



La invención se refiere a la adherencia de recubrimientos de poliuretano a piezas o partes de caucho.

5 Hasta el presente, los métodos usuales de pintar piezas de caucho son (i) un tratamiento superficial complicado del caucho vulcanizado (por ejemplo con luz ultravioleta o con ozono) seguido por la aplicación de pintura o (ii) el uso de sistemas de curado especiales, tales como curado con resina o con  
10 Vultac 5, para obtener una buena adherencia de la pintura al caucho.

Se ha descubierto ahora un método mejorado que es más sencillo y más barato de efectuar. De acuerdo con esta invención, una superficie de una pieza de  
15 caucho vulcanizada o no vulcanizada, comprendiendo dicho caucho un copolímero o terpolímero de etileno-propileno, se trata con una imprimación que comprende un compuesto orgánico que contiene uno o más de los grupos  $>N-X$ , en el que X es un átomo de halógeno, y se  
20 aplica a la superficie tratada una película o recubrimiento de poliuretano. Por este método se obtiene una muy buena adherencia entre el caucho y el poliuretano.

En una realización de la invención, se pueden unir plásticos u otros materiales, a mezclas de caucho termoplásticas no vulcanizadas. En particular, esta  
25

realización se refiere a la fabricación de zapatos con suelas pegadas, en contraposición a la suela cosida. Se han propuesto diversos métodos para fabricar zapatos con suelas pegadas. Se han encontrado  
5 composiciones a las que puede ser adherido el material de la pala del zapato, y un método de pegadura que es superior a los métodos conocidos anteriormente. Esta composición y el método de pegadura no están limitados a la fabricación de calzado y tienen  
10 otras aplicaciones.

Por consiguiente, esta invención proporciona una masa de mezcla de caucho no vulcanizada y termoplástica, que comprende un caucho de etileno-propileno, teniendo dicha masa una capa de cemento de poliuretano superpuesta sobre una superficie de la misma, habiendo sido tratada la superficie, previamente,  
15 con una imprimación que comprende un compuesto orgánico que contiene uno o más de los grupos  $>N-X$ , en el que X es un átomo de halógeno.

De acuerdo con esta realización de la invención, se pueden pegar sustancias a una masa de mezcla de caucho no vulcanizada termoplástica que contiene un caucho de etileno-propileno, por un método que comprende tratar una superficie de dicha masa con una  
20 imprimación que comprende un compuesto orgánico que con  
25

5 tiene uno o más de los grupos  $>N-X$ , en el que X es un átomo de halógeno, superponer una capa de cemento de poliuretano sobre la superficie tratada, unir a la capa de cemento la sustancia que ha de ser pegada a la masa, y dejar curar bajo presión el cemento de poliuretano. La sustancia que ha de ser pegada puede ser tratada, también, con la imprimación y, seguidamente, con una capa superpuesta de cemento de poliuretano, o puede ser tratada solamente con una ca  
10 pa de cemento de poliuretano.

La pieza de caucho o, en la realización de la invención, la mezcla de caucho, debe comprender un caucho de copolímero de etileno-propileno (EP) o un caucho de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM). Por lo tanto, el caucho puede ser 100% EP o EPDM o puede consistir en una mezcla de cauchos, siem  
15 pre que uno o más de los cauchos sea EP o EPDM.

El copolímero EP se prepara, normalmente, copolimerizando los monómeros (etileno y propileno) en presencia de un catalizador de Ziegler, a tem  
20 peraturas y presiones relativamente bajas.

