

430814

Case 3-9039/GC 647/1+2

Int. Cl.²: C08J // B29H

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN METODO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA ENTRE UNA COMPOSICION ELASTOMERICA VULCANIZABLE Y UNA SUPERFICIE METALICA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la unión de composiciones elastoméricas vulcanizables a metales.

- En la producción de artículos de caucho, como por ejemplo, llantas de neumático, correas, cintas transportadoras provistas con elementos metálicos de refuerzo, tubos equipados con cables o alambres de refuerzo y, en general, en la producción de todos los artículos de caucho en donde se refuerza el caucho con metal, es necesario obtener entre el metal y la composición elastomérica una unión fuerte y duradera para asegurar una buena eficacia y larga vida de los artículos producidos.
- 5.
 - 10.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que entre las composiciones elastoméricas vulcanizables y los metales se producen uniones excepcionalmente buenas cuando se adiciona a la composición elastomérica vulcanizable un compuesto de la fórmula genérica

5.

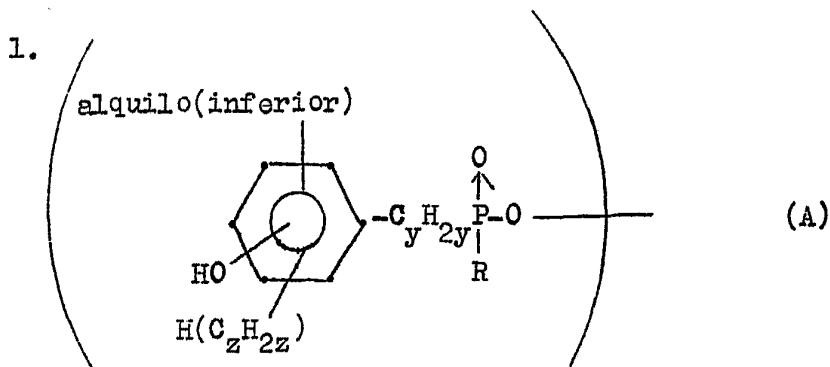


en donde

10.

el ligante orgánico viene representado por una de las fórmulas genéricas siguientes y el anión viene representado por una de las fórmulas genéricas siguientes o es un anión inorgánico:

15.



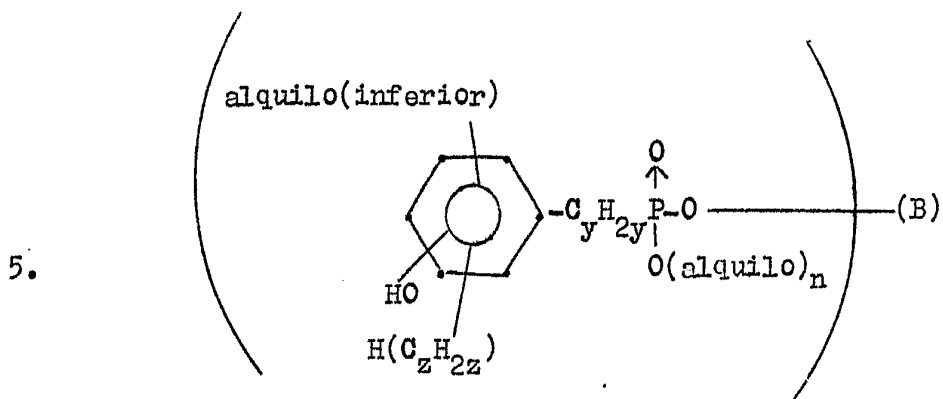
20.

en la que

R es un grupo hidrocarbúrico de alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 12 átomos de carbono, z tiene un valor comprendido entre 0 y 6 e y tiene un valor comprendido entre 1 y 4, o

25.

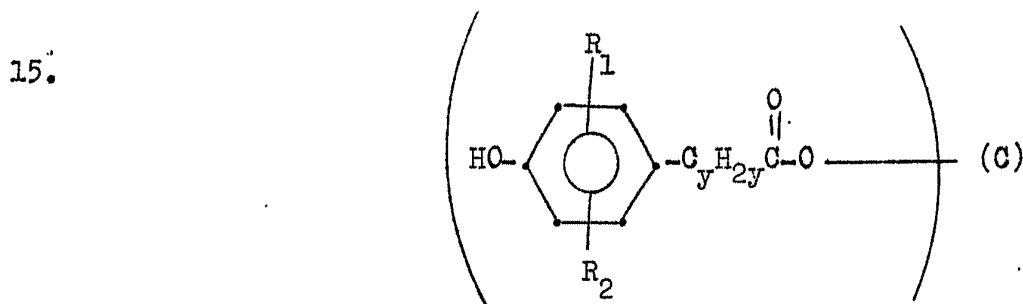
2.



en la que

- 10.
- z tiene un valor comprendido entre 0 y 6,
 - y tiene un valor comprendido entre 0 y 4 y
 - n tiene un valor comprendido entre 0 y 1, o

3.



20.

en la que

- R₁ y R₂ representan, independientemente, hidrógeno o grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono e
- y tiene un valor comprendido entre 0 y 4, o

25.

4.

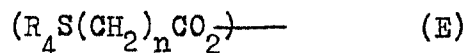


en la que

5. R_3-X es un anión orgánico derivado de ácidos carboxílicos conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono, de preferencia 2 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, acetoxilo, lauroiloxilo, esteroiloxilo, benzoiloxilo, salicoiloxilo, incluyendo alquilsalicoiloxilo, malonoiloxilo, succinoiloxilo y similares; fenoxilo incluyendo alquifenoxilo; alquilo y arilsulfatos y -sulfonatos; o

10.

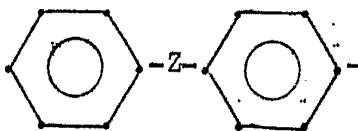
5.



en la que

15.

