



413463

413463 1

Int. Cl. <u>B29C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: COPOLYMER RUBBER & CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: P.O. Box 2591.-BATON ROUGE.- LOUISIANA

70821.- ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "UN METODO DE PREPARACION DE UN OBJETO
CON UNA SUPERFICIE ELASTOMERICA PARA ADHE
RIR UN REVESTIMIENTO A LA MISMA".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 242.209 del 7-4-72

anc.-

413463



1 Esta invención se refiere a productos destinados a proteger las superficies de la destrucción o deterioro por los impactos, abrasión y similares y se refiere a un método para la preparación de los mismos.

5 Con objeto de amortiguar los impactos y/o proteger las superficies contra la destrucción o el deterioro, como resultado de los impactos o abrasión, se ha convertido en práctica común dotar a las superficies expuestas al impacto o abrasión de una tira de acolchamiento o defensa de un material elastomérico. Estas tiras de acolchamiento o defensa
10 han encontrado un amplio y aceptable uso en automóviles u otros vehículos, como tiras parachoques o sobre otras secciones del automóvil o vehículo sometidas a impactos o abrasión. Son ampliamente utilizadas también sobre muebles, electrodomésticos y similares, expuestos a impactos o abrasión.
15

 Con objeto de evitar el uso de una tira de acolchamiento o defensa poco atractiva o de una tira que no se adapte a la decoración o combinación de colores del objeto protegido, es conveniente que la tira de acolchamiento o
20 defensa esté provista de una superficie de material elastomérico con un recubrimiento que contenga agentes tintóreos, como tintes o pigmentos, u otros materiales que hagan que la tira de acolchamiento o defensa sea más atractiva o se adapte al esquema de color o decoración del objeto que está siendo protegido.
25

 Ha sido difícil conseguir un recubrimiento decorativo o coloreado sobre la superficie expuesta de una tira elastomérica de acolchamiento o defensa debido a la incapacidad de unir fuerte o permanentemente el revestimiento o
30 capa de fondo al material elastomérico subyacente. Como re-

- 3 -
413463



1 sultado de ello, las tiras de revestimiento aplicadas se des-
garran, forman copos o se separan de alguna otra manera de
la superficie, en respuesta a un impacto de flexión o simi-
lar. El resultado es que la tira de acolchamiento o defensa
5 se vuelve menos atractiva que antes.

En otros casos se ha tratado de mejorar la adhesión
entre el revestimiento superficial aplicado y la superficie
subyacente de material elastomérico, por ejemplo dotando de
aspereza a la superficie para conseguir una superficie mate
10 sobre la que puede obtenerse un mejor agarre del revestimien-
to aplicado, o por irradiación de la superficie para modifi-
carla de manera que sea más receptora del revestimiento deco-
rativo aplicado. Esta última técnica ha sido la más promete-
dora pero requiere tales cantidades adicionales de costoso
15 equipo, tiempo, mano de obra y espacio que resulta poco atrac-
tiva desde un punto de vista económico y/o de la industria
de producción en masa. Incluso entonces, continúan aparecien-
do numerosos defectos en el revestimiento, especialmente por
envejecimiento.

20 Un objeto de esta invención es proporcionar un mate-
rial de base elastomérica con un tratamiento superficial que
puede ser realizado de forma rápida y eficiente, sin una
cantidad excesiva de equipo especial o mano de obra, que
25 puede ser adaptado a las técnicas de producción en masa para
la manufactura de piezas, materiales y sistemas; que propor-
ciona una base que permite establecer una unión fuerte y per-
manente con los revestimientos decorativos o coloreados apli-
cados y a la que puede adherirse un revestimiento decorati-
vo y coloreado, flexible, sin que se produzcan separaciones
30

413463



1 en respuesta a las flexiones o impactos, proporcionando así un revestimiento decorativo o coloreado que no se separa de la tira de base durante el uso.

