



421293

F.C-29-1-76

CO8L; CO85

Nº 421.293

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Residencia: WILMINGTON, Delaware, 19898, U.S.A.

Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense  
Nº 319.897 del 29 de Diciembre de 1972.

Enunciado: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN  
SUBSTRATO FLEXIBLE DE CAUCHO HIDROCARBONADO "

142:293



1

RESUMEN DE LA INVENCION

El substrato de caucho hidrocarbonado flexible acabado con un esmalte acrílico termoendurecible es útil para los parachoques de automóviles y camiones, paneles de relleno flexi-  
bles situados entre el parachoques y el chasis, prolongacio-  
nes flexibles de los guardabarros, piezas exteriores flexi-  
bles de garnitura y otras piezas absorbentes de energía y de los impactos y tiene la siguiente estructura:

5

10

(1) un acabado de un esmalte acrílico termoendurecible reticulado, formado por:

15

(A) un polímero acrílico de metacrilato de metilo o estireno, un metacrilato de alquilo de 2 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo o un acrilato de alquilo de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo, un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo o una mezcla de los mismos; y un ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado y  
(B) un condensado termo-reactivo tal como una resina de melamina-formaldehido alquilada o un poli-isocianato;

20

firmemente adherido a

25

(2) un caucho hidrocarbonado, saturado o insaturado, superficialmente activado, tal como un caucho formado por un copolímero de etileno-propileno que puede contener un monómero diénico copolimerizado, un caucho formado por un copolímero de estireno-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de poli-isopreno o caucho butílico.

1421293



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a substratos acabados y en especial a un substrato de caucho hidrocarbonado flexible acabado con un esmalte acrílico termoendurecible.

5

La industria de manufactura de automóviles y camiones está utilizando actualmente parachoques de un material flexible, paneles de relleno situados entre el parachoques y el chasis, prolongaciones de los guardabarrros, piezas exteriores flexibles de garnitura y otras piezas absorbentes de energía y de los impactos para reducir los daños producidos en el caso de un pequeño impacto o una colisión.

10

Para darle al automóvil o al camión un aspecto agradable, se aplica un acabado a estas piezas. Es necesario que el acabado de las piezas presente una excelente adherencia al substrato y que sea duradero, flexible y resistente a la intemperie. Sin embargo, los substratos convencionales de caucho hidrocarbonado cubiertos con esmaltes han resultado inaceptables después de cortos periodos de uso debido a que el acabado se estropea.

15

20

El nuevo substrato revestido de esta invención posee excelentes propiedades y utiliza un caucho hidrocarbonado cuya superficie ha sido activada y un acabado de un esmalte acrílico termoendurecible particular de gran calidad.

25

COMPENDIO DE LA INVENCION

Un substrato flexible de caucho hidrocarbonado acaba-

1421293



1 do con una capa de 0,1 a 10 mils (0,0025 a 0,254 mm) de es-  
pesor de un esmalte acrílico termoendurecible reticulado;  
donde el esmalte está constituido por:

5 (A) de 70 a 95 % en peso de un polímero acrílico cons-  
tituido esencialmente por:

- (1) 19-44 % en peso, calculado sobre el peso del polímero  
acrílico, de estireno o de un metacrilato de alquilo  
que contiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo al-  
quilo;
- 10 (2) 50-75 % en peso, calculado sobre el peso del polímero  
acrílico, de un metacrilato de alquilo conteniendo de  
6 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo o de un  
acrilato de alquilo de 2 a 12 átomos de carbono en el  
grupo alquilo o de una mezcla de estos constituyentes;
- 15 (3) 5-20 % en peso, calculado sobre el peso del polímero acrí-  
lico, de un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo con  
teniendo de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alqui-  
lo y
- 20 (4) 1-20 % en peso, calculado sobre el peso del polímero  
acrílico, de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente in-  
saturado;

25 (B) de 5 a 30 % en peso, calculado sobre el peso de  
los constituyentes formadores de película, de un agente re-  
ticulante compatible que o bien es una resina de melamina-  
formaldehído alquilada conteniendo de 1 a 8 átomos de car-

421293



1 bono en el grupo alquilo o bien es un poli-isocianato,  
y donde el substrato flexible de caucho hidrocarbonado com  
prende

5 un caucho hidrocarbonado saturado o insaturado, ac-  
tivado superficialmente, tal como un caucho de copolí-  
mero de etileno-propileno que puede incluir un monóme-  
ro diénico copolimerizado, un caucho de copolímero de  
estireno-butadieno, un caucho de polibutadieno, un  
caucho de poli-isopreno o un caucho butílico.

10 DESCRIPCION DE LA INVENCION

El nuevo substrato flexible acabado de esta invención  
preferiblemente lleva un acabado del esmalte con un espesor  
de aproximadamente 1,5 a 2,0 mils (0,0381 a 0,0508 mm) y op-  
cionalmente una capa de imprimación de 0,5 a 1,0 mils  
15 (0,0127 a 0,0254 mm) de espesor firmemente adherida a un  
substrato flexible de caucho hidrocarbonado. Típicamente, el  
nuevo producto de esta invención se utiliza como parachoques  
para automóviles y camiones y el substrato está firmemente  
adherido a un elemento de acero.