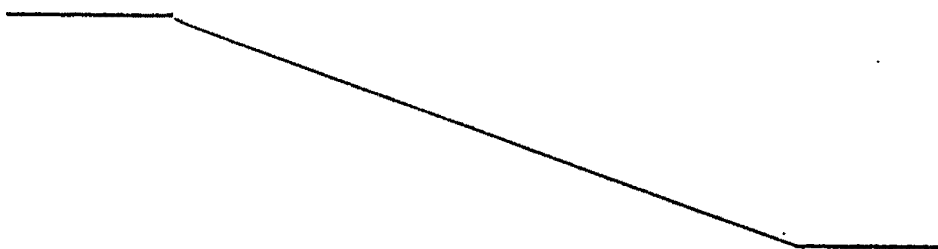
R_4 es alquilo, monoalquilarilo o polialquilarilo conteniendo de 1 a 24 átomos de carbono, alquilo con un enlace tioéter o un grupo de la fórmula

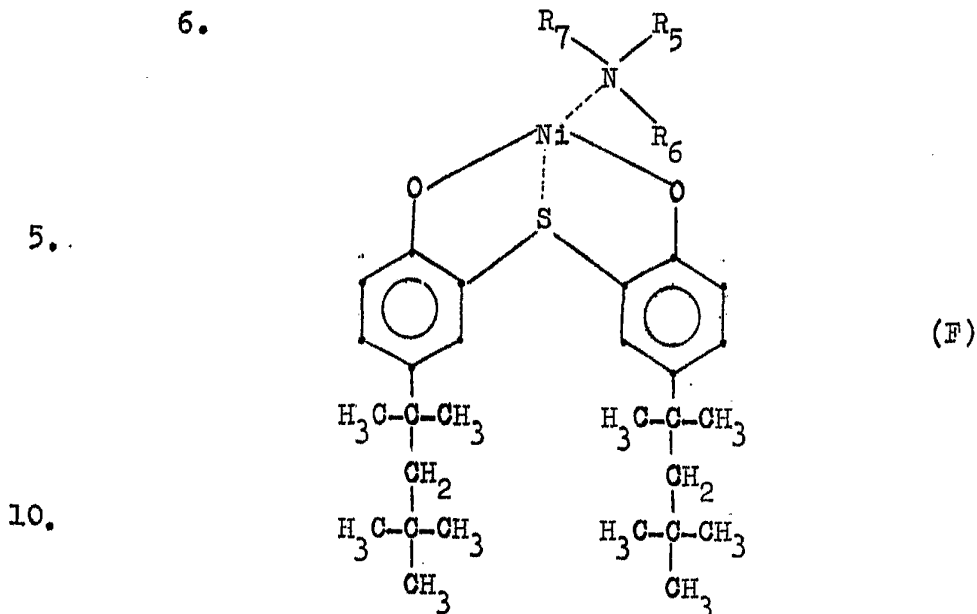


20.

en la que

Z es oxígeno, azufre o el enlace directo y n tiene un valor de 1 o 2, o bien





en la que

15. R_5 , R_6 y R_7 representan, independientemente, hidrógeno, alquilo, arilo, o dos sustituyentes, por lo menos, de R_5 , R_6 y R_7 forman parte de un anillo heterocíclico junto con el átomo de nitrógeno.

20. Los compuestos de la fórmula I anterior, que contienen el ligante orgánico descrito por la fórmula A, se preparan según los procedimientos descritos en la patente estadounidense 3.488.368. Los compuestos preferidos son aquellos en donde R es un grupo alquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo, un grupo alquílico, cicloalquílico, arílico, alcarílico o aralquílico con 12 átomos de carbono a lo sumo. Más preferentemente, un anillo hexagonal para el grupo cicloalquílico y arílico, especialmente ciclohexilo o fenilo.

25. El níquel se halla presente en un estado de

valencia libre o puede estar presente en un complejo metálico en donde parte, pero no todo el estado de valencia libre del metal, se satura por medio de uno o más aniones orgánicos o inorgánicos. Ejemplos

5. ilustrativos de estos aniones orgánicos son el grupo aciloxílico derivado de ácidos carboxílicos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono, de preferencia 2 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, acetoxilo, lauroiloxilo, esteroiloxilo, benzoiloxilo, malonoiloxilo, succinoiloxilo
10. y similares; fenoxilo incluyendo alquifenoxilo; alquil- y arilsulfatos y -sulfonatos; alquil- y arilfosfatos y -fosfonatos y similares. Los aniones inorgánicos apropiados incluyen cloruros, bromuros, yoduro, fluoruro, nitrato, cianida, cianato, tiocianato, sulfato y similares.
15. Cuando únicamente se hallan presentes dos radicales de la fórmula A se prefiere que ambos sea iguales.

- El grupo fenilalquílico de la fracción de ácido fosfínico de la fórmula A se sustituye en el anillo aromático por un grupo hidroxílico y un grupo de alquilo (inferior) ($z=0$) o dos grupos de alquilo(inferior) ($z=1$ a 6). Estos substituyentes pueden disponerse de forma diversa en el grupo fenilalquílico. Por lo general es deseable utilizar una organización de 3,5-dialquil-4-hidroxifenilalquilo, por ejemplo, 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzilfosfinato.
- 20.
25. Sin embargo, quedan comprendidas también dentro del alcance del presente invento otras ordenaciones tales como 2-hidroxi-5-alquilo(inferior)fenilalquilo.

El grupo alquilhidroxifenílico se enlaza al

grupo de ácido fosfínico a través de un grupo alquilénico de cadena lineal o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono, viniendo dado el número de átomos de carbono por la designación "y" = 1 a 4. Preferentemente "y" es 1.

