenizada,
10 desaromatizada y destilada fraccionadamente para propor-
 cionar una mezcla de olefinas C₅ predominantemente alifá-
 ticas que es utilizada en esta invención. Más adelante se
 incluye un análisis típico.

15 La corriente B es una mezcla de olefinas C₅ y di-
 olefinas que es un subproducto en la producción de iso-
 preno a partir de propileno o isoamileno. Esta corriente
 contendrá normalmente una importante cantidad de 2-metil-
 buteno-2, como indica el análisis típico dado más adelan-
 te.

20 Las dos corrientes, A y B, se mezclan en propor-
 ciones tales que el 2-metilbuteno-2 se encuentra a una
 concentración igual a la de los ciclodienos presentes y
 es esta mezcla la polimerizada con un catalizador ácido.
 Los piperilenos mencionados en esta memoria, naturalmen-
 te, se refieren al trans y cis-pentadieno. Los formado-
 res primarios de resina en el sistema son los trans y
25 cis-pentadienos, el isopreno y el ciclopentadieno. En



1 lugar de 2-metilbuteno-2 puede encontrarse presente α -metilestireno para proporcionar una terminación alílica a los ciclodienos.

	<u>CORRIENTE A</u>	<u>%</u>
5	Buteno-1	5,9
	Buteno-2	2,8
	1,4-Pentadieno	6,8
	Penteno-1	5,0
	Penteno-2	0,4
10	Isopreno	17,1
	Trans-1,3-pentadieno	12,1
	Ciclopentadieno	27,4
	2-Metilbuteno-2	0,8
	Cis-1,3-pentadieno	7,6
15	Saturados	12,8
	* * *	
	<u>CORRIENTE B</u>	<u>%</u>
	Trans-penteno-2	6,96
	Cis-penteno-2	3,09
20	2-Metilbuteno-2	35,8
	Isopreno	6,9
	2-Metilpenteno-1	2,3
	2-Metilpenteno-2	0,1
	Piperileno	36,3
25	Ciclopentadieno	0,84

381311



1970

1 Los agentes de pegajosidad resínicos útiles en esta invención son incorporados a los polímeros en la proporción de 1-50 pcp aproximadamente (partes de agente de pegajosidad por 100 partes de polímero, en peso) y preferiblemente en una proporción de 1-10 pcp. Es conveniente utilizar la cantidad mínima de agente de pegajosidad que proporcione la pegajosidad deseada por razones económicas y para evitar los efectos perjudiciales sobre la capacidad de vulcanización del polímero.

5
10 Las composiciones de la presente invención se preparan mezclando el elastómero, la resina cíclica y la sal orgánica del metal de transición en cualquier forma conveniente que proporcione una mezcla uniforme. Esto puede conseguirse moliendo en un mezclador de caucho convencional o mezclando en un mezclador interno como el mezclador Banbury. Convenientemente, la resina cíclica y la sal orgánica pueden agregarse al polímero durante la operación rutinaria de formulación en la cual se agregan uno o más aditivos como agentes de vulcanización, antioxidantes, pigmentos, etc. Estos últimos no son necesarios para conseguir las ventajas de esta invención. La vulcanización se realiza por medios convencionales.

15
20 Después de mezclar, es esencial madurar la mezcla. La maduración se efectúa de preferencia manteniendo simplemente la mezcla en un lugar en el que la exposición a

25

381311



1970

1 la luz ultravioleta o a otros agentes productores de ra-
dicales libres sea mínima (v.g. en un cuarto oscuro) du-
rante algunos minutos. El periodo de maduración mínimo
necesario para una pegajosidad aceptable varía con el po-
5 límero particular, con el agente de pegajosidad, con los
restantes aditivos presentes, especialmente aceites, con
la temperatura, etc. La maduración se realiza durante un
periodo suficientemente largo para permitir la formación
de una fase distinta sobre la superficie de la mezcla. Es-
10 ta fase distinta puede observarse al microscopio cuando
el elastómero no contiene una carga que lo oscurezca.

La aparición de una separación de fases puede ser
detectada por espectroscopía infrarroja a reflectancia
total, que mostrará un cambio en las proporciones de los
15 componentes de la mezcla en zonas locales, por ejemplo en
la superficie del elastómero o en sus proximidades, compa-
rada con el interior. En algunos casos, la maduración se
produce de forma prácticamente instantánea o durante la
operación de mezclado de forma que la activación puede
20 ser efectuada inmediatamente después de la mezcla.

Después de madurar, una superficie del elastómero
es expuesta a un agente activante dando lugar a la forma-
ción de pegajosidad de construcción sobre la superficie
expuesta. El uso del promotor hace posible la utilización
25 del aire como agente activante. El aire es dirigido por

381311



1 medios convencionales contra la superficie que ha de ser
activada y la cantidad de aire utilizada se mide como
caudal de aire (volumen de aire/unidad de tiempo). El cau-
dal de aire requerido varía con el tipo y concentración
5 de agente de pegajosidad y de promotor presentes. En ge-
neral, el caudal de aire requerido es inversamente pro-
porcional a la concentración de agente de pegajosidad y
de promotor presentes y directamente proporcional al área
de la superficie. El caudal de aire correcto para una si-
10 tuación particular puede ser determinado fácilmente me-
diante pruebas.

Otros agentes activantes conocidos en la técnica
que pueden ser utilizados son el ozono o la luz ultravio-
leta en presencia de oxígeno. También se pueden emplear
15 agentes productores de radicales libres como descarga de
chispa, tratamiento a la llama, etc. Preferiblemente, el
agente se utiliza en una forma que proporcione solamente
un tratamiento superficial del elastómero.