5 Otro objeto similar es proporcionar un método para la producción de estas tiras de material elastomérico con una superficie a la que puede adherirse fuertemente un revestimiento decorativo o coloreado, ya sea directamente o indirectamente a través de una capa de fondo.

10 De acuerdo con la práctica de esta invención, se ha encontrado que se puede obtener una base resiliente de material elastomérico para la adherencia de un revestimiento decorativo o coloreado mediante una combinación en la que se hace uso de un interpolímero elastomérico EPDM como material elastomérico, con un número de grupos etilénicos o acetilénicos insaturados suficientes para permitir la modificación de la superficie por la reacción que se cree que tiene lugar a través del elastómero EPDM insaturado, exponiendo la superficie a estas condiciones reactivas y después aplicando a la superficie que ha reaccionado un compuesto organosilícico en forma de silano, su producto de hidrólisis o su producto de polimerización, en el que el silano contiene de 1 a 3 grupos altamente hidrolizables unidos al átomo de silicio y por lo menos un grupo orgánico de 1 a 8 átomos de carbono conteniendo un grupo altamente funcional, tal como amino, éster, epoxi, etileno insaturado o preferiblemente un grupo mercapto.

25 Los elastómeros EPDM constituyen ahora un artículo muy conocido en el mercado. Los elastómeros EPDM preferible-

30

413463



1 mente empleados en la práctica de esta invención comprenden
los interpolímeros de etileno, teniendo por lo menos una mo-
noolefina de 3 a 16 átomos de carbono (preferiblemente de 3
5 a 7 átomos de carbono) y un polieno, preferiblemente un po-
lieno poli-insaturado no conjugado, tal como 1,4-ciclohexa-
dieno, dicitlopentadieno y preferiblemente un polieno cícli-
co puenteado, no conjugado, tal como un alquiliden-norborne-
no o un alquenil-norborneno en el que el grupo alquilideno
o el grupo alquenilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono y
10 que puede ser representado por monómeros como el 5-etiliden-
2-norborneno, 5-propiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-nor-
borneno y 5-isobutiliden-2-norborneno.

El interpolímero EPDM es preferiblemente formulado
15 con etileno y con propileno como la otra monoolefina, en una
relación molecular de 45-90 % de etileno a 55-10 % de propi-
leno. La cantidad de polieno no es crítica siempre que el in-
terpolímero contenga grupos etilénicos o acetilénicos insa-
20 turados que sean capaces de experimentar modificación quími-
ca. En la práctica, se prefiere hacer uso de un interpolíme-
ro EPDM formado con polieno suficiente para proporcionar de
2 a 25 dobles enlaces carbono-carbono por cada 1000 átomos
de carbono. Para una descripción más detallada de la prepa-
25 ración de los interpolímeros EPDM que pueden ser utilizados
en la práctica de esta invención, remitimos a la solicitud
de patente estadounidense copendiente de Boozer y colabora-
dores, número de serie 2367, presentada el 12 de Enero de
1970 o a las patentes estadounidenses publicadas números
3.538.190, 3.538.192 y 3.574.176.

30 El tratamiento superficial para proporcionar una pri-

413463



1 mera reacción de activación se realiza después de que el in-
terpolímero ha sido moldeado o configurado de alguna otra
manera en la forma del producto final y curado, por ejemplo
5 en forma de tira de acolchamiento o defensa o de otro obje-
to.