20 El dibujo ilustra la invención. El acabado 1 de esmal-  
te acrílico termoendurecible está firmemente adherido a una  
imprimación 2 que a su vez está adherida al substrato flexi-  
ble 3 de caucho hidrocarbonado.

25 La composición de revestimiento utilizada en esta in-  
vención contiene alrededor de 5-50 % de constituyentes sólidos



421293

1 dos formadores de película y preferiblemente alrededor de  
20-40 % en peso. La nueva composición puede ser transparen  
te o pigmentada y, si está pigmentada, contiene alrededor  
5 de 0,1 a 30 % en peso de pigmento. Preferiblemente, las com  
posiciones pigmentadas presentan una relación de pigmento a  
ligante de 5/100 a 40/100.

Los constituyentes formadores de película utilizados  
en la composición de revestimiento contienen 70-95 % en pe-  
so de un polímero acrílico y, correspondientemente, 30-5 %  
10 en peso de un agente reticulante compatible y preferiblemen  
te alrededor de 85-90 % en peso del polímero acrílico y 10-  
15 % en peso del agente reticulante. Una composición prefe  
rida contiene 87 % en peso del polímero acrílico y 13 % en  
peso de una resina de melamina-formaldehído alquilada.

15 Los polímeros acrílicos utilizados en la composición  
de revestimiento se preparan por técnicas convencionales de  
de revestimiento se preparan por técnicas convencionales de  
polimerización en las que los monómeros se mezclan con di-  
solventes y catalizadores de polimerización y se calientan  
a unos 75-150°C, durante 2 a 6 horas aproximadamente, para  
20 formar un polímero que tiene una viscosidad relativa de  
1,05-1,30 aproximadamente y de preferencia alrededor de  
1,06-1,20.

La viscosidad relativa es el valor obtenido dividiendo  
25 el tiempo de efluencia de la solución del polímero por  
el tiempo de efluencia del disolvente utilizado para formar

1421293



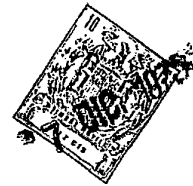
1 la solución de polímero anterior. Los tiempos de efluencia se  
miden por el procedimiento de la norma ASTM D-445-46 T, Mé-  
todo B, utilizando como solución del polímero 0,5 g de este  
último disueltos en metil-etil-cetona hasta obtener 50 cm<sup>3</sup>  
5 de solución. El tiempo de efluencia se mide a una temperatura  
de 30°C en un aparato corriente vendido bajo la denominación  
de viscosímetro de Ostwald modificado.

Los disolventes típicos que se utilizan para prepara-  
rar el polímero acrílico y también como diluyentes en la com-  
10 posición de revestimiento utilizada en esta invención, son  
tolueno, xileno, acetato de butilo, acetato de etilo, acetona,  
metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, alcohol etílico,  
alcohol butílico y otros hidrocarburos aromáticos, hidrocar-  
buros cicloalifáticos, ésteres, éteres, cetonas y alcoholes,  
15 como los empleados convencionalmente.

Se utiliza alrededor de 0,1-4 % en peso de un cata-  
lizador de la polimerización, calculado sobre el peso de los  
monómeros empleados para preparar el polímero acrílico. Los  
catalizadores típicos son el azo-bi-isobutironitrilo, azo-bi-  
20 ( $\alpha,\gamma$ -dimetil-valeronitrilo), peróxido de benzoilo, peroxipiva-  
lato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo y similares.  
Puede utilizarse hasta un 5 % en peso de un agente de trans-  
ferencia de cadena para controlar el peso molecular, como do-  
decilmercaptano o bencenotiol.

25 El polímero acrílico de la composición de revesti-

421293



1 miento utilizada en esta invención contiene 19-44 % en peso,  
sobre el polímero acrílico, de un metacrilato de alquilo de  
2 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo o de estireno o  
de una mezcla de metacrilato de alquilo y estireno. Los meta-  
5 crilatos de alquilo típicos que pueden utilizarse aquí son el  
metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de  
propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, me-  
tacrilato de isobutilo y similares. Preferiblemente, el polí-  
mero acrílico contiene de 20 a 32 % en peso de metacrilato de  
10 metilo.

El polímero acrílico también contiene de 50 a 75 % en  
peso, calculado sobre el peso del polímero acrílico, de un me-  
tacrilato de alquilo de 6 a 12 átomos de carbono en el grupo  
alquilo o de un acrilato de alquilo de 2 a 12 átomos de carbo-  
15 no en el grupo alquilo o de una mezcla del metacrilato de al-  
quilo y el acrilato de alquilo. Los metacrilatos de alquilo  
típicos que pueden utilizarse aquí son el metacrilato de he-  
xilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, me-  
tacrilato de nonilo, metacrilato de decilo y metacrilato de  
20 laurilo. Los acrilatos de alquilo típicos que pueden utilizar-  
se aquí son el acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrila-  
to de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de hexilo, acri-  
lato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de nonilo,  
acrilato de decilo, acrilato de laurilo y similares. Prefe-  
25 riblemente, el polímero acrílico contiene de 55 a 65 % en pe-

421293



1 so de un acrilato de alquilo de 2 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, de preferencia acrilato de butilo.