Una exposición excesiva al agente activante puede
20 influir adversamente en la pegajosidad e incluso puede
reducir la pegajosidad inherente del propio elastómero.
Una exposición deficiente prolonga el tiempo necesario
para comunicar la pegajosidad deseada. El tiempo de expo-
sición es inversamente proporcional a la intensidad del
tratamiento. Es conveniente tener cuidado porque un pe-
25

381311



No. 1970

1 riodo de exposición excesivo puede destruir la pegajosi-
dad inicialmente producida por una exposición de otra
forma aceptable. La exposición correcta para un material
particular puede ser determinada fácilmente mediante
5 pruebas.

Aunque la razón química de la eficacia de esta in-
vención no es totalmente comprendida, se cree que la ma-
duración del elastómero permite que el agente de pegajosi-
dad resínico y el promotor contenidos en el interior del
10 elastómero formen "eflorescencias", es decir, migren por
lo menos parcialmente a la superficie. Por lo tanto, el
agente de pegajosidad resínico y el promotor deben ser
materiales suficientemente solubles en el elastómero para
permitir esta migración durante el periodo de maduración
15 y se encuentran presentes en el elastómero en una concen-
tración superior a su solubilidad en el mismo. Cuanto más
rápida sea la migración más corto puede ser el periodo de
maduración y en algunos casos el tiempo de maduración ne-
cesario es nulo o prácticamente nulo. Cuanto más intensa
20 sea la migración, más prolongada será la retención de la
pegajosidad.

Otra realización posible de esta invención para co-
municar pegajosidad de construcción a un elastómero hidro-
carbonado α -olefínico consiste en:

25 (a) recubrir el elastómero con un cemento que incorpora
un elastómero EPDM, una resina cíclica orgánica polar



1970

1 con un peso molecular de 200 como mínimo y una sal orgánica, soluble en aceite, de un metal de transición;

- (b) secar el cemento aplicado y
- 5 (c) exponer la superficie recubierta a un agente activante.

El cemento puede ser preparado mezclando una solución al 5-25 % en peso de sólidos de (a) un elastómero, (b) 1 a 100 % en peso de una resina cíclica orgánica polar por cada 100 partes de elastómero, con un peso molecular de 200 como mínimo y (c) 1 a 10 % en peso de una sal orgánica, soluble en aceite, de un metal de transición, por 100 partes de elastómero. El hidrocarburo elastomérico es preferiblemente un EPDM de la misma composición que el elastómero que ha de ser recubierto. La resina cíclica orgánica polar y la sal orgánica de un metal de transición son iguales a las descritas anteriormente. El disolvente de esta solución puede ser Chlorothene (un disolvente orgánico clorado) o hexano.

10

15

20 El cemento se aplica sobre una superficie del elastómero por técnicas de recubrimiento convencionales como pintura, pulverización o revestimiento por inmersión a unos espesores del revestimiento de unos 10 a 25 miligramos por pulgada² (1,5 a 3,9 mg/cm²). Después de aplicar el revestimiento, el cemento se seca para evapo-

25



1970

1 rar el disolvente y a continuación se expone a un agente activante como ya se ha descrito.

5 También se ha encontrado que la pegajosidad de construcción puede ser comunicada sometiendo a la acción del aire el cemento antes de su aplicación. Por ejemplo, cuando se hace burbujear aire a través de la solución de cemento y el cemento se deposita más tarde sobre un elastómero y después se seca, se obtiene una buena pegajosidad de construcción.

10 Esta realización alternativa para comunicar pegajosidad mediante el uso de un cemento es influenciada por la humedad relativa; por lo tanto, se sugiere que la humedad relativa en la superficie del elastómero que ha de ser recubierta se mantenga entre 20 y 40 % durante la aplicación, el secado y la activación, para obtener los mejores resultados.

20 Independientemente de si el promotor es incorporado en la mezcla de elastómero/resina cíclica o en un cemento de elastómero/resina cíclica, el periodo y la intensidad de exposición al agente activante se regula para proporcionar por lo menos una pegajosidad de pelado superior en 1 libra por pulgada lineal ($0,178 \text{ kg/cm}^2$) a la pegajosidad de pelado del elastómero sin activación.

25 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes, porcentajes y proporciones se dan en peso



1970

1 salvo indicación en contrario.

La fórmula del elastómero de base es la siguiente:

FORMULA A

5	EPDM-A	100
	Negro de humo HAF	80
	Aceite de petróleo (Flexon 765)	40
	Oxido de cinc	5
	Azufre (Crystex-90 [®])	1,5
10	2-Mercaptobenzotiazol	0,75
	Disulfuro de tetrametiltiuram	0,5
	Dimetilditiocarbamato de cinc	2,0
	N-nitrosodifenilamina	1,0

15 El copolímero EPDM-A, utilizado en los ejemplos, se prepara de acuerdo con el procedimiento general de la patente estadounidense 2.933.480. Se incorporan etileno, propileno y 1,4-hexadieno, en las proporciones en peso de 52,4/44/3,6 respectivamente, por polimerización en solución en tetracloroetileno y en presencia de un catalizador

20 de coordinación previamente preparado, obtenido mezclando oxitricloruro de vanadio con monocloruro de di-isobutilaluminio. El copolímero tiene una viscosidad Mooney (ML 1 + 4/250°F (121°C)) de 70 aproximadamente. El grado de insaturación es alrededor de 0,3 moles de C=C etilénico por kilogramo. Los materiales se mezclan en un molino

25

381311



1970

1 de caucho convencional o en un mezclador Banbury, utilizando técnicas convencionales. Todas las partes se dan en peso.

Cemento nº 1

5 El cemento nº 1 utilizado en los siguientes ejemplos se prepara a partir de la siguiente fórmula de base:

	EPDM-A	100
	Negro de humo ISAF-10F *	77,8
10	Aceite de petróleo (Flexon 765)	39,7
	Hexano	1595

* el peso seco de negro de humo es 70; el ISAF-10F contiene 90 partes de negro de humo ISAF y 10 partes de Flexon 765.

