

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES

NUMERO	445.979
FECHA DE PRESENTACION	11-3-76

A1

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO 104686/1975			62 FECHA 29 de agosto de 1.975			63 PAIS Japón		
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
64 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para unir caucho a un sustrato de metal ferroso. CONCEDIDA								
71 SOLICITANTE (S) HONNY CHEMICALSCO., LTD. entidad japonesa.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 3-Chome Hiyoshi-cho, Nagata-Ku, Kobe, Japón.								
72 INVENTOR (ES) Dennis L. EDIE y Shinichi YOSHIDA.								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.								

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la unión de caucho a sustratos metálicos ferrosos.

5 La vulcanización o la adhesión de caucho a metales se ha efectuado hasta el presente mediante diversos procedimientos. Estos incluyen la provisión de una deposición intermedia de latón, bronce o zinc; el empleo de cauchos naturales o sintéticos halogenados con o sin aditivos especiales promotores de la adhesión, por ejemplo compuestos di-C-nitroso o naftenato de cobalto; isocianatos o mezclas de caucho isocianato; y resinas sintéticas del tipo fenol-formaldehído. Cada uno de estos procesos sufre de ciertas debilidades características.

15 Los cauchos naturales y sintéticos clorados y bromados, particularmente cuando se formulan incluyendo aditivos de reticulación y promotores de la adhesión, por ejemplo compuestos aromáticos di-C-nitrosados, proporcionan buenas uniones adhesivas entre varios metales y cauchos naturales y sintéticos. Debido a su naturaleza algo polar, los compuestos aromáticos di-C-nitrosados son capaces de adherirse a metales sin experimentar una unión covalente con la superficie metálica. Esta ausencia de enlace químico a la superficie metálica es evidentemente un inconveniente y la resistencia adhesiva de tales sistemas disminuye rápidamente a medida que aumenta la temperatura. El empleo en la unión de caucho a metales de isocianatos polifuncionales, tal como β, β', β'' -triisocianatotrifenilmetano, por sí mismos y como aditivos a soluciones de cauchos, ya se conoce desde hace muchos años, proporcionando una buena resistencia de unión entre caucho y metales. Si bien el mecanismo de adhesión no se conoce del todo, se cree que los isocianatos pueden reaccionar químicamente tanto con el caucho como con la superficie metálica. En el primer

caso, los átomos de hidrógeno activos, por ejemplo los grupos hidroxilo o carboxilo generados por oxidación durante el procesamiento del caucho, proporcionan puntos de reacción para la formación de enlaces uretano y otros enlaces. Se ha sugerido que las superficies de óxidos que frecuentemente contienen algunos grupos hidroxilo pueden reaccionar con los grupos isocianato en la unión del caucho a la superficie metálica. En cualquier caso, la resistencia a los disolventes y la proporción de reducción de la resistencia de unión de caucho unido con isocianato a partes metálicas, al aumentar la temperatura, es mejor que la esperada si la adhesión al metal se debiera solamente a fuerzas físicas. Las desventajas de los sistemas a base de isocianatos incluyen una elevada sensibilidad a la humedad y una pot life muy corta debido a los grupos isocianato altamente reactivos y a las pobres características de envejecimiento térmico de esta unión.

Se pueden emplear también, para unir caucho a metal, resinas sintéticas del tipo fenol-formaldehído, particularmente resoles, normalmente mezclados con un latex polimérico cauchutoso. Este tipo de adhesivo se puede combinar químicamente con un caucho insaturado, bien como resultado de la migración de azufre y aceleradores del caucho a la capa adhesiva, seguido por una co-vulcanización, o bien posiblemente por reacción de los grupos metilol del resol con el caucho mismo. Sin embargo, la adhesión a la superficie metálica es física de naturaleza, es decir se emplean fuerzas del tipo Van der waal, siendo las resistencias de unión al metal generalmente pobres, especialmente a temperaturas elevadas.