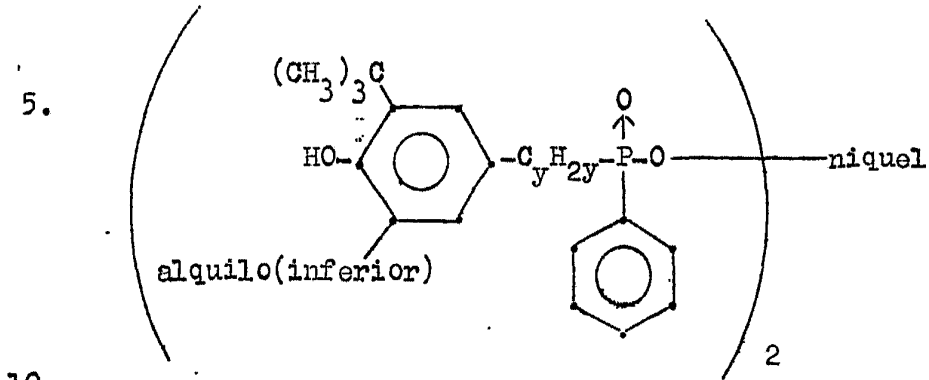
5. Además del grupo alquilhidroxifenilalquílico, el átomo de fósforo del grupo de ácido fosfínico de la fórmula A comporta un grupo hidrocarbúrico con 1 a 12 átomos de carbono. Este grupo hidrocarbúrico puede ser un grupo hidrocarbúrico alifático, fundamentalmente alquilo y, de preferencia alquilo inferior, un grupo cicloalquilo, tal como ciclopentilo o ciclohexilo, o un grupo arílico como fenilo, naftilo, xililo y similares.
- 10.

- Por el término "alquilo" se designa un grupo hidrocarbúrico saturado de cadena ramificada o lineal con 1 a 12 átomos de carbono. Cuando se califica con el término "(inferior)", la cadena hidrocarbúrica contiene de 1 a 6, aproximadamente, átomos de carbono, de preferencia 1 a 4. Así pues, ejemplos típicos de estos grupos alquílicos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, tercibutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, octilo, terciocetilo, decilo, dodecilo y similares.
- 15.
- 20.

- En una subclase preferida de la fórmula A, R es alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente 1 a 4, ciclohexilo o fenilo, z tiene un valor comprendido entre 0 y 6, especialmente entre 0 y 4, alquilo inferior es un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, con lo que los grupos alquílicos se sitúan en las posiciones 3 y 5 y el grupo hidroxílico en la posición 4 y, de
- 25.

preferencia "y" es 1.

Una subclase particularmente útil del presente invento son aquellos compuestos de la fórmula



en la que

y tiene el significado antes indicado, especialmente aquellos compuestos en que "y" es 1.

15. Ejemplos ilustrativos de los compuestos utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes de la fórmula I que tienen un ligante orgánico A:

bis-[(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-bencenfosfinato] de níquel,

20. [(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)bencenfosfinato]acetato de níquel,

bis-([2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)etil]-bencenfosfinato) de níquel,

bis-([2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)etil]etanfosfinato) de níquel,

25. bis-[(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)ciclohexanfosfinato] de níquel,

bis-[2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-dodecilmfosfinato] de níquel.

Los compuestos de la fórmula I anterior, que contienen el ligante orgánico descrito por la fórmula B, se preparan según procedimientos descritos en la patente estadounidense 3.310.575.

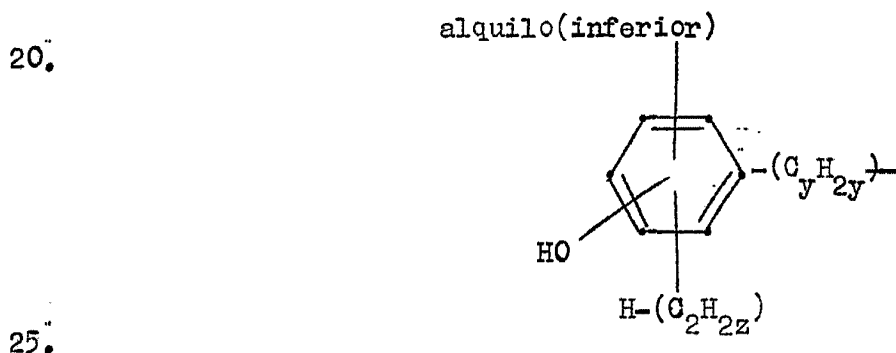
5. Los enlaces de valencia disponible del metal se saturarán por medio de uno o más grupos de fosfato o O-alkilfosfonato y, en caso necesario, por aniones, orgánicos o inorgánicos. El anión puede ser orgánico o inorgánico. Ejemplos ilustrativos de estos aniones orgánicos son el carboxilato, como los que se derivan de ácidos carboxílicos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono, de preferencia de 2 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, acetato, laurato, estearato, benzoato, malonato, maleato, succinato y similares; fenatos y fenatos substituidos por alquilo; alquil- y aril-sulfatos y -sulfonatos; alquil- y aril-fosfatos y -fosfonatos; y aniones inorgánicos tales como cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato, cianida, cianato, tiocianato, sulfato y similares. Cuando el átomo de níquel únicamente se
10. enlazan dos grupos de la fórmula B se prefiere que ambos sean iguales.
15. 20.

25. Por el término "alquilo" se entiende un grupo hidrocarbúrico saturado de cadena lineal o ramificada con 1 a 30, aproximadamente, átomos de carbono, de preferencia 1 a 18, prefiriéndose en particular 1 a 4 átomos de carbono. Cuando se califica con el término "(inferior)", la cadena hidrocarbúrica contendrá de 1 a unos 6 átomos de carbono. Ejemplos típicos de estos grupos alquílicos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, tercibutilo,

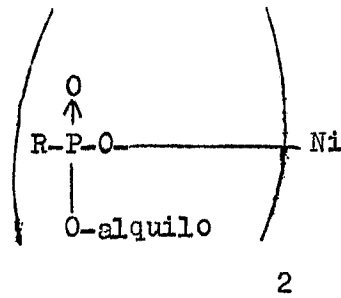
pentilo, isopentilo, hexilo, octilo, terciocilo, decilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, docosilo, triacontilo y similares.