Aunque se puede utilizar el copolímero EP, se prefiere que el caucho derivado del etileno y del propileno sea el terpolímero EPDM. Estos terpolí  
25 meros se separen, usualmente, poniendo en contacto una

corriente de alimentación que contiene etileno, propi-  
leno y una diolefina polimerizable, con un cataliza-  
dor de Ziegler, en presencia de un diluyente hidro-  
carbonado de 5 a 8 átomos de carbono, saturado e iner-  
5 te, por ejemplo un alcano o un cicloalcano, tal como  
el n-pentano, el isopentano, el n-hexano, el isohexano  
o el n-octano. La copolimerización se realiza, usual-  
mente, a una presión de 1 a 5 atmósferas. El tercer  
monómero es, usualmente, una diolefina no conjugada  
10 de 6 a 16 átomos de carbono, por ejemplo 1,5-hexadie-  
no, 1,5-octadieno o un 2-alcohol-norbornadieno, tal  
como el metiliden-norborneno o el etilen-norborneno.  
El EPDM preferido tiene un alto contenido de etileno  
de 50 a 75, por ejemplo, de 55% en peso en el copolí-  
15 mero.

Otros cauchos que pueden incluirse con el  
caucho EP o con el caucho EPDM, son, por ejemplo, el  
caucho butilo, el caucho butilo halogenado, el caucho  
de poliisobuteno, el caucho de estireno-butadieno (SBR),  
20 el caucho de poliisopreno (IR), el caucho de polibutadie-  
no (BR) o el caucho natural (NR).

El caucho butilo comprende un copolímero  
de una mayor proporción, por ejemplo de 95 a 99% en pe-  
so, preferiblemente de 95 a 99% en peso, de una isocole-  
fina de 4 a 8 átomos de carbono, tal como el isobuteno,  
25

con una proporción menor, por ejemplo de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, de una poliolefina de 4 a 14 átomos de carbono, preferiblemente una diolefina de 4 a 8 átomos de carbono, tal como el butadieno, el dimetilbutadieno, el piperileno o el isopreno.

En la producción de caucho butilo halogenado o modificado, se halogena un caucho butilo no vulcanizado, por ejemplo clorado o bromado, de tal modo que contenga aproximadamente un átomo de cloro o de bromo contenidos en el polímero por molécula de poliolefina presente en él. El caucho butilo halogenado tiene, usualmente, un peso molecular medio viscosimétrico comprendido entre 150.000 y 1.500.000 y una insaturación porcentual molar comprendida entre 0,5 y 15%.

El caucho de poliisobutileno preferido (preparado por polimerización de isobutileno) tiene un peso molecular de Staudinger (viscosimétrico) de 45.000 a 150.000.

El caucho de estireno-butadieno se prepara por copolimerización de estireno y butadieno por métodos de polimerización en emulsión o en solución.

El caucho de isopreno preferido tiene un peso molecular de más de 1.000.000, polímero cis

1,4 con un contenido de isómero cis mayor del 85% y, preferiblemente, mayor del 90%.

5 Cuando la pieza de caucho está vulcanizada y contiene un caucho además del copolímero EP o del terpolímero EPDM, se prefiere que la mezcla de EP o de EPDM y otro caucho contenga de 30 a 50% en peso de EP o de EPDM, basado en el peso total del polímero.

10 La mezcla de caucho termoplástico incluye, también, una resina termoplástica, por ejemplo, una poliolefina, un poliestireno o un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), termoplástico. Se puede utilizar, también una mezcla de resinas termoplásticas.

15 La poliolefina termoplástica puede ser, por ejemplo, polietileno o polipropileno, de baja densidad o de alta densidad. El polietileno de baja densidad (LDPE) se prepara, usualmente, por polimerización de etileno a presión elevada, por ejemplo de 30 a 2.500 atmósferas, en presencia de un catalizador de polimerización, por ejemplo un peróxido orgánico, tal como peróxido de lauroilo.

20 Otra poliolefina adecuada es el polietileno de baja presión, que tiene, usualmente, una densidad de 0,94 a 0,96 y un peso molecular de 30.000 a

500.000, determinado por el método de la viscosidad intrínseca. Este polietileno de baja presión se prepara por métodos de polimerización bien conocidos, utilizando un catalizador de Ziegler (por ejemplo  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{TiCl}_4$ ). Otra poliolefina adecuada es un polímero de polipropileno isotáctico de baja presión, que tiene, usualmente, una densidad comprendida entre 0,86 y 0,91 y un peso molecular comprendido entre 50.000 y 500.000, determinado por el método de la viscosidad intrínseca. Este polipropileno de baja presión se prepara por métodos similares a los utilizados para preparar el polietileno de baja presión.

Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) que pueden ser utilizados en la composición de esta invención, se pueden preparar por un procedimiento de polimerización a presión elevada, utilizando un catalizador de radicales libres. Se usa copolímero de etileno-acetato de vinilo, que tiene un contenido de acetato de vinilo copolimerizado, comprendido en el margen de 5 a 45% en peso, prefiriéndose un contenido de acetato de vinilo de 13 a 35% en peso. Los más adecuados son los copolímeros de alto peso molecular. Tales copolímeros de etileno-acetato de vinilo tienen una viscosidad inherente de 0,5 a 1,1 en tolueno, a 30°C, cuando se disuelven 0,25 g de copolímero en 100

ml de tolueno. Se prefieren los copolímeros que tienen una viscosidad inherente de 0,7 a 1,0. El índice de fusión de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo utilizados, es de 1 a 500, usualmente, y se prefieren los copolímeros que tienen un índice de fusión de 2 a 150 g/10 minutos.

Si hay presente otro caucho, además del copolímero EP o del terpolímero EPDM, la mezcla de caucho no vulcanizada y termoplástica contiene, preferiblemente de 10 a 30% en peso de otro caucho, estando basado el porcentaje en el peso total de los polímeros (es decir caucho más resina termoplástica) en la mezcla. Preferiblemente, la mezcla de caucho no vulcanizada y termoplástica comprende de 30 a 50 partes de copolímero EP o de terpolímero EPDM, de 10 a 30 partes de otro caucho, por ejemplo caucho SBR, y de 15 a 60 partes de resina termoplástica, por ejemplo de 15 a 60 partes de copolímero de etileno-acetato de vinilo, y de 0 a 25 partes de polietileno de alta densidad, siendo 100 las partes totales, y siendo partes en peso todas las partes, y basadas en el peso total de caucho más termoplástico. Por lo tanto, la cantidad total preferida de caucho está comprendida entre 40% y 60% en peso del peso total de caucho y de resina termoplástica de la mezcla.

La mezcla de caucho termoplástica puede incluir un agente porógeno, de tal modo que cuando tiene lugar la inyección del moldeo por soplado, la masa resulte expandida. Esto es particularmente útil en la fabricación de suelas de zapato microcelulares. El agente porógeno se descompone en un gas a las temperaturas de transformación de, por ejemplo, 150 a 170°C o superiores, y el gas generado da como resultado la formación de numerosas celdas en la masa.

Agentes porógenos adecuados incluyen azodicarbonamida, azobis-isobutironitrilo, p,p'-oxibisbencenosulfonilhidrazida, benceno-sulfohidrazida, N,N'-dinitrosopentametilentetramina, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, urea, formiato de metilo, carbonato amónico, bicarbonato amónico y carbonato sódico. Se prefieren los tipos de la azodicarbonamida. La cantidad de agente porógeno utilizada está comprendida entre 0 y 5,0 partes en peso por 100 partes en peso de polímeros totales.

La parte de caucho de la mezcla de caucho termoplástica puede contener, también, otros procedimientos de composición o mezcla, por ejemplo, agentes reforzantes, agentes para dar pegajosidad, cargas, plastificantes, antioxidantes, pigmentos colorantes y activadores del agente porógeno. Se pueden usar agentes re-

forzantes de cargas, tales como negro de humo, silicato de aluminio hidratado, sílice finamente dividida, silicato magnésico, bicarbonato cálcico e hidróxido de aluminio. En general, se pueden emplear cualesquiera de los plastificantes que se utilizan en la composición de caucho, siempre que éstos sean compatibles con el copolímero similar al caucho; ejemplos de tales plastificantes incluyen aceites nafténicos, aceites parafínicos y ésteres, tales como el fosfato de tributoxietilo, o aminas, tales como la trietanolamina. El óxido de zinc es un ejemplo de un activador que puede ser utilizado. Tales aditivos pueden estar presentes en una cantidad de 0 a 15% en peso, basada en el peso total de la mezcla de caucho termoplástica.