5 El polímero acrílico contiene de 5 a 20 % en peso, preferiblemente de 8 a 12 % en peso, de un acrilato de hidroxialquilo o de un metacrilato de hidroxialquilo o de una mezcla de ambos, que contiene de 2 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo. Los compuestos típicos de este tipo son el acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y similares. Se prefiere el acrilato de hidroxietilo.

10 El polímero acrílico contiene de 1 a 20 % en peso de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y preferiblemente de 1 a 5 % en peso del ácido. Los ácidos típicos son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido etacrílico, ácido propilacrílico y similares. Se prefieren el ácido metacrílico y el ácido acrílico.

15 El siguiente es un polímero acrílico preferido:  
20 a 32 % en peso de metacrilato de metilo,  
20 55 a 65 % en peso de acrilato de butilo,  
8 a 12 % en peso de acrilato de hidroxietilo,  
1 a 5 % en peso de ácido acrílico o de ácido metacrílico.

25 Un polímero especialmente preferido que da un acabado de gran calidad es el que contiene 61 % de acrilato de butilo, 26 % de metacrilato de metilo, 10 % de acrilato de 2-hidroxi-

421293



1 etilo y 3 % de ácido acrílico.

En el esmalte acrílico puede utilizarse una mezcla de polímeros acrílicos duros y blandos.

5 El agente reticulante de la composición de revestimiento utilizada en esta invención es compatible con el polímero acrílico y puede ser una resina de melamina-formaldehído alquilada o un poli-isocianato. Las resinas de melamina-formaldehído alquiladas típicas contienen de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo y son resinas muy conocidas en este campo. Estas resinas se preparan por técnicas convencionales en las que un alcohol alquílico inferior, como metanol, etanol, butanol, isobutanol, propanol, isopropanol, hexanol, 2-etilhexanol y similares, se hace reaccionar con una melamina-formaldehído para formar grupos alcoxi colgantes.

15 Las resinas de melamina preferidas para uso en esta invención son las resinas de melamina-formaldehído butiladas, resinas de melamina-formaldehído metiladas/butiladas y hexa(metoximetil)melamina.

20 Puede utilizarse un catalizador ácido en la composición de revestimiento, como ácido p-toluensulfónico o fosfato ácido de butilo. Es necesario un catalizador ácido si el polímero acrílico carece de grupos ácidos o si es necesario curar a baja temperatura o si se utiliza una resina de melamina altamente eterificada como la hexa(metoximetil)melamina.

25 En la composición de revestimiento pueden utilizarse



421293

1           diversos poli-isocianatos orgánicos, entre los que se encuen-  
tran poli-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y heterocí-  
clicos. Los poli-isocianatos típicos son, por ejemplo, meti-  
len-bi-(4-ciclohexilisocianato), tetrametilen-di-isocianato,  
5 hexametilen-di-isocianato, etilen-di-isocianato, ciclohexilen-  
1,2-di-isocianato y similares.

También pueden utilizarse los poli-isocianatos de un  
biuret, por ejemplo el biuret de hexametilen-di-isocianato  
preparado según Mayer y colaboradores, patente estadounidense  
10 nº 3.245.941, publicada el 12 de Abril de 1966.

En la composición de revestimiento acrílica termoendu-  
recible empleada en esta invención también pueden utilizarse  
plastificantes orgánicos, en proporciones de hasta 1 a 10 %  
en peso, calculado sobre el peso de los constituyentes forma-  
15 dores de película. Pueden utilizarse plastificantes monoméri-  
cos y poliméricos como los plastificantes a base de ésteres  
ftálicos y, en particular, ftalatos de alquilo y cicloalquilo  
en los que los grupos alquilo contienen de 2 a 10 átomos de  
carbono, como ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, ben-  
20 cilftalato de butilo, ftalato de dicitclohexilo y sus mezclas.  
También pueden utilizarse como plastificantes los aceites de  
soja epoxidados y los alquidos exentos de aceite y modifica-  
dos con aceite. También pueden emplearse en la composición  
de revestimiento de esta invención las resinas poliéster como  
25 los ésteres de alquilenglicol de ácido adípico y benzoico,

421293



1           por ejemplo adipato-benzoato de etilenglicol, adipato-benzoato de neopentilglicol y adipato-benzoato-ftalato de etilenglicol.

5           La composición de revestimiento empleada en esta invención puede estar pigmentada. Los pigmentos típicos que pueden ser utilizados son los óxidos metálicos, preferiblemente dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro y similares, escamas metálicas, como escamas de aluminio, polvos metálicos, hidróxidos metálicos, pigmentos "Afflair", es decir, mica recubierta con dióxido de titanio, sulfatos, carbonatos, 10 negros de humo, sílice, talco, arcilla de China y otros pigmentos, colorantes orgánicos y lacas.

15           Pueden incorporarse otras resinas compatibles a la composición de revestimiento utilizada en esta invención, como copolímeros de cloruro de vinilo, poliuretanos, acetatobutirato de celulosa y resinas de silicona. Asimismo, pueden incorporarse a la composición de revestimiento estabilizantes a la luz ultravioleta.