15

Material de tejido para carcasas calandrado

Se formula un material de deslizamiento para neumáticos de automóvil de acuerdo con la siguiente receta:

		<u>pcp</u>
20	EPDM-A	100
	Negro de humo HAF	80
	Aceite parafínico (Sunpar 2280)	45
	Wing-tack 95	5
	Azufre (Crystex-90)	1,5
25	Disulfuro de tetrametiluram	0,75

381311



1970

	<u>ppp</u>
1	
2-Mercaptobenzotiazol	1
2,2'-Ditio-bis-benzotiazol	1
Dimetilditiocarbamato de cinc	1,5
5 N-Nitrosodifenilamina	1
Oxido de cinc	5
Acido esteárico	1

10 Este material de deslizamiento se calandra sobre cilindros a 180°F (82,2°C) con un tejido para carcasa de nylon de dos capas, que ha sido recubierto con un adhesivo preparado a partir de resina de resorcinol/formaldehido y polietileno clorosulfonado.

Agentes de pegajosidad

15 En los ejemplos se utilizan los siguientes agentes de pegajosidad:

20 "Wing-tack 95" - Goodyear Tire & Rubber Co. - Producto polimerizado a partir del producto intermedio de condensación de isopreno y piperileno. Tiene un peso molecular de 1500-2090 aproximadamente y una insaturación correspondiente a alrededor de 1 a 2 moles de grupos etilénicos por kilogramo.

25 "Wing-tack 95" hidroxilado al 100 % - Una solución de 200 g de "Wing-tack 95" en 1500 ml de heptano se trata en atmósfera de nitrógeno, durante un periodo de 60 minutos, por adición de 60 ml de una solución 1 M en tetrahi-



MAY 1970

1 drofurano de BH_3 . Después de 2 horas a reflujo, se en-
fría a unos 60°C y se añaden 40 ml más de la solución
de BH_3 . Se calienta la mezcla y se mantiene a reflujo du-
rante 30 minutos más. Se añaden lentamente 100 ml de
5 NaOH 3N, seguido de 100 ml de H_2O_2 al 30 %; ambas reac-
ciones son exotérmicas. Cuando cede el reflujo, la solu-
ción se agita hasta que se enfría a la temperatura am-
biente y después se lava bien con agua y se concentra
por evaporación en una bandeja. El espectro infrarrojo
10 presenta un intenso pico a 3,0 micras (banda OH) y el
enlace $\text{C}=\text{C}$ a 10,37 ha desaparecido casi por completo.

"Betaprene H-100" - Reichhold Chemical Co. -

El "Betaprene H-100" es el producto de reacción formado
(1) ajustando el subproducto conteniendo olefina de un
15 proceso de craqueo de hidrocarburos de forma que contenga
alrededor del 6 % en peso de cada uno de los produc-
tos 2-metil-2-buteno y dicitlopentadieno, estando carac-
terizado el resto por proporciones en peso prácticamente
iguales de isopreno y piperileno y (2) calentando la mez-
20 cla a unos $70-80^\circ\text{C}$ en presencia de AlCl_3 hasta que la
reacción es prácticamente completa. El "Betaprene H-100"
tiene las siguientes propiedades: punto de fusión (bola
y anillo), 100°C ; peso específico, 0,95; índices de aci-
dez y saponificación ambos inferiores a 1,0; índice de
25 yodo, alrededor de 98; peso molecular, 1400 aproximada-



JUN. 1970

4 mente.

"Betaprene H-100" hidroxilado al 100 % - El "Beta
prene H-100" hidroxilado se prepara sustituyendo el "Wing-
tack 95" por "Betaprene H-100" en el procedimiento descri-
5 to para el "Wing-tack 95" hidroxilado al 100 %.

"Flexon 765" - Humble Oil & Refining Co. - Este
aceite de petróleo nafténico tiene una constante de visco-
sidad-peso específico de 0,898 aproximadamente, un peso
específico (60/60°F, 15,5/15,5°C) de 0,8980, una visco-
sidad Sabolt (210°F, 98,9°C) de 58 segundos y un punto
10 de inflamación de 445°F (229,5°C).

"Sunpar 2280" - Sun Oil Co. - Este aceite de pe-
tróleo parafínico tiene una constante de viscosidad-peso
específico de 0,796 aproximadamente, un peso específico
15 (60/60°F, 15,5/15,5°C) de 0,8916, una viscosidad Sabolt
(210°F, 98,9°C) de 165 segundos y un punto de inflamación
de 595°F (313°C).

Resina cíclica ZXRP 3536 - Union Carbide Company.

20 Para determinar el grado de pegajosidad en el
elastómero ilustrado en los ejemplos, se utilizan los
siguientes ensayos.

Pegajosidad de pelado - Las muestras para ensayo
se forman prensando una lámina de 6 x 3 x 0,75 pulgadas
(15,2 x 7,6 x 1,9 cm) de material elastomérico entre un
25 soporte de lona de algodón y una película de tereftalato

3813711



1 de polietileno, para incrustar la lona de algodón en
una de las caras, utilizando una prensa de laboratorio
de moldeo por compresión, con ligera presión y a una
temperatura de 100°C, durante 3 minutos. Se cortan unas
5 tiras de ensayo de 1/4 pulgadas (6,3 mm) de anchura de
la lámina reforzada, se retira la película y los pares
de muestras se unen colocando juntas las superficies elas-
toméricas y presionando a rodillo con un peso de 8 li-
bras (3,629 kg). Treinta segundos después de unir las
10 tiras, se separan en una máquina para medir la resisten-
cia a la tracción, a una velocidad de 2,5 pulgadas/minu-
to (6,3 cm/minuto) a 25°C (68°F). La resistencia de pe-
lado se registra en libras por pulgada lineal (kg/cm).