Es muy conveniente utilizar un agente favorecedor de la adherencia, mezclando éste con la parte de caucho de la mezcla de caucho termoplástica. Son agentes favorecedores de la adherencia adecuados los compuestos polifuncionales, que contienen, por lo menos, un grupo amino, por ejemplo las poliaminas, por ejemplo las polialcohileno-aminas, tales como la tetraetilen-pentamina, las arilaminas, tales como la 4-isopropilamina, la difenilamina, la octamina (producto de reacción de la difenilamina y el diisobutileno) y la N,N'-difenilpara-fenileno-diamina o la hexametilen-tetramina. Otros ejem

plos de compuestos polifuncionales son las alcanolami  
nas, especialmente las dialcanolaminas, o las trialca  
nolaminas, tales como la trietanolamina.

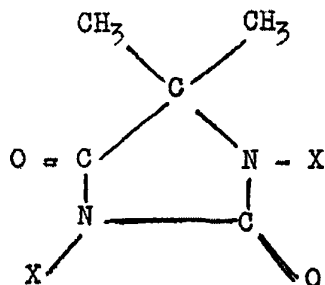
5 La mezcla de caucho termoplástica se pre  
para, típicamente, mezclando todos los ingredientes  
entre sí, en un mezclador interno de tipo Banbury, por  
ejemplo, 3 minutos de fusión a 120°C. La masa se puede  
descargar, extender en lámina sobre un dispositivo de  
enfriamiento y hacerla pasar a través de una máquina  
10 granuladora. Los gránulos pueden alimentarse, seguida-  
mente, a una máquina para la fabricación de suela, que  
es, típicamente, una máquina de moldeo por colada o por  
inyección, del tipo para plásticos. En la máquina de  
moldeo por colada o por inyección para la fabricación  
15 de suelas, las temperaturas del tambor o cilindro pue-  
den ser de 150°C a 210°C, estando los moldes fríos o a  
la temperatura ambiente.

Se obtienen unidades de suela previamen-  
te formadas o previamente cortadas, y se arman con otras  
20 piezas del zapato en la línea de fabricación de calzado.

En la realización preferida de la invención,  
la masa de mezcla de caucho termoplástica está en forma  
de una suela de zapato, pero, desde luego, dicha masa pue  
de tomar cualquier forma, por ejemplo parachoques para au  
25 tomóviles, revestimientos para los costados de las cubier

tas de automóviles, costados de cubiertas de bicicleta o guarniciones decorativas para automóviles.