El fenómeno que tiene lugar para que la superficie
tratada sea más receptiva al compuesto organosilícico y al
revestimiento coloreado o decorativo posterior no se cono-
ce todavía. Lo que se sabe es que después de una exposición
10 breve o prolongada a las condiciones de activación, tiene
lugar una reacción, probablemente a través de los grupos in-
saturados que quedan en el elastómero EPDM curado, que pro-
porciona una modificación de las características superficia-
les que actúa mejorando la relación de inter-adhesión. Es
15 sabido que esta activación puede ser conseguida mediante ex-
posición breve o prolongada al ozono, durante un periodo de
tiempo que depende en parte de la concentración de ozono y
de la temperatura. Por ejemplo, será suficiente una exposi-
ción de algunos segundos a una atmósfera en la que el ozono
20 se encuentra a una concentración de 100 partes por 1000 mi-
llones de partes, mientras que son suficientes unos periodos
de exposición superiores, por ejemplo de 15 segundos como
mínimo, a concentraciones más bajas. Los tiempos citados
25 son mínimos ya que pueden utilizarse tiempos de exposición
más prolongados para conseguir los efectos deseados, siempre
que la exposición prolongada no sea perjudicial para el ma-
terial. Aunque no es eficaz tan inmediatamente, la modifica-
ción de la superficie puede conseguirse por exposición al
30 ozono producido por envejecimiento acelerado o el producido

413463



1 por radiación con la luz solar directa o preferiblemente con
luz ultravioleta o por exposición prolongada al aire que con-
tenga una pequeña cantidad de ozono. Se cree que la reacción
que tiene lugar es una reacción oxidativa que se produce a
5 través de los grupos insaturados del caucho EPDM curado con
oxígeno, preferiblemente activado por radiación o en forma
de ozono o proporcionado por agentes oxigenantes químicos.

El componente organosilícico, aplicado como revesti-
miento sobre la superficie del elastómero EPDM que ha reac-
10 cionado, está seleccionado entre un silano, sus productos
de hidrólisis (silanol) o sus productos de polimerización
(polisiloxano), en los que el silano tiene la fórmula gene-
ral R_nSiX_{4-n} , donde X es un grupo altamente hidrolizable co-
mo cloro, bromo u otro halógeno, un grupo alcoxi de cadena
15 corta como metoxi, etoxi y similares, un grupo aciloxi como
acetoxi, propionoxi y similares o una amina, n es un número
entero de 1 a 3 y R es hidrógeno o un grupo orgánico en el
que por lo menos uno de los grupos R es un grupo orgánico
que contiene un grupo funcional, tal como un grupo etilénico
20 insaturado, un grupo amino, un grupo epoxi o un grupo és-
ter y preferiblemente un grupo mercapto. Son representati-
vos de estos silanos el vinyl-triclorosilano, dialil-diclo-
rosilano, γ -aminopropiltriétoxisilano, γ -mercaptopropil-
trimetoxisilano y similares.

25 El compuesto organosilícico es preferiblemente apli-
cado en forma de silano, por ejemplo el γ -mercaptopropil-
trimetoxisilano o γ -aminopropiltriétoxisilano, que son lí-
quidos que pueden ser aplicados sobre la superficie tratada
a brocha, por pulverización, por inundación y similares, a
30 una concentración del 100 %. Sin embargo, se prefiere y re-

413463



1 sulta más económico recubrir la superficie tratada del ma-
terial elastomérico EPDM con una solución del compuesto or-
ganosilícico en un disolvente adecuado, como hexano, bence-
no, disolventes clorados y similares, a concentraciones a
5 las que la cantidad de organosilicio puede oscilar entre
2,5 % y 50 % del peso de la composición.

Es suficiente aplicar solamente una capa monomole-
cular del compuesto organosilícico como revestimiento so-
bre la superficie pretratada, aunque pueden aplicarse capas
10 más gruesas sin pérdida de la resistencia de la unión entre
la superficie tratada combinada y el revestimiento decora-
tivo o coloreado. Desde un punto de vista económico, es in-
deseable aplicar cantidades excesivas de compuesto organo-
silícico, debido a su precio de coste relativamente elevado.
15 Será suficiente aplicar una cantidad que dé un peso seco de
revestimiento del orden de 110 g por cada 100 pies² (9,29
m²) de superficie. El revestimiento aplicado puede dejarse
secar al aire o puede acelerarse el secado a temperaturas
elevadas.