En la Patente USA No. 215.034 de 1.879, ya fue descrito y reivindicado el empleo de un revestimiento fino de

cobre aplicado mediante deposición sin electricidad sobre una superficie metálica, para mejorar la unión entre el metal y caucho vulcanizable. Se cree que, durante la vulcanización con azufre del caucho insaturado en contacto con la superficie metálica depositada de cobre, tanto el cobre como el caucho insaturado compiten simultáneamente con el azufre. Puesto que el azufre tiene una valencia de 2, se cree que para una porción del azufre en la interfase, se satisface una valencia por reacción con el cobre, mientras la otra se une al caucho. De este modo, se forma un enlace covalente entre la superficie metálica y el caucho, uniéndose así entre sí. La unión formada es bastante débil. Después de esta patente, han surgido numerosas mejoras, incluyendo la deposición electrolítica del cobre en lugar de la deposición original no electrolítica (Patente británica No. 929.211), la deposición de cobre a partir de disolventes orgánicos (Patentes USA Nos. 1.885.973 y 1.906.436) y la deposición de cobre en presencia de surfactantes. Estas modificaciones han estado dirigidas a mejorar la uniformidad y adhesión del cobre a la superficie metálica y obtener una velocidad razonable de deposición. Puesto que estas uniones son todavía débiles, el metal depositado de cobre ha sido revestido frecuentemente con una capa de ligazón para mejorar la humectación de la superficie metálica antes de la unión a un caucho vulcanizable. Estas capas de ligazón consisten normalmente en caucho natural más agentes de curación disueltos en un disolvente adecuado. Desafortunadamente ninguno de estos avances resuelven los problemas característicos encontrados en el empleo de revestimientos puros de cobre durante la unión de caucho a metal a escala comercial. Existen dos razones principales para que se produz-

ca el fallo del cobre puro como adhesivo. En primer lugar, parece ser que o bien la resistencia al esfuerzo cortante del sulfuro de cobre formado durante la vulcanización es comparativamente débil, o bien que se produce una debilidad de esfuerzo cortante en la interfase entre el sulfuro de cobre y el cobre sin reaccionar. En cualquier caso, las uniones son demasiados débiles para poderse utilizar en una aplicación comercial. En segundo lugar, el cobre reacciona muy rápidamente con el azufre disponible en la interfase metal-caucho. Esta reacción puede tener lugar tan rápidamente que no queda ningún azufre en la proximidad inmediata de la superficie a la cual se ha de unir y vulcanizar el caucho insaturado. Esto se traduce en la ausencia de unión entre el metal y el caucho.

Debido a estas dificultades, se han llevado a cabo intentos para utilizar deposiciones de latón y, en ciertos casos, de bronce o zinc, para resolver la deficiencia de resistencia de unión del adhesivo de cobre puro. Sin embargo, estos procedimientos, si bien son practicables desde un punto de vista comercial, sufren aun de ciertas limitaciones serias. Cualquier variación de la composición, estructura cristalina o espesor del revestimiento de aleación, se puede traducir en una adhesión muy pobre del sustrato metálico al caucho. Los procesos de deposición son lentos; con frecuencia requieren un tiempo tan grande como de un minuto para desarrollar un revestimiento satisfactorio. Los baños de deposición, especialmente para latón, utilizan cianuros que son peligrosos y constituyen un serio problema de distribución de residuos.

Si bien se puede conseguir una adhesión satisfactoria entre caucho y latón, bronce o zinc, la necesidad de obtener una buena adhesión limita severamente al formula-

5 dor de caucho, puesto que solo ciertas formulaciones se tra-
ducen en una adhesión satisfactoria. Constituye una práctica
común, por ejemplo, el empleo de naftenatos metálicos o com-
binaciones de resorcinol-hexametilenimina en el caucho a unir,
con el fin de mejorar la resistencia de unión al latón. Estos
avances aumentan el costo y afectan de modo adverso a las
propiedades físicas del caucho que ha de ser unido.