20           La composición de revestimiento acrílica termoendurecible puede adoptar la forma de un acabado acuoso por neutralización del polímero con amoníaco o con una amina, como dietanolamina, y después adición de agua para formar la composición. Cualquiera de los aditivos, resinas, plastificantes y pigmentos antes mencionados pueden incorporarse a la composición 25 acuosa utilizando técnicas convencionales.



421293

1  
  
5  
  
10  
  
15  
  
20  
  
25

El acabado acrílico reticulado resultante debe ser flexible y duradero. El acabado debe tener una resistencia a la tracción de 1000-2000 libras por pulgada cuadrada (70-140 kg/cm<sup>2</sup>) y un alargamiento a la ruptura de 50-110 % aproximadamente. Esto contrasta con un acabado acrílico reticulado convencional cuyo alargamiento a la ruptura es del 4-8 %.

Puede utilizarse una composición de imprimación en el substrato flexible de caucho hidrocarbonado de esta invención para aumentar la adhesión del esmalte acrílico termoendurecible al substrato. Las imprimaciones típicas que pueden utilizarse son de un éter de polialquilenglicol terminado en hidroxilo reticulado con un di-isocianato aromático y un poliéster cuya cadena ha sido prolongada con un di-isocianato orgánico y reticulado con una resina de melamina-formaldehído alquilada.

Las imprimaciones preferidas de los tipos citados son las siguientes: un éter de polipropilenglicol terminado en hidroxilo reticulado con toluen-di-isocianato y un poliéster isoftálico cuya cadena ha sido prolongada con metilen-bi(ciclohexilisocianato) y reticulado con resina de melamina-formaldehído alquilada.

Cualquiera de los pigmentos y otros aditivos antes mencionados puede ser agregado a las imprimaciones. Preferiblemente, en la imprimación se utilizan el negro de humo y los pigmentos extendedores.

421293



1 El substrato flexible de caucho hidrocarbonado puede  
ser uno cualquiera de los conocidos elastómeros hidrocarbóna-  
dos saturados o insaturados, es decir, los que contienen sola-  
mente carbono e hidrógeno. Se prefiere utilizar uno de los  
5 elastómeros de copolímero de etileno-propileno, especialmente  
los vulcanizables por el azufre gracias a la inclusión de 1 a  
10 % en peso de un dieno no conjugado, debido a su mayor re-  
sistencia al envejecimiento oxidativo y térmico; sin embargo,  
también pueden utilizarse el caucho butílico, el caucho de es-  
10 tireno-butadieno, el caucho de polibutadieno o el caucho de  
poli-isopreno (natural o sintético). Entre los cauchos de eti-  
leno-propileno se prefieren especialmente los copolímeros que  
contienen 50-75 % en peso de etileno, 25-45 % en peso de pro-  
pileno y 2-8 % en peso de un dieno no conjugado como 1,4-hexa-  
15 dieno, 5-etiliden-2-norborneno o dicitlopentadieno.

Estos cauchos hidrocarbonados deben ser activados su-  
perficiealmente mediante uno de los tratamientos químicos, eléc-  
tricos o a la llama ya conocidos para activar las superficies  
hidrocarbonadas, de manera que sean mojados más fácilmente  
20 por los revestimientos aplicados sobre los mismos y se adhie-  
ran más tenazmente a aquéllos. Estos tratamientos incluyen la  
oxidación superficial por exposición de la superficie a pro-  
ductos químicos oxidantes como los cromatos, permanganatos o  
el ozono; ataque por ácidos fuertes; exposición de la super-  
25 ficie a una descarga eléctrica o a una radiación ionizante o

421293



1 no ionizante de diversos tipos o tratamiento a la llama. Un  
método especialmente preferido de activación es la exposición  
de la superficie a la luz ultravioleta en presencia de un fo-  
toactivador como la benzoquinona.

5 Los tratamientos de activación de la superficie de es-  
te tipo para el sustrato de caucho hidrocarbonado pueden in-  
cluir la provisión de delgadas capas de productos químicos o  
resinas activantes o copulantes. Como ya se ha mencionado,  
pueden utilizarse fotoactivadores con el tratamiento con luz  
10 ultravioleta. Otros productos químicos activantes o copulan-  
tes que pueden utilizarse son los monómeros polimerizables  
etilénicamente insaturados, poli-isocianatos o polímeros ter-  
minados en isocianato, epóxidos o resinas epóxidas y poliéter-  
res.

15 Un procedimiento preferido para obtener una superfi-  
cie activada sobre los cauchos de etileno-propileno-dieno con-  
siste en:

(1) limpiar la superficie del caucho con un disolven-  
te;

20 (2) secar la superficie;

(3) aplicar una solución de benzofenona al 5-10 % de  
manera que se depositen de 1,0 a 2,0 mg de benzofenona por  
pulgada<sup>2</sup> (0,155 a 0,310 mg/cm<sup>2</sup>) y después secar la superfi-  
cie;

25

1421293



1 (4) exponer la superficie a la luz ultravioleta, preferiblemente en una banda de longitudes de onda de  $365 \pm 5$  nm y después aplicar una imprimación o la capa de acabado de esmalte acrílico.