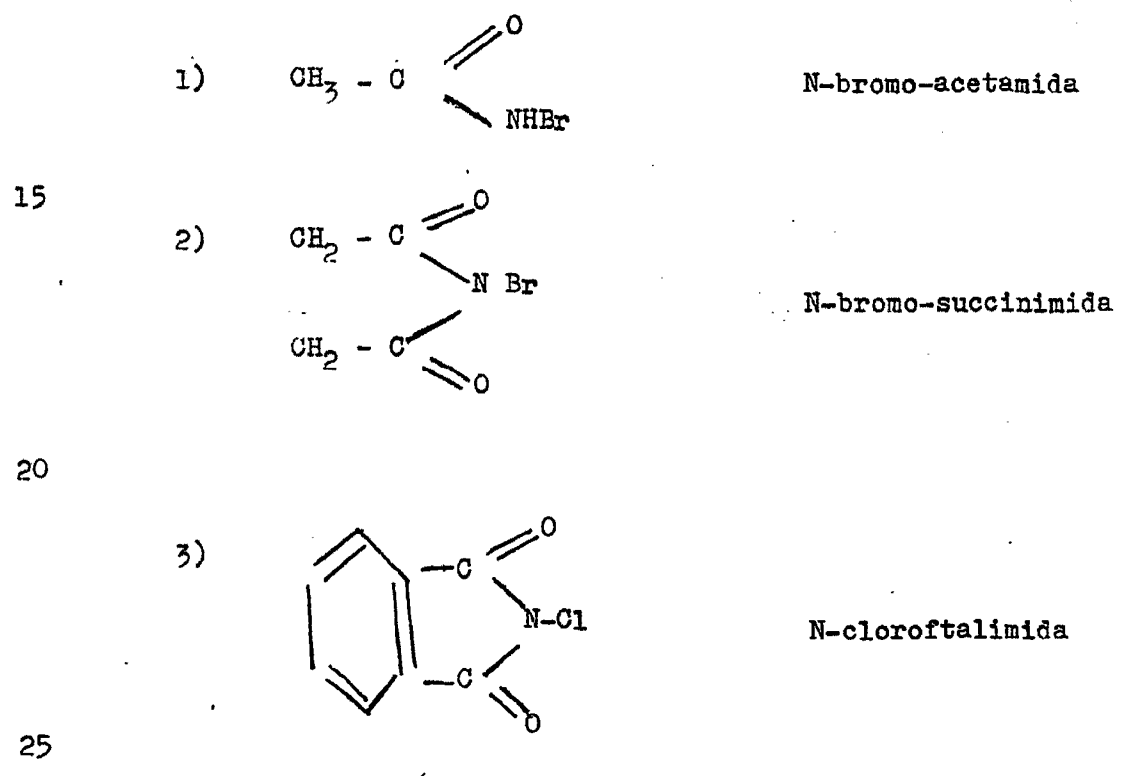
Antes de aplicar el cemento de poliuretano, se aplica una imprimación a una superficie de la pieza de caucho vulcanizada o de la mezcla de caucho sin curar termoplástica. Esta imprimación es, preferiblemente, una hidantoína halogenada, tal como la NN'-dibromo-5,5-dimetilhidantoína y la NN'-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.



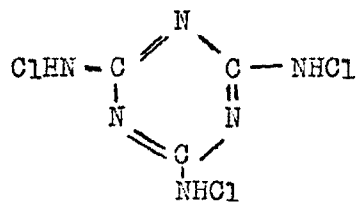
en la que X es bromo o cloro.

Sin embargo, la invención no está limitada a los derivados de hidantoína, sino que, generalmente, son adecuados cualesquiera compuestos orgánicos que tengan uno o más grupos >N-X (donde X es un halógeno, por ejemplo, cloro o bromo). Por lo tanto, como alternativas de las hidantoínas halogenadas, se pueden utilizar:

1. N-halogenoamidas, por ejemplo, N-bromo-acetamida
2. N-halogenoimidias, por ejemplo, N-bromo-succinimida
3. N-halogenoftalimidias, por ejemplo, N-cloroftalimida
4. Melaminas halogenadas, por ejemplo, tricloromelamina
5. N-halogenosulfonamidias, por ejemplo, N,N,N'-tetraclo  
roxibis-(bencenosulfonamida)
6. Derivados de N-halogenourea, por ejemplo tetraclo-  
glicolurilo
7. Acido N-halogeno-isocianúrico, por ejemplo ácido tri  
cloroisocianúrico.

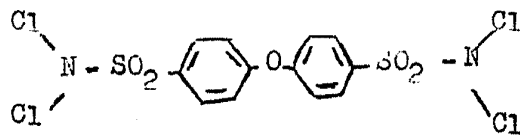


4)



tricloromelamina

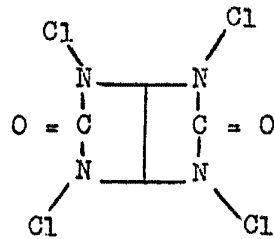
5)