20 Es conveniente hacer uso de un revestimiento deco-
rativo o coloreado formado por un componente aglutinante
que posea propiedades elásticas, algo similares a las del
material de base. Estos vehículos, utilizados en los reves-
timientos decorativos o coloreados, han sido formulados a
25 partir de un material resinoso del tipo de poliuretano. Pue-
den formularse otros aglutinantes de estos revestimientos
coloreados o decorativos a partir de resinas del tipo alquí-
dico, preferiblemente conteniendo sustituyentes polares que
reaccionan o forman enlaces coordinados con los grupos fun-
30 cionales del compuesto organosilícico.

413463



1 Los siguientes ejemplos se dan a título ilustrativo pero no limitativo de la puesta en práctica de esta invención:

EJEMPLO 1

5 Se moldean unas tiras experimentales del siguiente compuesto, durante 30-60 minutos a 320°F (160°C) bajo una presión de 500 psi (35 kg/cm²):

	<u>Composición, partes en peso</u>	<u>Material</u>
	50	EPDM (Epsyn 4506)
10	50	EPDM (Epsyn 5508)
	85	Negro de humo (negro FEF)
	25	Arcilla dura
	25	Shellflex 371N
	5	Oxido de cinc
15	3	Mots nº 1
	3	Dibutilditiocarbamato de cinc
	1	4,4'-ditiomorfolina
	0,5	Dietilditiocarbamato de telurio
	0,5	Azufre.

20 La formulación de mezcla anterior es simplemente representativa de las mezclas de caucho moldeadas en diversos tipos de objetos para uso en la práctica de esta invención. El Epsyn 4506 es un interpolímero de la Copolymer Rubber & Chemical Corporation, Baton Rouge, Louisiana, con una relación de etileno a propileno de 2:1, conteniendo alrededor de 5 partes por ciento de polieno. El Epsyn 5508 es similar al Epsyn 4506, a excepción de que la relación de etileno a propileno es más alta. El Shellflex 371N es un aceite diluyente y el Mots nº 1 es un acelerante de la vul-

30

413463



1 canización comercial, exclusivo de una firma.

Después de limpiar la superficie con tolueno, un grupo de las piezas experimentales moldeadas se expone durante 30 segundos y otro grupo durante 24 horas en un recinto calentado a 100°F (38°C) y conteniendo 100 partes de ozono por cada 1000 millones.

Después de la exposición, las piezas experimentales reciben un revestimiento de γ -mercaptopropiltrimetoxisilano en solución al 50 % en hexano y se dejan secar al aire.

El pintado se realiza sumergiendo en una capa de fondo que contiene un aglutinante de poliuretano (DEM-32797 Pittsburgh Plate Glass). La capa de fondo se seca al aire y se cura durante 10 minutos a 250°F (121°C). La pintura se seca al aire y se cura durante 40 minutos a 250°F (121°C).

El revestimiento de poliuretano pigmentado, con o sin capa de fondo, se adhiere a la superficie tratada del caucho bajo flexiones repetidas e impactos repetidos. Unas muestras de control que no han sido expuestas al ozono sino que han sido revestidas con el γ -mercaptopropiltrimetoxisilano forman escamas y saltan bajo las mismas condiciones de ensayo. Otras muestras de control expuestas al ozono pero sin el revestimiento superior de organosilicio también se pelan y saltan bajo las mismas condiciones de ensayo.

25 EJEMPLO 2

El procedimiento es el mismo del Ejemplo 1, a excepción de que en lugar de exponer las tiras al ozono, son expuestas a una luz ultravioleta durante 2 a 10 minutos. Se obtiene una relación de inter-adhesión mejorada por el revestimiento de poliuretano sobre la cara de la tira expuesta

413463



1 a la luz ultravioleta pero no sobre la cara no expuesta.

EJEMPLO 3

5 Se sigue el mismo procedimiento del Ejemplo 1, a
excepción de que en lugar de revestir las tiras experimenta-
les expuestas con una solución al 50 % de γ -mercaptopropil-
trimetoxisilano, a un grupo se aplica un revestimiento de
 γ -aminopropiltriethoxisilano y al otro se aplica un reves-
timiento de vinil-triclorosilano, de soluciones al 5 y al
10 %. Se garantiza una adhesión mejorada entre el revesti-
10 miento coloreado de poliuretano y el caucho de base tratado.