5. El grupo fenilico de la fracción de fosfonato de la fórmula B se substituye por un grupo hidroxílico y un grupo de alquilo(inferior) ($z=0$) o dos grupos de alquilo(inferior) ($z=1$ a 6). Los grupos alquílicos comprenden, de preferencia, de 1 a 4 átomos de carbono. Estos substituyentes pueden disponerse de forma diversa 10. en el grupo fenilico. Es deseable utilizar una organización 3,5-dialquil-4-hidroxifenilo, por ejemplo, 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato. Sin embargo, quedan comprendidas también dentro del alcance del presente invento otras organizaciones tales como 2-hidroxil-4- 15. -alquilfenilo(inferior). De preferencia "y" representa un valor de 1.

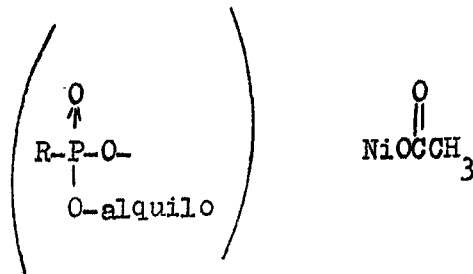
Las fórmulas que siguen, en donde R representa el grupo



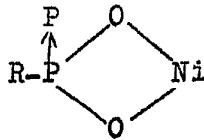
son estructuras típicas de los compuestos de este invento sin que supongan limitación del mismo:



5.



10.



Ejemplos ilustrativos de los compuestos utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes: de la fórmula I que tienen el ligante orgánico B:

15. 4-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)butanfosfonato de níquel,
bis(o-butil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato) de níquel,
3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato de níquel,
20. bis-(o-octadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato) de níquel,
(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato)-acetato de níquel,
25. (o-n-butil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-

fosfonato)-cloruro de níquel,

di-níquel-bis-(o-n-butyl-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato)sulfato,

3-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato de níquel.

5. Los compuestos de la fórmula I anterior, que contienen el ligante orgánico descrito por la fórmula C, se preparan según los procedimientos descritos en la patente estadounidense 3.189.630 para benzoatos de níquel y, de modo análogo, según los procedimientos descritos en la patente estadounidense 3.723.489 para los compuestos de fenilalcanoato de níquel.

10. Los grupos alquílicos R_1 y R_2 se disponen, de preferencia, en la posición 3,5 y tienen de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente 3 a 4 y preferentemente "y" tiene un valor comprendido entre 0 y 2.

15. Cuando se enlazan dos grupos de la fórmula C al átomo de níquel se prefiere que sean iguales.

20. Ejemplos ilustrativos de los compuestos utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes de la fórmula I que tienen el ligante orgánico C:

bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato) de níquel,

bis-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)etano de níquel,

25. bis-(4-hidroxi-benzoato) de níquel.

Los compuestos de la fórmula I anterior, que contienen el ligante orgánico descrito según la fórmula D, son compuestos conocidos que se encuentran en el comercio. Ejemplos ilustrativos de los compuestos utilizables en el

presente invento son los compuestos siguientes de la fórmula I que tienen el ligante orgánico D:

- acetato de níquel
- benzoato de níquel
- 5. caprilato de níquel
- cittrato de níquel
- ciclohexanbutirato de níquel
- 2-etilhexoato de níquel
- naftenato de níquel
- 10. neodecanato de níquel
- octoato de níquel
- oleato de níquel
- propionato de níquel
- estearato de níquel
- 15. toluato de níquel.

Los compuestos de la fórmula I anterior, que contienen en ligante orgánico descrito según la fórmula E, se preparan según los procedimientos descritos en la patente belga 754.891. Los compuestos preferidos son aquellos en donde R_4 es un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono o fenilo.

- 20. Ejemplos ilustrativos de los compuestos utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes de la fórmula I que tienen el ligante orgánico E:

- 25. n-octiltioacetato de níquel,
- n-hexadeciltioacetato de níquel,
- n-octadeciltioacetato de níquel,
- p-tercibutilfeniltioacetato de níquel,
- n-butiltiopropionato de níquel

n-dodeciltiopropionato de níquel
tercidodeciltiopropionato de níquel
p-tercibutilfeniltiopropionato de níquel
feniltiopropionato de níquel.

5. Los compuestos de la fórmula I anterior que contienen el ligante orgánico descrito según la fórmula F se preparan de conformidad con los procedimientos descritos en la patente británica 943.081.

10. En el ligante amínico de la fórmula F, R_5 , R_6 y R_7 representan, de preferencia, hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, especialmente 4 a 18, arilo con 6 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 10 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 19 átomos de carbono o dos de los grupos R_5 , R_6 y R_7 forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo pirrolidínico, piperidínico o morfolínico. Mas preferentemente, R_5 , R_6 y R_7 representan, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, fenilo, ciclohexilo, piperidina y morfolina.

20. Ejemplos ilustrativos de los compuestos utilizables en el presente invento son los compuestos siguientes de la fórmula I que tienen el ligante orgánico F:

níquel (II) de [2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)]n-butilamina,

25. níquel (II) de [2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)]n-dodecilamina,

níquel (II) de [2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)]fenilamina,

níquel (II) de [2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)]morfolina,

niquel (II) de [2,2'-tiobis(4-terciocetilfenolato)]hexametilenamina.

Por consiguiente, según el presente invento se proporciona un método para unir una composición

5. elastomérica vulcanizable a una superficie metálica, durante la vulcanización, que comprende adicionar a una composición elastomérica vulcanizable un compuesto de la fórmula I en una cantidad comprendida entre 0,05 y 10% en peso basado en el peso del elastómero y, de preferencia, de 0,1 a 5,0%, y vulcanizar la composición mientras se encuentra en contacto con la superficie metálica para proporcionar una unión fuerte y duradera.

10. Según el presente invento, se proporciona también una composición que comprende elastómero vulcanizable insaturado, un agente de vulcanización y un compuesto de la fórmula I, en una cantidad comprendida entre 0,05 y 10% en peso basado en el peso del elastómero y, de preferencia, del 0,10 al 5,0 por ciento.