Pegajosidad de tracción - Un segundo método de
15 medir la pegajosidad está destinado a medir la unión ba-
jo una carga de tracción. Se cortan unas muestras de
(a) el género para carcacas en tiras de 1 x 0,5 pulgadas
(2,54 x 1,27 cm) con los cordones paralelos al eje lon-
gitudinal o (b) a partir de un tejido construido en la
20 forma descrita en el ensayo de pelado. Se monta una pie-
za verticalmente sobre la cara de un bloque metálico fi-
jo. La otra pieza se monta horizontalmente a través de un
bloque similar que puede ser puesto en contacto con el
primer bloque mediante un cilindro neumático. Cuando las
25 caras de las piezas se ponen en contacto, se mide la

381311



1970

1 fuerza de contacto por la presión aplicada al cilindro
neumático. Se utiliza una fuerza de contacto de 20 li-
bras (9,072 kg). El tiempo de contacto se determina me-
diante un mecanismo cronometrador que puede ser fijado
5 para un intervalo de 0,8 a 15 segundos. Se utiliza un
tiempo de contacto de 1 segundo seguido de la aplicación
de una fuerza de ruptura de 5 libras (2,268 kg). Se regis-
tra el tiempo transcurrido hasta que las superficies se
separan hasta un máximo de 600 segundos, como medida del
10 grado de la pegajosidad de tracción.

EJEMPLO 1

Se prepara una composición elastomérica de acuer-
do con la Fórmula A más 10 partes de "Wing-tack 95" hi-
droxilado y 6 partes de naftenato de manganeso por 100
15 partes de EPDM-A. Los materiales se mezclan en un molino
de caucho utilizando técnicas convencionales y después se
laminan. Se cortan unas muestras de material y se mantie-
nen durante 12 horas en la oscuridad. A continuación esta
superficie se expone a la luz ultravioleta procedente de
una lámpara de vapor de mercurio, en presencia de aire.
20

Con fines comparativos, se prepara la Muestra de
Control A de la misma forma que la del Ejemplo 1, a excep-
ción de que se omite el naftenato de manganeso.

La siguiente Tabla I contiene los resultados de
25 los ensayos de pegajosidad de pelado y de pegajosidad de

381311



1 tracción. El Ejemplo 1 consigue los máximos resultados
 en la pegajosidad de pelado y en la pegajosidad de trac-
 ción entre 5 y 10 segundos después de la exposición,
 mientras que la Muestra de Control A no presenta ninguna
 5 mejora significativa en la pegajosidad de pelado ni en
 la pegajosidad de tracción después de un tiempo de exposi-
 ción de 10 segundos.

TABLA I

10	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Exposi- ción U.V. (segundos)</u>	<u>Pegajosidad de pelado (lb/in) (kg/cm)</u>	<u>Pegajosidad de tracción (segundos)</u>
		0	0,9 (0,16)	2,5
		5	2,2 (0,39)	390
		10	10,6 (soldado) (18,95)	600
15	Muestra de Control A	0	0,3 (0,05)	0,3
		10	0,5 (0,09)	0,3

EJEMPLO 2

20 Se repite el Ejemplo 1, a excepción de que se
 preparan dos muestras y cada una de las superficies es
 activada por exposición a un caudal de aire de 8 litros
 por minuto y 43 litros por minuto, respectivamente.

25 Con fines comparativos, se prepara la Muestra de
 Control B en la misma forma que en el Ejemplo 1 pero
 preparando dos muestras y con la excepción de que se oni-



1970

te el naftenato de manganeso y la superficie de cada una de las muestras es activada por exposición a unos caudales de aire de 8 litros por minuto y 43 litros por minuto, respectivamente.

La siguiente Tabla II contiene los resultados de los ensayos.

TABLA II

	<u>Caudal de aire (litros/minuto)</u>	<u>Periodo de exposición (minutos)</u>	<u>Humedad relativa del aire (%)</u>	<u>Pegajosidad de pelado (lb/in) (kg/cm)</u>	<u>Pegajosidad de control (segundos)</u>	
Ej. 2	8	45*	21	1,0 (0,18)	7,2	
		60*	21	1,8 (0,32)	9,9	
		75*	21	1,6 (0,29)	8,0	
		105*	21	3,5 (0,63)	> 600	
		150*	23	11,5 (2,06) (soldado)	> 600	
	43	30*	27	1,6 (0,29)	13	
		45*	27	1,6 (0,29)	70	
		60*	27	9,7 (1,70) (soldado)	> 600	
		75*	26	12,4 (3,22) (soldado)	> 600	
		Muestra de Control B	8	150	26	0,3 (0,05)
Muestra de Control B	8	465	21	0,5 (0,09)	1,0	
		900	20	1,6 (0,29)	4,5	
		1470	20	5,3 (0,95)	177	
		43	45	27	0,5 (0,09)	0,6
			75	26	0,4 (0,72)	0,5
			315	23	0,5 (0,09)	1,5
			495	21	0,7 (0,12)	3,3
	900	20	3,5 (0,63)	26		
	1470	20	8,4 (1,50)	385		

* maduración, 2-3 horas.

381311



1970

1 A caudales de aire de 8 y 43 litros por minuto,
la pegajosidad máxima se desarrolla en 150 minutos y 75
minutos, respectivamente, en las piezas de ensayo prepa-
radas a partir de la composición del Ejemplo 2 mientras
5 que en las piezas de ensayo de la Muestra de Control B
la pegajosidad de pelado nunca es suficiente para formar
una soldadura y la pegajosidad de tracción no alcanza un
máximo.

EJEMPLO 3

10 Un tejido de carcasa calandrado, preparado de
acuerdo con el procedimiento antes descrito, se recubre en
un ambiente con una humedad relativa del 26 %, con una
formulación de Cemento N^o 1 conteniendo 30 pcp de "Wing-
tack 95" y 6 pcp de naftenato de manganeso suministrado en
15 hexano con un 12 % en peso de sólidos. Las láminas recu-
biertas se secan durante 24 horas en la oscuridad y la su-
perficie del cemento se expone después a un caudal de aire
de 20 litros por minuto en la oscuridad.

20 Se prepara la Muestra de Control C en la forma
descrita en el Ejemplo 3, a excepción de que se omite el
naftenato de manganeso de la composición de cemento.