Aunque la invención ha sido descrita con referencia
a las tiras de acolchamiento o defensa, se entenderá que los
conceptos inventivos tienen aplicación en general a la com-
binación de un material de base con una superficie elastomé-
15 rica, conteniendo el caucho EPDM descrito, al que se desea
unir un revestimiento decorativo, un revestimiento coloreado
o un revestimiento protector, incluso aunque la superfi-
cie particular no sea expuesta a la acción de los impactos,
desgaste o abrasión.

20 No es esencial que el material de base esté cons-
tituido totalmente por el elastómero EPDM descrito. Será su-
ficiente que el material de base contenga este elastómero
EPDM insaturado sólo o en combinación con otros materiales
elastoméricos. Pueden garantizarse los resultados deseados
25 cuando la superficie a revestir ha sido formulada con cau-
cho SBR, caucho de isopreno, cauchos de polibutadieno, cau-
chos EPM, cauchos naturales y cauchos sintéticos similares,
conteniendo una cantidad del elastómero EPDM insaturado des-
crito como componente esencial del material de base, prefe-
30 riblemente en una proporción superior al 25 % en peso y has-



1 ta del 100 % en peso.

Se sobreentiende que pueden introducirse cambios en los detalles de la formulación y operación sin apartarse del espíritu de la invención, especialmente definido en las Reivindicaciones del apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un objeto con una superficie elastomérica para adherir un revestimiento a la misma, caracterizado porque comprende las etapas de producir el objeto con una superficie que contenga un material elastomérico EPDM con cierto grado de insaturación, exponer la superficie que ha de ser revestida a condiciones de reacción de los grupos insaturados y revestir la superficie expuesta con un compuesto organosilícico en forma de silano, de sus productos de hidrólisis o de sus productos de polimerización, en el que el silano contiene de 1 a 3 grupos altamente hidrolizables y por lo menos un grupo orgánico unido al átomo de silicio conteniendo dicho grupo orgánico un grupo altamente funcional.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que el material elastomérico de EPDM se forma por copolimerización de etileno, una monoolefina de 3 a 16 átomos de carbono y un polieno.

3. Un método según la Reivindicación 2, en el que el EPDM está constituido por etileno, propileno y un polieno en el que la relación etileno/propileno es de 45-90 moles de etileno por 55-10 moles de propileno.

4. Un método según la Reivindicación 2, en el que

[Handwritten signature]
730

413463



1 el polieno es un alquiliden-norborneno de 2 a 5 átomos de carbono.

5 5. Un método según la Reivindicación 1, en el que el grupo altamente funcional es un grupo seleccionado entre mer-
capto, epoxi, éster, amino y un grupo etilénico o acetilénico insaturado.

6. Un método según la Reivindicación 1, en el que la superficie del material elastomérico es expuesta a un medio gaseoso que contiene ozono.

10 7. Un método según la Reivindicación 1, en el que la superficie del material elastomérico es expuesta a un medio gaseoso que contiene ozono, durante un segundo como mínimo.

15 8. Un método según la Reivindicación 1, en el que la superficie es expuesta a la luz ultravioleta durante 15 segundos como mínimo.

9. Un método según la Reivindicación 1, en el que la superficie es expuesta al ozono en aire, a temperatura elevada, durante algunos minutos como mínimo.

20 10. Un método según la Reivindicación 1, en el que el compuesto organosilícico es aplicado a partir de una solución en un disolvente.

25 11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO DE PREPARACION DE UN OBJETO CON UNA SUPERFICIE ELASTOMERICA PARA ADHERIR UN REVESTIMIENTO A LA MISMA.

7414
413463



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

5 Madrid, 7 abril 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30