15. La composición elastomérica vulcanizable insaturada puede producirse mezclando los ingredientes de la composición de forma normal en una mezcladora interna, por ejemplo, una extrusora, una mezcladora Banbury y/o en un molino de dos rodillos. La composición, después de mezclada, puede aplicarse a una superficie metálica y vulcanizarse. La composición, después de aplicarse a la superficie metálica, se vulcaniza normalmente a una temperatura comprendida entre 140°C y 180°C. El tiempo de vulcanización puede variar según la temperatura de vulcanización y las propiedades que se deseen del vul-
- 20.
- 25.

canizado, tal como se conoce en la técnica. Por lo general, cuando aumenta el tiempo de vulcanización, aumenta la resistencia de la unión. Se proporciona además un producto del método descrito en este párrafo.

5. Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse con cualquier elastómero vulcanizable. En el presente invento pueden utilizarse todos los cauchos naturales y/o sintéticos. Estos elastómeros comprenden polidienos como polibutadieno o poliisopreno, incluyendo el caucho natural; copolímeros de dienos como butadieno o isopreno con otros monómeros copolimerizables como estireno, alfa-metilestireno, un éster acrílico, metilisopropenil-cetona, isobutileno, acrilonitrilo o un ácido carboxílico insaturado; cauchos halogenados como policloropreno o cauchos fluorados; interpolímeros de una o más monoolefinas con un monómero que confiere la insaturación del interpolímero, por ejemplo, un interpolímero de etileno/propileno insaturado, tal como un terpolímero de etileno/propileno/diciclopentadieno; cauchos poliuretánicos vulcanizables por azufre; caucho butílico conteniendo, por lo menos 0,8% de insaturación; y combinaciones de los elastómeros anteriores, por ejemplo, mezclas de caucho natural/copolímero de butadieno-estireno, una mezcla de un copolímero saturado de etileno y propileno con un interpolímero insaturado de etileno, propileno y un monómero que comprende insaturación en el interpolímero, etc.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Además de los compuestos definidos por la fórmula I, las composiciones de este invento pueden contener

- otros aditivos convencionales incluyendo aceleradores, activadores, agentes contra el resquebrajamiento, antioxidantes, antiozonantes, agentes contra el abrasamiento, agentes antiestáticos, agentes dispersantes, extrusores, rellenos, lubricantes internos, plástificantes y
5. blandadores, coadyuvantes de elaboración, retardadores, mordientes, agentes vulcanizantes, pigmentos, etc. Estos ingredientes convencionales y aditivos se incorporan al material elastomérico en cantidades apropiadas y de forma
10. conocida para producir una composición vulcanizable a base del elastómero seleccionado.

- Las composiciones vulcanizables que pueden unirse según el método del presente invento contienen, de preferencia, negro de humo: La cantidad de negro
15. de humo que se incluya dependerá de la naturaleza deseada del producto, puesto que si bien aumenta la dureza con cantidades crecientes de negro de humo, se reduce la elasticidad del caucho cuando se vulcaniza. Sin embargo, la cantidad preferida de negro de humo en el caucho
20. está comprendida entre 25 y 80 partes en peso de negro de humo por 100 partes en peso del elastómero en las composiciones.

- Se prefiere el empleo de azufre en calidad de agente vulcanizante, debido a que se sabe que este ingrediente es apto para facilitar la unión entre la composición elastomérica y los metales y, en particular, metales
25. latonados o galvanizados. La cantidad de azufre en la composición de caucho sintético puede oscilar entre 0,1 y 25 partes en peso, de preferencia entre 0,5 y 10 partes

en peso, por 100 partes en peso del elastómero vulcanizable.

El empleo de compuestos según el invento permite un bajo contenido de azufre en la composición de caucho y el caucho reforzado permanece estable aún a temperaturas superiores.

5.

Ejemplos de aceleradores útiles en el invento son mercaptobenzotiazol o N-ciclohexil-benzotiazol-2--sulfonamida que pueden estar presentes en una cantidad comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 6,0 partes en peso por 100 partes en peso de elastómero.

10.

Los metales a los que se une la composición elastomérica incluyen hierro, acero, cobalto, níquel, cobre, zinc, titanio, vanadio, cromo, estaño y las mezclas de estos metales, más concretamente latón y bronce.

15.

Los metales preferidos de este invento son el acero o metales latonados, bronceados o galvanizados. No es necesario volver áspera la superficie del metal antes de aplicar la composición debido a que la unión entre la composición y el metal no es mecánica. Sin embargo, se prefiere que la superficie del metal se encuentre exenta de grasa y suciedad antes de aplicar la composición.

20.

Los ejemplos que siguen, los cuales se ofrecen con fines ilustrativos sin que impliquen limitación del invento, ampliarán la naturaleza del mismo.

25.

EJEMPLO 1

Unión de caucho natural a cable de acero latonado

(a) Preparación del caucho natural

Se introdujeron en una mezcladora Banbury pre-

- calentada a 43,3°C y con una velocidad del rotor de 116 rpm. 100 partes de caucho natural (caucho malayo corriente SMR 5L, calidad 5L). Después de 0,5 minutos de mezcla, se adicionó 1,00 parte de ácido esteárico más 5,00 partes de mordiente (Piccover 420, resinas aromáticas mezcladas).
5. Después de mezclar durante un minuto más, se adicionaron 50,00 partes de negro de humo (Continex FEF (N-550) tipo de horno de extrusión rápida) en dos porciones iguales. Las dos porciones se adicionaron al cabo de 1,5 y 2,5 minutos del tiempo de mezcla total. Se adicionó 1,00 partes de óxido de zinc después de 3,5 minutos del tiempo de mezcla total y se barrió la mezcla después de 4,5 minutos del tiempo de mezcla total. Después de mezclar durante 1,5 minutos mas para completar un total de 6 minutos,
10. se vació la mezcla a una temperatura de unos 160°C.
- 15.

(b) Preparación de muestras

- Se cortó el producto obtenido después del mezclado con la mezcladora Banbury para producir muestras más pequeñas de un tamaño comprendido entre 50 y 100 gramos,
20. cuyas muestras se molturaron a continuación en un molino de dos rodillos a 71,1°C durante siete minutos, adicionándose en este período 2,00 partes de azufre, 0,75 partes de acelerador (SANTOCURE NS, N-tercibutil-2-benzazolsulfonamida) y 1,60 o 1,00 partes de la sal orgánica de níquel. Al cabo de 7 minutos de molturación se laminó el
25. producto.