25 La siguiente Tabla III contiene los resultados com-
parativos de los ensayos de las composiciones del Ejemplo 3
y de la Muestra de Control C.

381311



IN. 1970.

TABLA III

	<u>Periodo de exposición al aire (minutos)</u>	<u>Humedad relativa del aire (%)</u>	<u>Pegajosidad de pelado (lb/in)(kg/cm)</u>	<u>Pegajosidad de tracción (seg.)</u>
Ej. 3	180	33	8,8 (1,57)	2,3
	240	33	8,8 (1,57)	490
	305	33	9,7 (1,73)	600
	- - -			
Muestra C	180	33	nula	0,5
	360	33	nula	0,6
	1420	29	0,2 (0,04)	1,4

El cemento que contiene naftenato de manganeso presenta unas propiedades de pegajosidad casi máximas entre 240 y 305 minutos mientras que el cemento de la Muestra de Control C presenta una escasa formación de unión pegajosa al cabo de hasta 1420 minutos.

EJEMPLO 4

Se prepara una composición de revestimiento conteniendo el 12 % en peso de sólidos a partir del Cemento nº 1 con la adición de 30 pcp de "Betaprene H-100", hexano y 6 pcp de naftenato de manganeso. Unas láminas de tejido de carcasa calandrado, preparadas en la forma antes descrita, se recubren con esta composición al 19 % de humedad relativa. Después de haber secado las láminas

381311



1 recubiertas durante 24 horas, las superficies del cemento se exponen a un caudal de aire de 20 litros por minuto al 25 % aproximadamente de humedad relativa.

5 La Muestra de Control D se prepara en la forma descrita en el Ejemplo 3, a excepción de que se omite el naftenato de manganeso de la composición de revestimiento.

10 La siguiente Tabla IV contiene los resultados comparativos de los ensayos de las composiciones del Ejemplo 4 y de la Muestra de Control D. El cemento que contiene naftenato de manganeso presenta unas propiedades de pegajosidad casi máximas después de una exposición al aire comprendida entre 120 y 140 minutos mientras que los cementos de la Muestra de Control D presentan una escasa formación de unión pegajosa al cabo de hasta 200 minutos de exposición a la corriente de aire.

TABLA IV

	<u>Tiempo de exposición (minutos)</u>	<u>Pegajosidad de pelado (lb/in) (kg/cm)</u>	<u>Pegajosidad de tracción (segundos)</u>
20	Ej. 4 60	9,5 (1,70)	12
	90	9,4 (1,68)	37
	120	10,5 (1,88)	125
	140		>600
- - -			
25	Muestra de Control D 65	7 (1,25)	nula
	120	10,5 (1,88)	25
	180		225
	200		200



IN. 1970

EJEMPLOS 5, 6, 7 y 8

1
5
10
15
20
25

Se preparan unas composiciones de revestimiento con un 12 % en peso de sólidos a partir del Cemento nº 1 con adición de 30 pcp de resina como agente de pegajosidad ("Betaprene H-100" hidroxilado en los Ejemplos 5 y 6 y "ZGRP-3536" en los Ejemplos 6 y 8), hexano y 6 pcp de naftenato de manganeso. Unas láminas de tejido de carcasa caládrado se recubren con estas composiciones al 26 % de humedad relativa y después se secan durante 17 horas como mínimo. En los Ejemplos 5 y 7, las superficies recubiertas se exponen a la luz fluorescente. En los Ejemplos 6 y 8, las superficies recubiertas se exponen al aire a un caudal de 20 litros por minuto, estando comprendida la humedad relativa del aire entre 32 y 34 %.

Las Muestras de Control E, F, G y H se preparan en la misma forma que las de los Ejemplos 5, 6, 7 y 8, respectivamente, a excepción de que se omite el naftenato de manganeso del cemento.

La siguiente Tabla V contiene los resultados de los ensayos.

381311

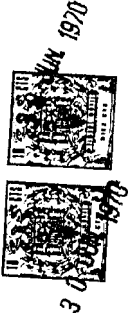


TABLA V *

	0	30	60	90	120	150	180	210
Luz fluorescente	0	1,0	1,6	2,5	8,0	9,5	180	210
Ej. 5, Pegajosidad de pelado	(0,12)	(0,18)	(0,29)	(0,45)	(1,43)	(1,70)	soldado	-
Muestra de Control E Pegajosidad de pelado	0	0,1	1,2	0,3	0,4	0,5	0,9	1,3
	(0,02)	(0,21)	(0,05)	(0,07)	(0,09)	(0,09)	(0,16)	(0,23)
Ej. 5, Pegajosidad de tracción	10	10	10	10	25	600	-	-
Muestra de Control E Pegajosidad de tracción	10	10	10	10	10	10	10	-
Ej. 6, Pegajosidad de pelado	0,6	1,0	1,4	4,4	8,1	9,6	10	-
	(0,11)	(0,18)	(0,25)	(0,79)	(1,45)	(1,72)	soldado	-
Muestra de Control F Pegajosidad de pelado	0,5	0,5	0,5	0,6	4,3	7,0	10	10
	(0,09)	(0,09)	(0,09)	(0,11)	(0,77)	(1,25)	10	10
Ej. 6, Pegajosidad de tracción	0	0	10	260	600	-	-	-
Muestra de Control F Pegajosidad de tracción	0	0	0	0	0	25	150	300
Caudal continuo de aire, 20 litros por minuto								
Ej. 7, Pegajosidad de pelado	0,7	1,4	5,3	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
	(0,13)	(0,25)	(1,95)	(1,86)	soldado	-	-	-
Muestra de Control G Pegajosidad de pelado	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5	3,2	10
	(0,04)	(0,04)	(0,04)	(0,04)	(0,05)	(0,09)	(0,57)	(1,79)
Ej. 7, Pegajosidad de tracción	0	0	25	600	-	-	-	-
Muestra de Control G Pegajosidad de tracción	0	0	0	10	20	25	25	25
Ej. 8, Pegajosidad de pelado	0	9,6	1,72	-	-	-	-	-
	(1,72)	soldado	-	-	-	-	-	-