TCOBS

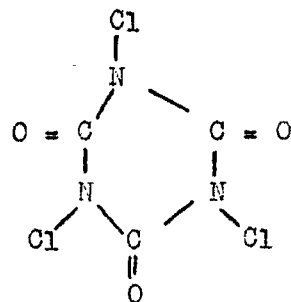
tetracloro-oxi-bis(ben-  
cenosulfonamida)

6)



tetracloroglicolurilo

7)



ácido tricloroisocia-  
núrico

La imprimación se aplica, convenientemente, a la superficie de la parte o masa de caucho vulcanizada de la mezcla de caucho termoplástica, por disolución en un disolvente, por ejemplo benceno, tolueno, acetona, preferiblemente de 5 a 20% en peso en acetona seca.

Una vez que se ha aplicado la imprimación a la masa, por ejemplo a una suela de zapato, se superpone el cemento de poliuretano sobre la superficie tratada. El cemento de poliuretano es un adhesivo que contiene poliuretano y catalizador.

Ejemplos de adhesivos de poliuretano utilizados son los siguientes:

Cementos adhesivos

15 BU 8300 (British United Shoe Machinery Co.)  
Lambiotte Agostick 105 M

Isocianatos/catalizadores

SDP 102 (BUSM)

Catalizador Lambiotte (incolore)

20 Cemento/catalizador combinados

Tivoli 3616

Alternativamente, se puede emplear un fro-  
tamiento con catalizador antes de la aplicación del cemen-  
to de poliuretano, (que no contenga catalizador). Son ca-  
25 talizadores normales, las soluciones de isocianatos. Son

ejemplos, el adhesivo PU Adhesive BU 8300, más un fro-  
tamiento con isocianato SDF 102.

5 La sustancia que ha de ser pegada a la  
masa se une seguidamente a la capa de cemento de poli-  
retano. Esta sustancia, si se desea, se puede tratar  
también con la imprimación y con el cemento de poli-  
uretano, o con el cemento de poliuretano solamente. An-  
tes de la consolidación, se activa el cemento adhesivo  
por calentamiento por radiación o con lámparas de ra-  
10 yos infrarrojos o ultravioleta. Cuando la invención se  
refiere a la fabricación de zapatos, esta sustancia es,  
convenientemente, una pala de zapato hecha, por ejemplo,  
de poli(cloruro de vinilo) o de cuero. En otra aplica-  
ción de la invención, esta sustancia podría ser una del-  
15 gada hoja o película que forma el costado blanco de una  
cubierta de automóvil o de bicicleta.

Una vez que la sustancia ha sido unida al  
cemento de poliuretano sobre la superficie tratada, tie-  
ne lugar la consolidación de la masa termoplástica bajo  
20 presión.

La activación del cemento adhesivo se efec-  
túa, por ejemplo por calentamiento o utilizando una lám-  
para de rayos infrarrojos o ultravioleta. Inmediatamente  
después de la activación, se aplica presión para asegu-  
25 rarse de que se lleve a efecto la adherencia. Cuando se



El ensayo de adherencia se estimó, siguiendo un procedimiento de pintura cualitativo, que es más riguroso que el usual "ensayo de cinta". A 30°C, se rayó con una "X" la superficie pintada y con un cuchillo se trató de separar la película de pintura de la superficie. Se consideró como índice de "buena adherencia" cuando no se pudo observar, de hecho, ninguna exfoliación de la película.

5

10

Ejemplo 1.

Se mezclaron y trataron como se ha descrito anteriormente, los siguientes compuestos:

	Vistalon 5600 (EPDM)	50	30
	Caucho GPR (SBR 1502)	50	70
15	Negro NPR (negro de hornos de gran elongación)	150	150
	Aceite Flexon 876	50	50
	ZnO	5	5
	Acido esteárico	1	1
20	Caloxol*	6	6
	S	1,8	1,8
	MBTS (Disulfuro de benzotiacilo)	0,7	0,7
	TMDS (disulfuro de tetrametiltiliuram)	0,2	0,2
	DOTG (diorto-tolilguanidina)	1,2	1,2
25	Superficie de adherencia:		
	Bromada	buena	Buena
	No bromada	nada	nada

\*Caloxol es óxido cálcico, hidratado después a hidróxido cálcico.