Se cortó el producto laminado en tiras de 12,7 x 203,2 mm y se apló para formar dos tiras con un peso unitario aproximado de 16 gramos. Se refres-

caron las tiras (lavado ligero) con n-hexano antes de ser dispuestas en un molde de curado.

- Se precalentó el molde en una prensa de compresión hidráulica mantenida a 143,3°C durante un tiempo mínimo de tres minutos. Se separó el molde de la prensa y se cargó según la secuencia que sigue: plancha de soporte de latón (203,2 x 12,7 x 1,57 mm), tira de caucho, muestra de cable de acero latonado, tira de caucho, plancha de soporte de latón y la tapa del molde. Se curó la muestra durante 23 minutos a 143,3°C bajo una fuerza de compresión de 10.432,63 kilopondios. Después del tiempo de curado de 23 minutos se separó el molde de la prensa, se separó del molde la muestra de caucho conteniendo las planchas de soporte y el cable y se dejó enfriar a la temperatura del ambiente (22°C).

En la norma ASTM D2229-68 se encuentra una descripción del procedimiento de preparación de muestras antes expuesto.

(c) Método de prueba.

- Después de permanecer a la temperatura del ambiente durante 18-24 horas, se ejerció tracción de los cables insertos en el caucho utilizando una máquina de prueba Instron, siguiendo el procedimiento de prueba expuesto en la norma ASTM 2229-68, pero con las modificaciones descritas en A.E. Hicks y colaboradores en Rubber Chemistry and Technology, 45, 26-48 (1972)

(d) Resultados de la prueba

En la Tabla I se exponen los resultados de la prueba obtenidos según el procedimiento antes referido.

TABLA I

	Ligante orgánico	Produc- to de caucho nº	Concentra- ción de aditivo	Fuerza de tracción kp/cm de caucho	Factor de adherencia (1)
5.		4	1,0	13,9	1,8
10.		4	1,0	9,7	1,3
15.		2	1,6	17,8	2,4
		5	1,6	9,7	1,3
20.		2	1,6	10,3	1,4
		5	1,6	8,9	1,2
25.		5	1,6	10,0	1,3
	Testigo	4		7,85	1,0
	Testigo	2		7,15	1,0
	Testigo	5		7,5	1,0

- (1) $\frac{\text{Fuerza de tracción para el compuesto aditivo}}{\text{Fuerza de tracción para el testigo}}$ - factor de adherencia

EJEMPLO 2

5. Unión de copolímero de estireno-butadieno a cable de acero latonado

(a) Preparación de copolímero de estireno-butadieno

10. Se introdujeron en una mezcladora Banbury de tamaño B, calentada inicialmente a unos 21,1°C y con una velocidad del rotor de 116 rpm., 150 partes de una carga principal de SBR nº 1605 (Caucho de estireno-butadieno, Ashland Chemical) conteniendo 100,00 partes de SBR y 50,0 partes de negro de humo FEF (N-550). Después del mezclado durante 0,5 minutos se adicionaron 2,82 partes de óxido de zinc y 0,71 partes de Resina D Age-Rite (polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina en calidad de antioxidante) y se mezcló durante 1 minutos más.
15. Luego se adicionó ácido esteárico, 0,71 partes, y se mezcló durante 2,5 minutos adicionales, barriéndose luego y prosiguiéndose el mezclado durante 2 minutos más para completar un tiempo total de mezcla de 6 minutos, después de lo cual se vació la mezcla a una temperatura de unos 173,6°C.

(b) Preparación de muestras

25. Se cortó el producto obtenido después del mezclado en la mezcladora Banbury para formar muestras más pequeñas con un peso que osciló entre 50 y 100 gramos. Estas muestras se molturaron a continuación en un molino de dos rodillos a 82,2°C durante 7 minutos, adicionándose durante este período de tiempo 1,24 partes de azufre,

0,64 partes de Santocure NS, 0,14 partes de monosulfuro de tetrametiltiuramo y 1,00 parte de bis(0-n-butil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato de niquel. Después de 7 minutos de molturación se laminó el producto.

5. El producto laminado se cortó en tiras de 12,7 x 203,2 mm y se apiló para formar dos tiras con un peso unitario aproximado de 16 gramos. Estas tiras, antes de disponerse en el molde de curado se refrescaron (lavado ligero) con n-hexano.

10. Se precalentó el molde en una prensa de compresión hidráulica mantenida a 148,9°C durante un tiempo mínimo de 3 minutos. Se separó el molde de la prensa y se cargó según la secuencia que sigue: plancha de soporte de latón 203,2 x 12,7 x 1,57 mm., tira de caucho, muestras

15. de cable de acero latonado, tira de caucho, plancha de soporte de latón y tapa del molde. La muestra se curó durante 24 minutos a 148,9°C bajo una fuerza de compresión de 10.432,63 kilopondios. Después de 24 minutos de curado se separó el molde de la prensa y se separó del

20. molde la muestra de caucho conteniendo las planchas de soporte y los cables y se dejó que se enfriará a la temperatura del ambiente (22°C).

(c) Método de prueba

25. Después de permanecer a la temperatura del ambiente durante 18 a 24 horas, se separaron por tracción los cables del caucho utilizando una máquina de prueba Instron, según la norma ASTM 2229-68, pero incluyendo las modificaciones descritas por A. E. Hicks, y colaboradores en Rubber Chemistry and Technology, 45, 26-48

(1972)

(d) Resultados de la prueba

5. La fuerza media para separar por tracción el cable 1 cm del caucho fué de 21,42 kilopondios, mientras que la fuerza media requerida para separar por tracción el cable de una formulación que contenía todos los ingredientes a excepción del compuesto aditivo fué de 6,07 kilopondios.