381311

381311

1

TABLA V *

	<u>Luz fluorescente</u>	<u>0</u>	<u>30</u>	<u>60</u>	<u>90</u>	<u>120</u>
5	Ej. 5, Pegajosidad de pelado	0,7 (0,12)	1,0 (0,18)	1,6 (0,29)	2,5 (0,45)	8,0 (1,43)
	Muestra de Control E Pegajosidad de pelado	0	0,1 (0,02)	1,2 (0,21)	0,3 (0,05)	0,4 (0,07)
	Ej. 5, Pegajosidad de tracción	10	10	10	10	25
10	Muestra de Control E Pegajosidad de tracción	10	10	10	10	10
					- - -	
	Ej. 6, Pegajosidad de pelado	0,6 (0,11)	1,0 (0,18)	1,4 (0,25)	4,4 (0,79)	8,1 (1,45)
15	Muestra de Control F Pegajosidad de pelado	0,5 (0,09)	0,5 (0,09)	0,5 (0,09)	0,6 (0,11)	4,3 (0,77)
	Ej. 6, Pegajosidad de tracción	0	0	10	260	600
	Muestra de Control F Pegajosidad de tracción	0	0	0	0	0
20	<u>Caudal continuo de aire, 20 litros por minuto</u>					
	Ej. 7, Pegajosidad de pelado	0,7 (0,13)	1,4 (0,25)	5,3 (1,95)	10,4 (1,86)	soldado
	Muestra de Control G Pegajosidad de pelado	0,2 (0,04)	0,2 (0,04)	0,2 (0,04)	0,2 (0,04)	0,3 (0,05)
	Ej. 7, Pegajosidad de tracción	0	0	25	600	-
25	Muestra de Control G Pegajosidad de tracción	0	0	0	10	20
					- - -	
30	Ej. 8, Pegajosidad de pelado	0	9,6 (1,72)	soldado	-	-

381311

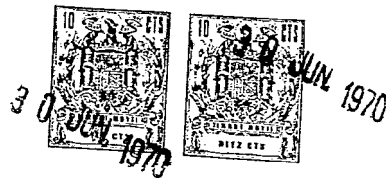


TABLA V *

	60	90	120	150	180	210
1)	1,6	2,5	8,0	9,5	soldado	-
8)	(0,29)	(0,45)	(1,43)	(1,70)		
2)	1,2	0,3	0,4	0,5	0,9	1,3
	(0,21)	(0,05)	(0,07)	(0,09)	(0,16)	(0,23)
	10	10	25	600	-	-
	10	10	10	10	10	-
	-	-	-			
3)	1,4	4,4	8,1	9,6	soldado	-
	(0,25)	(0,79)	(1,45)	(1,72)		
4)	0,5	0,6	4,3	7,0	10	soldado
	(0,09)	(0,11)	(0,77)	(1,25)	(1,79)	
	10	260	600	-	-	-
	0	0	0	25	150	300
5)	5,3	10,4	soldado	-	-	-
	(1,95)	(1,86)				
6)	0,2	0,2	0,3	0,5	3,2	10 soldado
	(0,04)	(0,04)	(0,05)	(0,09)	(0,57)	(1,79)
	25	600	-	-	-	-
	0	10	20	25	25	25
	-	-	-			
	soldado	-	-	-	-	-

311

381311



TABLA V ^{*} (Continuación)

Intz fluorescente	0	30	60	90	120	150	180	210
Muestra de Control H	0	0,2	0,6	2,2	4,5	9,5	soldado	-
Pegajosidad de pelado	0	(0,04)	(0,11)	(0,39)	(0,80)	(1,70)		
Ej. 8, Pegajosidad de tracción	0	25	600	-	-	-	-	-
Muestra de Control H	0	0	0	0	0	0	-	-
Pegajosidad de tracción	0	0	0	0	0	0	-	-

* Pegajosidad de pelado en libras/pulsada lineal (kg/cm)
Pegajosidad de tracción en segundos.

381311

381311

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA V * (Continuación)

5

<u>Luz fluorescente</u>	<u>0</u>	<u>30</u>	<u>60</u>	<u>90</u>	<u>120</u>	<u>1</u>
Muestra de Control H Pegajosidad de pelado	0	0,2 (0,04)	0,6 (0,11)	2,2 (0,39)	4,5 (0,80)	9 (1,6)
Ej. 8, Pegajosidad de tracción	0	25	600	-	-	-
Muestra de Control H Pegajosidad de tracción	0	0	0	0	0	0

10

* Pegajosidad de pelado en libras/pulgada lineal (kg/cm)
Pegajosidad de tracción en segundos.

15

20

25

30

381311

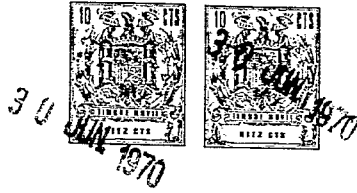


TABLA V * (Continuación)

<u>60</u>	<u>90</u>	<u>120</u>	<u>150</u>	<u>180</u>	<u>210</u>
0,6 (0,11)	2,2 (0,39)	4,5 (0,80)	9,5 (1,70)	soldado	-
600	-	-	-	-	-
0	0	0	0	-	-

ada lineal (kg/cm)

311

381311



TABLA VI *

Tiempo de exposición (minutos)	Muestra de Control I		Ejemplo 9		Ejemplo 10		Ejemplo 11	
	Pegajosidad de pelado	Pegajosidad de tracción	Pegajosidad de pelado	Pegajosidad de tracción	Pegajosidad de pelado	Pegajosidad de tracción	Pegajosidad de pelado	Pegajosidad de tracción
0	0,5(0,09)	0	0,5(0,09)	0	0,5(0,09)	0	0,4 (0,07)	10
30	0,5(0,09)	0	10,0(1,79)	600	2,0(0,36)	10	0,7 (0,12)	10
60	0,5(0,09)	0			3,0(0,54)	25	1,2 (0,21)	10
90	0,5(0,09)	0			10,0(1,79)	300	1,5 (0,29)	15
120	0,5(0,09)	0				375	2,0 (0,36)	15
150	0,5(0,09)	0				600	3,0 (0,54)	25
180	0,5(0,09)	0					3,5 (0,63)	50
210	0,5(0,09)	0					10,0 (1,79)	50
240	0,5(0,09)	0						400
360	3,5(0,63)	0						
440	10,0(1,79)	0						

* Pegajosidad de pelado en libras pulgada lineal (kg/cm)
Pegajosidad de tracción en segundos.