5 Para preparar el nuevo artículo revestido de esta invención, la imprimación, si se utiliza, se aplica por técnicas convencionales al substrato de caucho hidrocarbonado por los métodos habituales de aplicación tales como pulverización, pulverización electrostática, inmersión, a brocha, revestimiento por fluxión y similares. Después la imprimación se trata térmicamente entre  $95^{\circ}$  y  $145^{\circ}\text{C}$ , durante 5 a 60 minutos. A continuación se aplica el esmalte acrílico termoendurecible por uno de los métodos de aplicación antes mencionados y se trata en estufa a  $95-130^{\circ}\text{C}$  durante 15 a 60 minutos.

15 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las cantidades se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

Se prepara una solución de polímero como sigue:

	<u>Partes en peso</u>
20 <u>Parte 1</u>	
Metil-etil-cetona	1300
<u>Parte 2</u>	
Metacrilato de metilo monómero	416
Acido acrílico monómero	48
25 Acrilato de butilo monómero	975



421293

1		<u>Partes en peso</u>
	Acrilato de 2-hidroxi-etilo monómero	160
	Azo-bi-isobutironitrilo	16
	<u>Parte 3</u>	
5	Metil-etil-cetona	<u>300</u>
	Total	3215

La Parte 1 se carga en una vasija de reacción provista de agitador, condensador de reflujo, termómetro y una camisa de calefacción y se calienta a su temperatura de reflujo de unos 80°C. Se mezcla previamente la Parte 2 y se agrega a lo largo de un periodo de 90 minutos mientras se mantiene la mezcla de reacción a su temperatura de reflujo (80°C). Después se agrega la Parte 3 y la mezcla de reacción se mantiene a su temperatura de reflujo durante 2 horas más y luego se enfría a la temperatura ambiente.

La solución de polímero resultante contiene alrededor del 49 % de sólidos poliméricos. El polímero es de metacrilato de metilo/acrilato de butilo/acrilato de 2-hidroxi-etilo/ácido acrílico en una relación ponderal de 26/61/10/3 y tiene una viscosidad relativa, medida a 0,5 % de sólidos en metil-etil-cetona a 25°C, de 1,135 aproximadamente y un índice de acidez de 28-30 aproximadamente.

Se prepara una base de molino como sigue:

25

421295



1

Partes en peso

Parte 1

5	Solución de polímero (60 % de sólidos de un polímero de estireno/acrilato de butilo/acrilato de 2-hidroxietilo/ácido acrílico en una relación ponderal de 50/38/8/4 en una mezcla de disolventes hidrocarbonados y xileno, con una viscosidad Gardner Holdt de X-Z medida a 25°C)	9,00
	Tolueno	4,50
	Isopropanol anhidro	3,60
10	Nafta V.M. & P.	3,90

Parte 2

Pigmento de dióxido de titanio 63,00

Parte 3

Solución de polímero (antes descrita) 16,00

15

Total 100,00

La Parte 1 se carga en un mezclador de gran velocidad y se mezcla durante 30 minutos y después se añade la Parte 2 y se mezcla durante 1 hora más. Entonces se añade la Parte 3 y se mezcla durante 1 hora. La composición resultante se pasa  
20 después por un molino convencional de arena y se muele a 20 galones/minuto (75,7 litros/minuto) en una unidad de 8 galones (30,3 litros) para formar una dispersión de pigmento blanco con una relación de pigmento a ligante de 413/100.

25

Se prepara una composición de revestimiento mezclando entre sí los siguientes ingredientes:

42293



1

Partes en peso

	Base de molino blanca (preparada anteriormente)	17,6
	Solución de polímero (preparada anteriormente)	71,9
5	Solución de resina de melamina-formaldehído butilada (55,5 % de sólidos poliméricos en butanol, con una viscosidad Gardner Holdt de I-0 medida a 25°C)	<u>10,5</u>
	Total	100,0

10 La composición de revestimiento resultante tiene una viscosidad de 37 segundos medida en una cubeta Zahn nº 5 a 25°C.

Las propiedades físicas de la composición de revestimiento anterior se determinan utilizando una muestra patrón y son las siguientes:

15	Resistencia a la tracción	1620 libras/pulgada <sup>2</sup> (113,9 kg/cm <sup>2</sup> )
	Alargamiento a la ruptura	60 %

20 La composición de revestimiento se reduce con una mezcla de acetato de etilo y éter monobutílico de etilenglicol hasta una viscosidad de pulverización de 25 segundos, medida con una cubeta Zahn nº 2. Después la composición se pulveriza sobre un substrato de caucho "Nordel" de 1/4" (6,3 mm) de espesor, que es un caucho de un polímero de etileno-propileno-dieno y se trata en estufa durante 30 minutos a 120°C para  
25 dar un acabado con un espesor aproximado de 1,8 mils (0,0457 mm).

42129



- 1                    Antes de recubrir el caucho con la composición, su su-  
perficie se trata utilizando el siguiente procedimiento:
- 5                    (1) El substrato de caucho se sumerge en una solución al 1,5 %  
de Ridoline 72, fabricado por Amchem Products, Incorporated,  
Ambler, Pa.;
- (2) El substrato se enjuaga como sigue: Tres enjuagados de  
15 segundos, realizando el último enjuagado con agua  
desionizada;
- (3) El substrato se escurre y seca;
- 10                   (4) El substrato seco se pulveriza con una solución al 10 %  
de benzofenona disuelta en xileno, para depositar alre-  
dedor de 1,0-2,0 mg de benzofenona seca por pulgada<sup>2</sup>  
(0,155-0,310 mg/cm<sup>2</sup>) de superficie del substrato;
- (5) La superficie recubierta de benzofenona se expone a una  
15 lámpara de vapor de mercurio con camisa de cuarzo, conte-  
niendo 0,05-0,4 julios/cm<sup>2</sup> de radiación en la banda de lon-  
gitudes de onda de 365 ± 5 nm y se deja enfriar hasta unos  
50°C.