EJEMPLO 3

10. Unión de caucho de terpolímero de etileno-propileno (EPDM) a cable de acero latonado

(a) Preparación de caucho de EPDM

15. El producto de caucho de EPDM se preparó introduciendo 100,00 partes de caucho de EPDM (EPSYN 40A de copolímero) en una mezcladora Banbury de tamaño B precalentada a 48,9°C y con una velocidad del rotor de 116 rpm. Después de mezclar durante 0,5 minutos, se adicionó 1,00 parte de ácido esteárico y se mezcló durante otro 0,5 minutos. Luego se adicionó la mitad de
20. 150,0 partes de negro de humo FEF (N-550) y se mezcló durante 0,5 minutos adicional. Se adicionó luego la mitad restante del negro de humo, 5,00 partes de óxido de zinc y 100,00 partes de aceite de elaboración (Flexon 580, aceites nafténicos), mezclándose el conjunto durante
25. 4,5 minutos más y luego se vertió. El tiempo total del mezclado fué de 6 minutos y la temperatura del vertido fue de uno 168,4°C.

(b) Preparación de muestras

El producto obtenido en la mezcladora Banbury

se cortó en muestras más pequeñas, cuyo peso osciló entre 50 y 100 gramos. Se molieron estas muestras en un molino de dos rodillos a 82,2°C durante 7 minutos, adicionandose en este periodo de tiempo 1,50 partes de azufre, 150 partes de monosulfuro de tetrametiltiurano, 0,50 partes de mercaptobenzotiazol y 1,60 partes de bis (o-etil-3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato) de níquel. Al cabo de 7 minutos de molienda se laminó el producto.

5. Se cortó el material laminado en tiras de 12,7x203,2 milímetros y se apiló para formar dos tiras con un peso unitario de 16 gramos, aproximadamente. Se refrescaron las tiras (lavado ligero) con n-hexano antes de ser dispuestas en un molde de curado.

10. Se precalentó el molde en una prensa de compresión hidráulica mantenida a 148,9°C durante un tiempo mínimo de tres minutos. Se separó el molde de la prensa y se cargó según la secuencia que sigue: plancha de soporte de latón (203,2x12,7x1,57 mm), tira de caucho, muestras de cable de acero latonado, tira de caucho, plancha de soporte de latón y la tapa del molde. Se curó la muestra durante 32 minutos a 148,9°C bajo una fuerza de compresión de 10.432,63 kilopondios. Después del tiempo de curado de 32 minutos se separó el molde de la prensa, se separó del molde la muestra de caucho conteniendo las planchas de soporte y el cable y se dejó enfriar a la temperatura del ambiente (22°F).

25. (c) Método de prueba

Después de permanecer a la temperatura del ambiente durante 18-24 horas, se ejerció tracción de

los cables insertos en el caucho utilizando una máquina de prueba Instron, siguiendo el procedimiento de prueba expuesto en la norma ASTM 2229-68, pero con las modificaciones descritas en A.E. Hicks y colaboradores en Rubber Chemistry and Technology, 45, 26-48 (1972)

5.

(d) Resultados de la prueba

La fuerza media para separar por tracción el cable 1 cm del caucho fué de 12,22 kilopondios, mientras que la fuerza media requerida para separar por tracción el cable de una formulación que contenía todos los ingredientes a excepción del compuesto aditivo fue de 1,07 kilopondios.

10.

Se obtienen resultados de prueba similares cuando se utilizan los compuestos siguientes en vez de bis(o-etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato) de níquel antes citado:

15.

bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato) de níquel,

20.

níquel (II) de [2,2'-tiobis(4-terciocetilfenolato)]-n-butilamina.

- . . -

N O T A

25.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial núm. 404.971 de fecha 10 de Octubre de 1973, por lo que respecta a las reivindicaciones 2-14, 15, 17, 19 y 23.

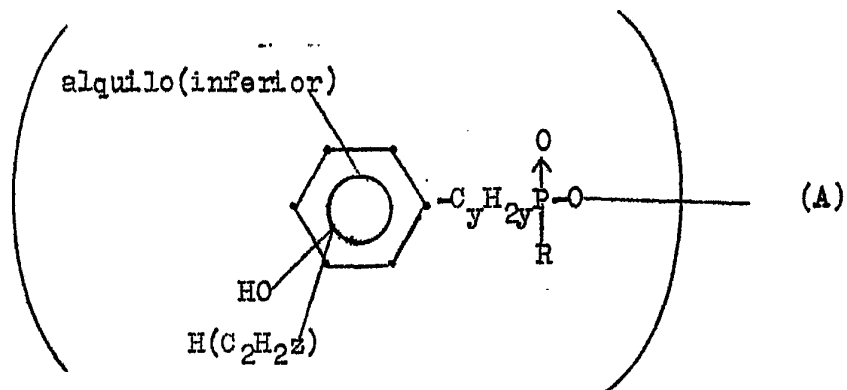
1. Un método para mejorar la adherencia entre una composición elastomérica vulcanizable y una superficie metálica, para proporcionar una unión fuerte y duradera, caracterizado porque, en una primera fase, de combina con una composición elastomérica vulcanizable, conteniendo eventualmente negro de humo del 0,05 al 10% en peso, basado en el peso del elastómero, de un compuesto de la fórmula genérica



10. en donde

el ligante orgánico viene representado por una de las fórmulas genéricas que siguen y el anión viene representado por una de las fórmulas genéricas que siguen o es un anión inorgánico;

- 15.