25 381311

381311

TABLA VI *

Tiempo de exposición (minutos)	Muestra de Control I		Ejemplo 9		Ejemplo 10	
	Pegajosidad de pelado	Pegajosidad de tracción	Naftenato de cobalto Pegajosidad de pelado	Pegajosidad de tracción	Naftenato de hie Pegajosidad de pelado	Pega dad dad trac
0	0,5(0,09)	0	0,5(0,09)	0	0,5(0,09)	0
30	0,5(0,09)	0	10,0(1,79)	600	2,0(0,36)	10
60	0,5(0,09)	0			3,0(0,54)	25
90	0,5(0,09)	0			10,0(1,79)	300
120	0,5(0,09)	0				375
150	0,5(0,09)	0				600
180	0,5(0,09)	0				
210	0,5(0,09)	0				
240	0,5(0,09)	0				
360	3,5(0,63)	0				
440	10,0(1,79)	0				

* Pegajosidad de pelado en libras pulgada lineal (kg/cm)
Pegajosidad de tracción en segundos.

25 381311



TABLA VI *

Ejemplo 9	Ejemplo 10		Ejemplo 11	
	Naftenato de hierro		Naftenato de cobre	
Pegajosi- dad de tracción	Pegajosi- dad de pelado	Pegajosi- dad de tracción	Pegajosi- dad de pelado	Pegajosi- dad de tracción
9) 0	0,5(0,09)	0	0,4 (0,07)	10
9) 600	2,0(0,36)	10	0,7 (0,12)	10
	3,0(0,54)	25	1,2 (0,21)	10
	10,0(1,79)	300	1,5 (0,29)	15
		375	2,0 (0,36)	15
		600	3,0 (0,54)	25
			3,5 (0,63)	50
			10,0 (1,79)	50
				400

la lineal (kg/cm)

381311



1970

EJEMPLOS 12 y 13

Se prepara una composición de revestimiento a partir del Cemento nº 1 con la adición de 30 pcp de "Wing-tack 95", hexano y 6 pcp de un promotor (linoleato de manganeso en el Ejemplo 12 y resinato de manganeso en el Ejemplo 13). Unas láminas de tejido de carcasa calandrado se recubren con estas composiciones al 20 % de humedad relativa y después se secan durante 17 horas como mínimo. Finalmente las superficies recubiertas se exponen a la luz ultravioleta con una humedad relativa del ambiente de exposición del orden del 30 %. Se encuentra aire presente.

La Muestra de Control J se prepara en la misma forma que los sistemas de los Ejemplos 12 y 13, a excepción de que se omite del cemento la sal de metal de transición.

La Tabla VII contiene los resultados de los ensayos.

TABLA VII

Tiempo de exposición (minutos)	<u>Ejemplo 12</u>	<u>Ejemplo 13</u>	Muestra de Control J, Pegajosidad de pelado (lb/in)(kg/cm)
	(Linoleato de manganeso) Pegajosidad de pelado (lb/in) (kg/cm)	(Resinato de manganeso) Pegajosidad de pelado (lb/in) (kg/cm)	
0	0,2 (0,04)	0,2 (0,04)	0,2 (0,04)
30	0,7 (0,13)	1,7 (0,30)	0,2 (0,04)
60	1,8 (0,32)	3,5 (0,63)	0,3 (0,05)
90	3,5 (0,63)	8,0 (1,43)	1,0 (0,18)
120	10 (soldado) (1,79)	10 (soldado) (1,79)	1,2 (0,21)
150			2,0 (0,36)
180			3,0 (0,54)
240			8,0 (1,43)

381311



UN. 1970

EJEMPLO 14

1 Se construye un neumático en la forma convencional
a excepción de que el cemento utilizado entre el tejido
de la carcasa y la banda de rodamiento se prepara de acuer
do con la presente invención. En un tambor de construcción
5 de neumáticos se coloca un tejido calandrado. Se colocan
las pestañas y los extremos de las capas se doblan hacia
arriba. La superficie de la banda de rodamiento que queda
frente al tejido de la carcasa se recubre con un cemento
10 de esta invención, descrito más adelante. Se unen las ti-
rras de frotamiento y la banda de rodamiento tratada. Se
aplasta el tambor para la construcción de neumáticos y el
neumático verde se transfiere a un molde convencional para
neumáticos. Después se vulcaniza en el molde.

15 El tejido de la carcasa es el mismo descrito ante-
riormente. La banda de rodamiento se prepara en la forma
habitual extruyendo una composición constituida por:

	<u>Partes</u>
EPDM-B	75
20 EPDMO-C	25
Negro de humo (Vulcan 3H)	80
Aceite parafínico (Sunpar 150)	50
Oxido de cinc	5
Acido esteárico	1
25 Azufre (Crystex 90)	1,25
2,2'-ditio-bis-benzotiazol	1,5
N-nitrosodifenilamina	3



1 El EPDM-B es un copolímero de unidades de etile-
no/propileno/1,4-hexadieno (proporciones en peso 53,5/40/
6,5) preparado por copolimerización en tetracloroetileno
en presencia de un catalizador de coordinación previamente
5 formado, obtenido mezclando VOCl_3 y monocloruro de di-iso
butilaluminio de acuerdo con los procedimientos generales
de la patente estadounidense 2.933.480. El copolímero tie
ne una viscosidad Mooney (ML-4/250°F (121°C)) de 70 y al-
rededor de 0,6 moles de insaturación etilénica por kilo-
10 gramo.