Ejemplo 2.

Se mezclaron los siguientes compuestos, se descargaron a 150°C, se acabaron en una segunda pasada (se descargaron a 90°C) y se curaron en una prensa, durante 15 minutos, a 160°C. Los bloques curados en prensa se limpiaron, se trataron con la imprimación y se ensayaron como en el Ejemplo 1.

Las formulaciones y los resultados fueron:

	Vistalon 5600/2504	50/50	50/50
10	Negro HPR	50	0
	Argirec KN 15	100	150
	Aceite Flexon 876	50	50
	ZnO	5	5
	Acido esteárico	1	1
15	S	1,2	1,2
	MBT (Mercaptobenzotiazol)	1,5	1,5
	MBTS	1,5	1,5
	Vocol S (agente de vulcanización)	2	2
	ZDBDC (dibutil-ditiocarbamato de zinc)	0,8	0,8
20	Superficie de adherencia:		
	Bromada	Buena	Buena
	No bromada	Nada	Nada

25

Ejemplo 3.

Se prepararon tres mezclas de caucho no vulcanizadas y termoplásticas, que tenían los siguientes componentes:

	<u>Mezcla A</u>	<u>Mezcla B.</u>
	<u>Partes en peso</u>	
5	Vistalon 3708 (EPDM)	35
	SBR 1509	20
	EVA 28 - 24	25
	EVA 30 - 120	-
10	LDPE H-701	-
	Hisil 233 (carga de sílice)	30
	Amberol ST 149 (resina de fenol/formaldehido)	20
	Aceite N600 (aceite mineral)	10
15	Trietanolamina	6
	Konox ZA (4-isopropilamina difenilamina)	-
	BHT (antioxidante de hidroxito lueno trialcolilado)	3
	Oxido de zinc	0,1
20	Genitron AC <sub>2</sub> (agente porógeno)	5
		2
		1

La mezcla C era una mezcla 50:50 en peso de las mezclas A y B.

Cada mezcla se alimentó separadamente a la unidad de inyección (suela/tacón) de una unidad de fabri

cación de zapatos.

Las propiedades de la unidad resultante zapato/tacón, fueron las siguientes:

5	<u>Mezcla A</u>	<u>Mezcla B</u>	<u>Mezcla C</u>	<u>Referencia</u>
Shore A (30 seg.)	72	66	65-70	65-70
MFI (9/10 min.)	0,15	2,4	1,0	>1.0
Adherencia (kg/cm)	4,0-6,0*	*	*	> 6*

10 \* Desgarramiento del material

Cada unidad suela/tacón se inspeccionó y se imprimó con la misma imprimación de hidantoína utilizada en los ejemplos 1 y 2, y, seguidamente, se secó durante unas 2 horas. A continuación se transfirieron a la línea de montaje en cadena de zapatos, donde las palas de zapato previamente construidas se unieron a la unidad. Las palas se imprimaron también con imprimación de hidantoína, aunque esta imprimación es opcional. Seguidamente, se secaron las palas sobre la cadena de fabricación de zapatos durante unos 30 minutos. A continuación, se aplicó adhesivo de poliuretano a cada unidad de suela/tacón y a cada pala, y después, se secaron sobre la cadena de fabricación de zapatos durante unos 30 minutos.

25 Seguidamente, se activó el adhesivo de po

5 liuretano mediante la aplicación de calor radiante con rayos infrarrojos. La unidad suela/tacón y las palas se consolidaron, seguidamente, en una prensa semiautomática, y los zapatos deseados se obtuvieron, se inspeccionaron y se empaquetaron.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 13 de Febrero de 1974, bajo el número 6476/74, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un método para pegar una película o recubrimiento de poliuretano a una pieza de caucho, en el que la superficie de una pieza de caucho vulcanizada o no vulcanizada, comprendiendo dicho caucho un copolímero o ternolímero de etileno-propileno, se trata con  
25 una imprimación que comprende un compuesto orgánico, que

contiene uno o más de los grupos  $\text{>N-X}$ , donde X es un átomo de halógeno, y se aplica una película o recubrimiento de poliuretano a la superficie tratada.