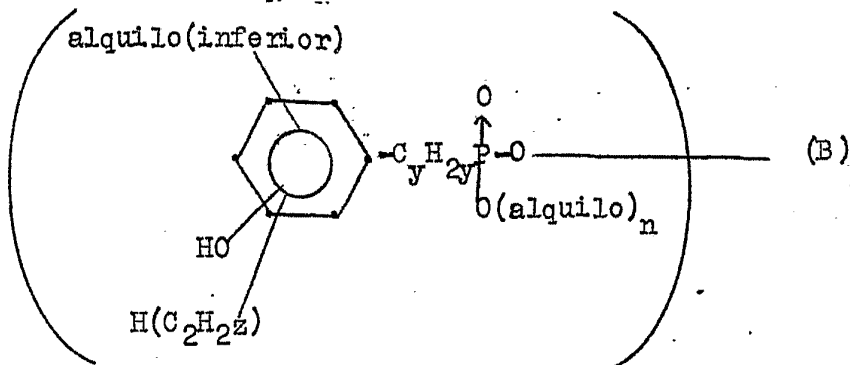


20. en la que

R es un grupo hidrocarbúrico de alquilo, cicloalquilo o de arilo con 1 a 12 átomos de carbono, z tiene un valor comprendido entre 0 y 6, e y tiene un valor comprendido entre 1 y 4, o bien

b)

5.



en la que

z tiene un valor comprendido entre 0 y 6,

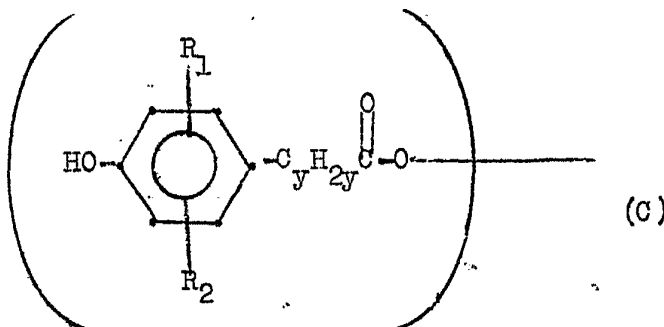
10.

y tiene un valor comprendido entre 0 y 4 y

n tiene un valor comprendido entre 0 y 1, o bien

c)

15.



en la que

20.

R₁ y R₂ representa, independientemente, hidrógeno, grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono e

y tiene un valor comprendido entre 0 y 4, o bien

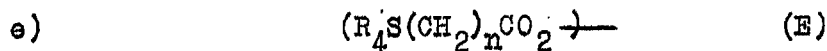
d)



en la que

R_3-X- es un anión orgánico derivado de ácidos carboxílicos conteniendo de 1 a 30 átomos de carbono, de preferencia 2 a 18 átomos de carbono, fenoxilo incluyendo alquilfenoxilo; alquilo y arilsulfatos y sulfonatos; o bien

5.



en la que

R es alquilo, monoalquilarilo o polialquilarilo conteniendo de 1 a 24 átomos de carbono, alquilo con un enlace tioéter o un grupo de la fórmula

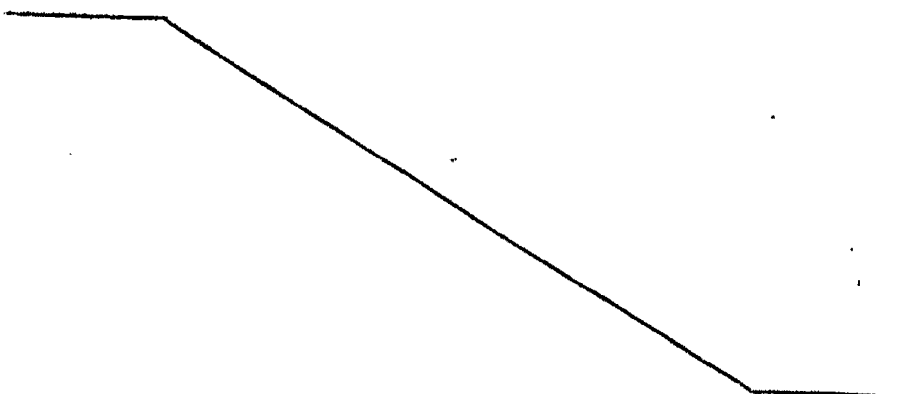
10.



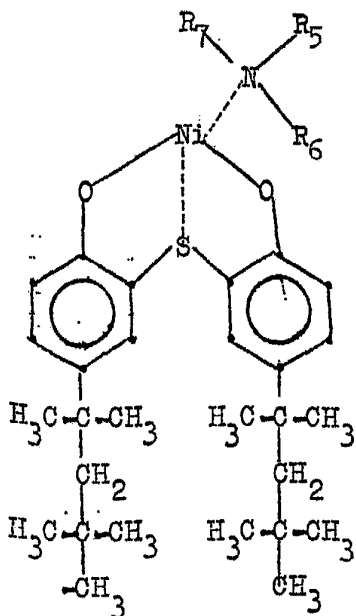
15.

en la que

Z es oxígeno, azufre o el enlace directo y n tiene un valor de 1 o 2, o bien



5.



(F)

10.

en la que

R_5 , R_6 y R_7 representan, independientemente, hidrógeno, alquilo, arilo, o los sustituyentes R_5 , R_6 y R_7 forman parte de un anillo heterocíclico junto con el átomo de nitrógeno, y

15.

en una segunda fase se vulcaniza la composición con azufre en forma conocida, mientras que se encuentra en contacto con la superficie metálica.

20.

2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el elastómero vulcanizable se elige entre caucho natural, copolímero de estireno-butadieno, o terpolímero de etileno-propileno.

25.

3. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de realización preferente el compuesto de la fórmula I se combina con el elastómero en proporción comprendida entre 0,1 y 5,0% en peso, basado

en el peso del elastómero.

5. 4. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma de su realización cuando el elastómero vulcanizable es caucho natural, copolímero de estireno-butadieno o terpolímero de etileno-propileno y en el compuesto de la fórmula I el ligante orgánico y el anión vienen representados ambos por la fórmula B.

10. 5. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma de su realización cuando el elastómero vulcanizable es caucho natural, en el compuesto de la fórmula I el ligante orgánico y el anión vienen representados ambos por la fórmula C, o bien ambos por la fórmula D ó bien ambos por la fórmula E.

15. 6. Un método para mejorar la adherencia entre una composición elastomérica vulcanizable y una superficie metálica.

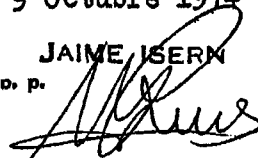
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 Octubre 1974

p. a.

JAIME ISERN

D. P.



Firmado por JOSE L. MORA