 El EPDM-C es un copolímero de unidades de etileno/
propileno/1,4-hexadieno (proporciones en peso 59/36/5)
preparado por copolimerización en tetracloroetileno en pre-
sencia de un catalizador de coordinación obtenido in situ
15 combinando VCl_4 y monocloruro de di-isobutilaluminio,
de acuerdo con los procedimientos generales de la paten-
te estadounidense 2.933.480; la modificación hidroge-
nada se utiliza de acuerdo con la patente estadounidense
3.051.690. El copolímero tiene una viscosidad Mooney
20 (ML-4/250°F (121°C)) de 40.

 El cemento se prepara mezclando en un molino
la composición dada a continuación, dispersando la compo-
sición mezclada resultante en hexano, agregando 35 pcp
más de "Betaprene H-100" y ajustando el contenido en só-
25 lidos a un valor del 14 % en peso.



TABLA VIII

		<u>Partes</u>
1	EPDM-B	100
	Negro SAF	90
5	Oxido de cinc	5
	Aceite parafínico	15
	Resina isoprenoidea ("Betaprene H-100")	40
	Dimetilditiocarbamato de cinc	1
	Disulfuro de tetrametiltiuram	1
10	2,2'-ditio-bis-benzotiazol	0,8
	Azufre	2
	Naftenato de manganeso	3

El cemento se expone al aire de la siguiente forma.

15 Se inserta un tubo de vidrio de 1/4 pulgadas de diámetro (6,3 mm) en un depósito que contiene 5 galones (18,9 litros) del cemento. Se fuerza el aire a través del tubo de vidrio y al interior del cemento a un caudal de 1300 cc/minuto aproximadamente, durante unos 20 minutos.

20 En la aplicación, el cemento se pinta sobre la cara inferior de la banda de rodamiento extruída y se deja secar durante 20 a 30 segundos aproximadamente. El revestimiento se cubre con un forro de algodón y la banda de rodamiento se mantiene durante 16 horas a la temperatura ambiente. Opcionalmente, la banda de rodamiento recubierta
25 puede ser utilizada inmediatamente después de seca o el re-



1970

1 vestimiento puede ser cubierto con un forro de algodón,
conservando la banda de rodamiento hasta que es neces-
ria.

5 Cuando la banda de rodamiento recubierta se colo-
ca sobre un tejido para carcasa que está situado en el
tambor de construcción, la banda presenta una pegajosi-
dad adecuada y permanece en su sitio sin abrirse la ranu-
ra. El neumático verde es vulcanizado durante 20 minutos
a 174°C en una prensa para neumáticos como la prensa
10 "Bag-O-Matic". Después de vulcanizado, el neumático se
somete a prueba mediante un ensayo de carga graduada, en
el que el neumático se monta en una llanta, se hincha y
se hace girar bajo una carga de fricción apoyada contra
el neumático.

15 Los neumáticos preparados por incorporación del
cemento expuesto al aire en la forma antes descrita fue-
ron probados hasta que el neumático falló por disociación
de sus partes. El ensayo se realizó a una velocidad de 50
millas/hora (80 km/hora) con cargas crecientes de (a) 790
20 libras (358,3 kg) durante 8 horas, (b) 948 libras (430 kg)
durante 16 horas, (c) 1106 libras (501,7 kg) durante
25 horas, (d) 1185 libras (537,6 kg) durante 24 horas,
(e) 1264 libras (573,3 kg) durante 24 horas, (f) 1343 li-
bras (609,2 kg) durante 24 horas y (g) 1422 libras
25 (645,0 kg) durante 24 horas. Se halló que estos neumáticos



1970

1 eran equivalentes o mejores que los neumáticos comercia-
les convencionales de butadieno/estireno de construcción
similar en los que no se utiliza el cemento expuesto al
aire de esta invención.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

10

15

20

25



REIVINDICACIONES

1
1. Un procedimiento para dotar de pegajosidad a un copolímero EPDM que consiste en:

5 (a) recubrir una superficie del copolímero con un cemento preparado mezclando en una solución en disolvente alrededor de 5 a 25 % en peso de sólidos de

(1) un copolímero EPDM elastomérico,

10 (2) 1 a 100 partes de una resina cíclica orgánica polar, con un peso molecular de 200 como mínimo, por cada 100 partes de copolímero y

15 (3) 1 a 10 partes de una sal orgánica, soluble en aceite, de un metal de transición por cada 100 partes de copolímero, siendo la sal orgánica un naftenato, linoleato, resinato u octoato de manganeso, hierro, cobalto, níquel o cobre;

(b) secar el cemento aplicado; y

(c) exponer el cemento seco a un agente activante.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el agente activante es aire.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la resina cíclica orgánica es una resina isoprenoide, terpenoide o de fenol-aldehído insensible al calor.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el agente activante es la luz fluorescente en com-



1970

1 binación con aire u oxígeno.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el copolímero EPDM en el cemento es un copolímero de etileno/propileno/1,4-hexadieno.

5 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el agente activante es la luz ultravioleta en combinación con aire u oxígeno.

10 7. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el revestimiento de cemento es activado por exposición al aire antes de ser aplicado sobre la superficie del copolímero.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que el copolímero EPDM en el cemento es un copolímero de etileno/propileno/1,4-hexadieno.

15 9. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que la resina cíclica orgánica polar es una resina isoprenoide, terpenoide o de fenol-aldehído insensible al calor.

20 10. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA DOTAR DE PEGAJOSIDAD A UN COPOLIMERO EPDM".

25

381311



1970

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y tres páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 30 Junio 1970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

381311