5

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la pieza de caucho comprende copolímero de etileno-propileno o terpolímero de etileno-propileno-dieno y otro caucho, y contiene de 30 a 50% en peso de copolímero de etileno-propileno o de terpolímero de etileno-propileno-dieno, basado en el peso total de polímero.

10

3ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que el caucho está no vulcanizado y mezclado con un termoplástico, una sustancia está unida a la película o revestimiento de poliuretano y la película o revestimiento de poliuretano se deja curar bajo presión.

15

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que la sustancia que ha de ser pegada se trata, también, con una capa de cemento de poliuretano.

20

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4ª, en que la sustancia que ha de ser pegada se trata con la imprimación, antes de ser tratada con la capa de cemento de poliuretano.

25

6ª.- Un método de acuerdo con una cualquie-

ra de las reivindicaciones precedentes, en el que la pieza de caucho o mezcla de caucho comprende terpolímero de etileno-propileno-dieno.

5           7ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 6ª, en el que la resina termoplástica de la mezcla de caucho es una poliolefina termoplástica.

10           8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que la poliolefina es polietileno de baja densidad.

          9ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 6ª, en el que la resina termoplástica de la mezcla de caucho es un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

15           10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el que la cantidad de acetato de vinilo copolimerizado en el copolímero es de 15 a 35% en peso.

20           11ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9ª y 10ª, en el que el copolímero de etileno-acetato de vinilo tiene un índice de fusión de 2 a 150 gramos/10 minutos.

25           12ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 11ª, en el que la mezcla de caucho contiene de 10 a 30% en peso de otro cau-

cho, además del copolímero de etileno-propileno o del terpolímero de etileno-propileno-dieno, estando basado el porcentaje sobre el peso total de caucho más resina termoplástica en una mezcla.

5                    13ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12ª, en el que la mezcla de caucho comprende de 30 a 50% en peso de copolímero de etilenopropileno o de terpolímero de etileno-propileno-dieno, de 10 a 30% en peso de otro caucho y de 15 a 60% en peso de resina termoplástica, estando basados los porcentajes sobre el peso total de caucho más resina termoplástica.

10                    14ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 13ª, en el que la mezcla de caucho termoplástica incluye un agente porógeno.

15                    15ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla contiene también un agente favorecedor de la adherencia.

20                    16ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 15ª, en el que el agente favorecedor de la adherencia es un compuesto polifuncional que contiene, por lo menos, un grupo amino.

25                    17ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 16ª, en el que el agente favorecedor de la adhe

rencia es la trietanolamina.

18ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 16ª, en el que el agente favorecedor de la adherencia es 4-isopropilamino-difenilamina.

5 19ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 18ª, en el que la masa de mezcla de caucho termoplástica es una suela de zapato, y la sustancia que ha de ser pegada es una pala de zapato.

10 20ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la imprimación es una hidantoína halogenada.

15 21ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 20ª, en el que la hidantoína halogenada es  $\text{NN}^1$ -dibromo-5,5-dimetilhidantoína o  $\text{NN}^1$ -dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

20 22ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la película o recubrimiento de poliuretano es activado por calentamiento o mediante el uso de una lámpara de rayos infrarrojos o ultravioleta, seguida por aplicación de presión.

25 23ª.- Un método para pegar una película o recubrimiento de poliuretano a una pieza de caucho.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

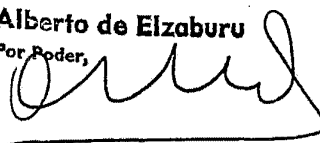
antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27.6.1976

P.A.

**Alberto de Elzaburu**  
For Poder,



29.4.76  
IAG/