20                   El substrato de caucho con su superficie activada se  
pulveriza después con la composición anterior y se trata en  
estufa como ya se ha indicado. El acabado resultante sobre el  
substrato flexible de caucho presenta un brillo bueno y un as-  
pecto excelente y una excelente resistencia al agrietamiento  
y desportillamiento del acabado del substrato y también pre-  
25 senta una excelente resistencia a la intemperie y puede resis-

421293



1           tir la exposición a la intemperie a la luz del sol en Florida durante periodos de tiempo prolongados.

5           Una segunda serie de substratos de caucho "Nordel" de superficie tratada se pulveriza con una imprimación de poliuretano que contiene 21 % de sólidos y presenta una relación de pigmento a ligante de 80/100, en la que el ligante es un éter de polipropilenglicol terminado en hidroxilo y un agente reticulante de toluen-di-isocianato y el pigmento es una mezcla de negro de humo y un pigmento extendedor. Los substratos  
10           imprimados se tratan en estufa durante 30 minutos a 93°C. La composición de revestimiento preparada anteriormente se reduce a una viscosidad de pulverización como antes, se pulveriza sobre el substrato imprimado y se trata en estufa durante 30  
15           minutos a 120°C. El acabado resultante presenta un brillo bueno y un aspecto excelente y su resistencia a agrietarse y desportillarse del substrato es excelente incluso aunque el substrato se flexione y el acabado presenta una excelente resistencia a la intemperie y puede resistir la exposición al exterior a la luz solar de Florida durante periodos prolongados de tiempo.  
20

25           Una tercera serie de substratos de caucho "Nordel" de superficie tratada se pulveriza con una imprimación de poliuretano en la que la imprimación contiene un 25-40 % de sólidos y presenta una relación de pigmento a ligante de 30/100, el ligante es un poliéster isoftálico de cadena prolongada

42293



1 con metilen-bi-(ciclohexilisocianato) y utiliza una resina de  
melamina-formaldehido alquilada como agente reticulante. Los  
substratos imprimados se tratan en estufa durante 30 minutos  
a 120°C. La composición de revestimiento preparada anterior-  
5 mente se reduce a una viscosidad de pulverización como antes,  
se pulveriza sobre el sustrato imprimado y se trata térmica-  
mente durante 30 minutos a 120°C. El acabado resultante tiene  
un brillo bueno y un aspecto excelente y su resistencia a  
agrietarse y desportillarse del sustrato es excelente incluso  
10 cuando el sustrato se flexiona. El acabado tiene una excelen-  
te resistencia a la intemperie y puede resistir la exposición  
al exterior a la luz solar de Florida durante periodos prolon-  
gados de tiempo.

EJEMPLO 2

15 Se prepara una composición acuosa de revestimiento co-  
mo sigue:

	<u>Partes en peso</u>
Composición de revestimiento pigmentada (preparada en el Ejemplo 1)	250
20 Dietiletanolamina	5
Agua desionizada	<u>250</u>
Total	505

25 La composición de revestimiento pigmentada se carga  
en una vasija mezcladora y después se añade la dietiletanol-  
amina con agitación y se continúa mezclando durante 5 minu-

421293



1        tos. Después se agrega lentamente el agua desionizada a lo lar  
go de un periodo de 3 minutos, con agitación. La composición  
acuosa de revestimiento resultante se pulveriza sobre un subs-  
trato de caucho "Nordel" cuya superficie ha sido tratada como  
5        en el Ejemplo 1 y se seca bajo las siguientes condiciones:

      secado al aire durante 5 minutos y después  
      tratamiento en estufa a 88°C durante 30 minutos y después  
      tratamiento a 135°C durante 30 minutos.

10       El acabado resultante tiene un aspecto excelente y un  
brillo a 60° de 74. El acabado presenta una resistencia exce-  
lente a agrietarse y desportillarse del substrato cuando este  
se flexiona y su resistencia a la intemperie es excelente.

#### EJEMPLO 3

15       Se prepara una composición de revestimiento mezclando  
entre sí los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
Pasta de escama de aluminio (60 % de sólidos de escamas de aluminio en un adelgazante convencional)	6,7
20       Solución de polímero (preparada en el Ejemplo 1)	174,0
Solución de resina de melamina-formaldehído butilada (descrita en el Ejemplo 1)	<u>23,6</u>
Total	204,3

25       La composición de revestimiento resultante presenta  
un contenido de sólidos del 51 % y una relación de pigmento  
a ligante de 4/100. La composición se reduce a una viscosi-

421293



1           dad de pulverización con un adelgazante reductor convencional  
y se pulveriza sobre un substrato de caucho "Nordel" cuya su-  
perficie ha sido tratada como en el Ejemplo 1 y se imprima  
con una imprimación de poliuretano pigmentada del polipropi-  
5           leno reticulado con toluen-di-isocianato descrito en el Ejem-  
plo 1. El substrato revestido se trata en estufa durante 30 mi-  
nutos a 120°C. El acabado resultante presenta un buen aspecto  
y una adhesión excelente al substrato flexible y no se despor-  
tilla ni agrieta cuando el substrato se flexiona y su duración  
10           a la intemperie es excelente.