10 La Patente USA No. 2.978.377 menciona que se
han utilizado copolímeros de butadieno y una vinilpiridina
tal como 2-metil-5-vinilpiridina, para la unión de caucho a
metal, y que cuando se utilizan con caucho natural o un caucho
sintético, en particular copolímero de 1,3-butadieno/estireno,
se obtiene una excelente unión. No se menciona la resistencia
de tales uniones a temperaturas elevadas, no ofreciéndose
15 dato alguno. En cualquier caso, se ha encontrado que existen
muchas composiciones de caucho natural y de copolímeros de
estireno-butadieno que, si se unen a metales con copolímeros
de vinilpiridinas y butadieno, se traducen en unas resisten-
cias de unión muy pobres, incluso a temperatura ambiente nor-
20 mal.

 Constituye un objeto de la presente invención
el unir cauchos combinados a metales, especialmente hierro y
acero, utilizando un procedimiento rápido y fácilmente contro-
lable.

25 Según un aspecto de la presente invención, se
proporciona un cuerpo compuesto que comprende un sustrato me-
tálico ferroso, un depósito de cobre sobre el mismo, una capa
de adhesivo sobre el depósito de cobre y caucho unido a dicho
sustrato a través de dicho cobre y dicho adhesivo, compren-
30 diendo dicho adhesivo un interpolímero obtenido por copolime-

tipo fenol-formaldehído (resol) o caucho halogenado, consiste en que el producto compuesto obtenido en el procedimiento no exhibe una pérdida significativa de resistencia de unión a temperaturas elevadas.

5 El empleo de isocianatos o deposiciones de latón a temperaturas elevadas, proporciona una resistencia de unión relativamente alta. Sin embargo, dicha resistencia no permanece constante durante un largo periodo. Por el contrario, la resistencia de unión disminuye con el tiempo solamente en un pequeño grado, incluso a temperaturas elevadas.

10 Por consiguiente, el proceso de esta invención puede tener ventajas particulares ya que permite la obtención de una buena unión de hierro o acero, especialmente entre alambre o cordón de acero y el caucho circundante, particularmente en cubiertas, correas y mangas reforzadas con acero que frecuentemente se encuentran a temperaturas elevadas.

15 Adicionalmente, el procedimiento de esta invención no requiere el control cuidadoso de una composición de aleación, característica de los procesos con latón y bronce, y se puede efectuar mucho más rápidamente que cualquiera de los anteriores procesos.

20 A partir de lo anterior, podrá apreciarse que la presente invención ofrece beneficios en la unión de caucho a metal, que se pueden resumir como sigue:

- 25
- 1) elevada resistencia de unión;
 - 2) elevada resistencia de unión a temperaturas elevadas;
 - 3) larga vida de dicha resistencia elevada a temperaturas altas;
 - 4) empleo de una amplia gama de tipos de cauchos naturales y sintéticos y formulaciones de cauchos que
- 30

- puedan ser unidas; y
5) buena operabilidad.

El procedimiento de esta invención se describirá a continuación con mayor detalle.

5 Los revestimientos de cobre de esta invención se pueden aplicar electrolíticamente o sin electricidad, a partir de una solución acuosa o no acuosa de una sal de cobre. Las condiciones se pueden determinar fácilmente en función del método de deposición de cobre utilizado y del citado efecto
10 sinérgico a obtener cuando el interpolímero se aplica a la capa de cobre. De este modo, es posible aplicar el cobre mediante deposición no electrolítica utilizando una solución acuosa de ión cúprico, particularmente cuando contiene los iones cloruro y bromuro altamente acelerantes. La presencia
15 de los iones haluro acelera aparentemente la velocidad de deposición del revestimiento de cobre.