#### EJEMPLO 4

          Puede prepararse un acabado de gran calidad mezclando  
la solución de polímero obtenida en el Ejemplo 1 con un agente  
reticulante de poli-isocianato por ejemplo el biuret de hexa-  
15           metilen-di-isocianato. Los constituyentes se mezclan entre sí  
de manera que la relación de grupos isocianato a grupos hidro-  
xi del polímero esté comprendida entre 0,5:1 y 1,1:1. El aca-  
bado resultante puede ser pigmentado con la misma base de mo-  
lino descrita en el Ejemplo 1. La composición resultante se  
20           reduce a una viscosidad de pulverización y se aplica a un subs-  
trato de caucho "Nordel" cuya superficie ha sido tratada como  
en el Ejemplo 1 y después se trata en estufa utilizando las  
mismas condiciones que en el Ejemplo 1. El substrato de cau-  
cho "Nordel" puede ser imprimado con cualquiera de las impri-  
25           maciones descritas en el Ejemplo 1 y después revestido como

421293



1        antes. En cualquier caso, el acabado resultante tendrá propie-  
dades similares a la del acabado del Ejemplo 1, es decir,  
buen brillo, excelente aspecto, buena adhesión, excelente re-  
sistencia a la flexión, al agrietamiento y a desportillarse  
5        y buena resistencia a la intemperie.

Habiendo descrito la invención, se considera como  
una novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra  
propiedad lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

- 10                    1. Un procedimiento para la formación de un sub-  
strato flexible de caucho hidrocarbonado acabado con una  
capa de 0,1-10 mils (0,0025-0,254 mm) de espesor de un es-  
malte acrílico termoendurecible reticulado que comprende  
la aplicación del esmalte al substrato y el secado del es-  
malte para formar dicho acabado; donde los constituyentes  
15                    formadores de película del esmalte se preparan mezclando:  
(a) 70-95% en peso, calculado sobre el peso de los consti-  
tuyentes formadores de película de un polímero acrílico  
formado por polimerización de  
20                    (1) 19-44% en peso, calculado sobre el peso del polí-  
mero acrílico de un metacrilato de alquilo que con-  
tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo  
o de estireno o de una mezcla de ambos.  
(2) 50-75% en peso, calculado sobre el peso del po-  
25                    límero acrílico de un metacrilato de alquilo que



- 1                    contiene de 6 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo o de un acrilato de alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo o de una mezcla de ambos;
- 5                    (3) 5-20% en peso, calculado sobre el peso del polímero acrílico de un acrilato de hidroxialquilo o de un metacrilato de hidroxialquilo o de una mezcla de ambos, conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilo; y
- 10                   (4) 1-20% en peso, calculado sobre el peso del polímero acrílico de un ácido carboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado;

(b) 5-30% en peso, calculado sobre el peso de los constituyentes formadores de película de una melamina formaldehído alquilada compatible, conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, o de un poli-isocianato; y

donde el substrato flexible hidrocarbonado comprende un caucho hidrocarbonado saturado o insaturado, activado superficialmente, seleccionado entre el grupo formado por caucho de copolímero de etileno-propileno, caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de poli-isopreno y caucho butílico.

*pe*

421293



- 1                    2. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde se aplica una imprimación al substrato de caucho y  
después se aplica el esmalte sobre la imprimación y se deja  
secar.
- 5                    3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el  
cual el esmalte se prepara mezclando
- (a) 85 a 90% en peso, calculado sobre el peso de los cons-  
tituyentes formadores de película, de un polímero acrí-  
lico formado por polimerización.
- 10                    (1) 20-32% en peso, calculado sobre el peso del polímero;  
acrílico, de metacrilato de metilo,
- (2) 55-65% en peso, calculado sobre el peso del políme-  
ro acrílico de acrilato de butilo,
- (3) 8-12% en peso, calculado sobre el peso del polímero  
acrílico de acrilato de hidroxietilo.
- 15                    (4) 1-5% en peso, calculado sobre el peso del polímero  
acrílico de ácido acrílico; y
- (b) de 10 a 15% en peso, calculado sobre el peso de los  
constituyentes formadores de película, de una resina de  
20                    melamina-formaldehído butilada.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3,  
en el que el substrato comprende un caucho de copolímero de  
etileno propileno-dieno de superficie activada.
- 25                    5. Un procedimiento según la reivindicación 3, en  
el que el substrato comprende un caucho de copolímero de

*kg*

42-293



- 1            estireno butadieno.
6. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el substrato comprende un caucho de polibutadieno.
7. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el substrato comprende un caucho de poli-isopreno.
- 5
8. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el substrato comprende un caucho butílico.
9. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se aplica una imprimación al substrato de caucho comprendiendo ésta una mezcla de un éter de polialquilenglicol terminado en hidroxil y un di-isocianato aromático.
- 10
10. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la imprimación comprende una mezcla de un éter de polipropilenglicol terminado en hidroxil y toluen-diisocianato.
- 15
11. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la imprimación, que se aplica al substrato de caucho, comprende una mezcla de poliéster de cadena prolongada con un di-isocianato orgánico y una resina de melamina formaldehído alquilada.
- 20
12. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el substrato comprende un caucho de polímero de etileno-propileno-dieno de superficie activada, constituido esencialmente por 50-75% en peso de etileno, 25-45% en peso de propileno y 2-8% en peso de un dieno no conjugado seleccionado entre el grupo formado esencialmente de 1,4-hexadieno,
- 25

1421293



1 5-etiliden-2-norborneno y dicitlopentadieno.

5 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el substrato de copolímero de etileno-propileno-dieno de superficie activada lleva benzofenona depositada sobre su superficie y esta última ha sido expuesta a la luz ultravioleta para formar un substrato de superficie activada.

10 14. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el esmalte lleva mezclado en el 0,1-30% en peso de pigmento, en el cual los constituyentes formadores de película del esmalte se preparan mezclando:

(a) 85-90% en peso, calculado sobre el peso de los constituyentes formadores de película, de un polímero acrílico formado por polimerización

15 (1) 20-32% en peso, calculado sobre el peso del polímero acrílico de metacrilato de metilo;

(2) 55-65% en peso, calculado sobre el peso del polímero acrílico de acrilato de butilo;

(3) 8-12% en peso, calculado sobre el peso del polímero acrílico, de acrilato de hidroxietilo.

20 (4) 1-5% en peso, calculado sobre el peso del polímero acrílico de ácido acrílico; y

(b) de 10-15% en peso, calculado sobre el peso de los constituyentes formadores de película, de una resina de melamina-formaldehido butilada,

25 donde el substrato flexible de caucho hidrocarbonado

421293

129

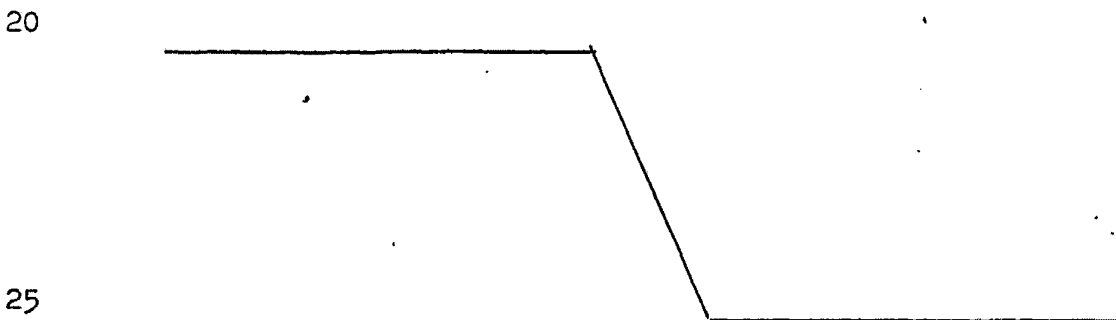


1        comprende un caucho de un polímero de etileno-propileno-  
         dieno de superficie activada, que está constituido esen-  
         cialmente por 50-75% en peso de etileno, 25-45% en peso de pro-  
5        pileno y 2-8% en peso de un dieno no conjugado seleccionado  
         entre el grupo formado esencialmente por 1,4-hexadieno, 5-  
         etiliden-2-norborneno y dicitlopentadieno y donde el subs-  
         trato flexible de caucho hidrocarbonado es activado en su  
         superficie por deposición sobre la misma de benzofenona y  
         exposición de la superficie a la luz ultravioleta.

10        15. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
         en el que el agente reticulante del esmalte acrílico es un  
         di-isocianato alifático o un di-isocianato cicloalifático.

15        16. Un procedimiento según la reivindicación 15,  
         en el que el di-isocianato es el biuret de hexamtilen-di-  
         -isocianato.

17. Se reivindica por último como objeto sobre el  
         que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
         " UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN SUBSTRATO FLEXI  
20        BLE DE CAUCHO HIDROCARBONADO ".



*be*

421293

29



1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria Descriptiva que consta de treinta y una  
páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 7 de Diciembre de 1973

5

BERNARDO UNGRIA  
p.p.

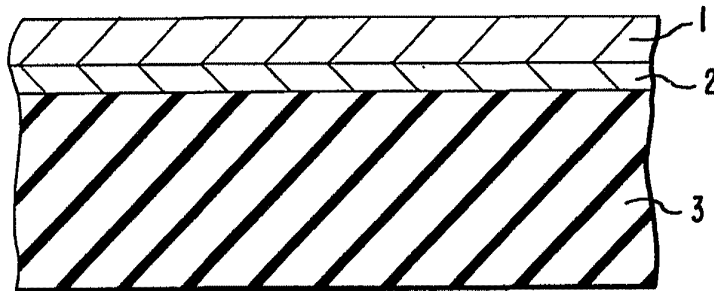
10

15

20

25

421293



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 7 DE Diciembre DE 1973  
BERNARDO USORÍA  
P. P.