 Las condiciones óptimas para la deposición de cobre a partir de soluciones de haluros cúpricos, son, como más adelante será evidente, inadecuadas para utilizarse con
20 sales de ácidos orgánicos e inorgánicos distintos a los ácidos hidrohálicos, para los cuales se necesitan generalmente otras condiciones. El hecho de que con la deposición no electrolítica de cobre a partir de soluciones de haluros cúpricos, el cobre solamente se adhiera debilmente al sustrato, mientras que cuando se deposita a partir de soluciones de otras
25 sales de cobre, se adhiere fuertemente, es totalmente irrelevante en tanto en cuanto se relaciona con la resistencia de unión de caucho a metal eventualmente obtenida. Adicionalmente, es posible utilizar sales cúpricas distintas a los haluros,
30 bajo las condiciones en las cuales se ha encontrado que los

haluros son particularmente eficaces, para llevar a cabo el mismo efecto de aceleración de la deposición que si estuvieran presentes los iones haluros. En dicho caso, es posible emplear, por ejemplo, formato, acetato, nitrato, fosfato, sulfato, tartrato y borato cúprico.

Otras soluciones de sales de cobre que pueden emplearse en la presente invención, son las soluciones acuosas o no acuosas de sales cúpricas tales como sulfato cúprico, nitrato cúprico, formato cúprico, fosfato cúprico, citrato cúprico, cianuro cúprico, arsenato cúprico, carbonato cúprico, cromato cúprico, clorato cúprico, fluoruro cúprico, borofluoruro cúprico, hidróxido cúprico, yodato cúprico, oxalato cúprico, salicilato cúprico y pirofosfato cúprico, y soluciones acuosas o no acuosas, ácidas o alcalinas, de sales cuprosas, por ejemplo bromuro cuproso, cloruro cuproso, cianuro cuproso y fluoruro cuproso. La cantidad de cobre depositada sobre la superficie del sustrato metálico depende del tipo de aniones presentes en las soluciones de las sales de cobre; la deposición de cobre tiene lugar preferiblemente en un grado de 0,1 a 9,5 g/m².

Cuando se lleva a cabo la deposición no electrolítica de cobre, ésta se puede efectuar sumergiendo el sustrato metálico ferroso en una solución de sal de cobre durante un periodo de tiempo que oscila entre una fracción de segundo y 60 segundos aproximadamente. Otras condiciones de esta etapa de inmersión, es decir concentración de la sal de cobre, temperatura de la solución y grado de agitación de la solución, se pueden variar ampliamente por el operario. Generalmente, se puede utilizar una concentración de 1 a 10 % en peso, a temperaturas de 15 a 40°C, con o sin agitación. Se

pueden usar tiempos de más de 60 segundos, pero en general es innecesario.

5 Cuando se efectúa la deposición electrolytica, es conveniente suprimir la deposición no electrolytica de cobre. Por consiguiente, el cobre en solución está preferiblemente complejado. De este modo, es posible utilizar una sal simple de cobre en presencia de iones amonio o utilizar, por ejemplo, pirofosfato cúprico en presencia de pirofosfato potásico y oxalato potásico.

10 Los interpolímeros cauchutosos utilizados como adhesivo en la presente invención, pueden ser copolímeros de uno o más dienos conjugados con una o más bases heterocíclicas vinil-sustituídas, o interpolímeros de tales monómeros con al menos un monómero copolimerizable adicional. Los polímeros aplicables en la presente invención están compuestos
15 preferiblemente de 40-99 %, con preferencia 50 a 99 %, en peso del dieno o dienos conjugados, de 1 a 35 %, con preferencia de 1 a 20 % y más preferiblemente de 5 a 15 %, en peso, de una base heterocíclica vinil-sustituída, y de 0 a 35 % en
20 peso de al menos un monómero copolimerizable adicional. En los copolímeros, la cantidad de base heterocíclica vinil-sustituída se mantiene convenientemente en la gama de 1 a 25 % en peso.

25 Dentro de estos límites, las composiciones de los copolímeros se pueden variar ampliamente sin sacrificar las excelentes resistencias de unión en caliente conseguidas con esta invención. Por razones económicas, es preferible utilizar interpolímeros con niveles relativamente bajos de base heterocíclica vinil-sustituída copolimerizable, habiéndose
30 encontrado que las cantidades tan bajas como 1 % resul-

tan eficaces. Los contenidos en bases heterocíclicas vinil-sustituídas bastante por encima del 35 % en peso, tienden a producir resistencias de unión relativamente pobres.

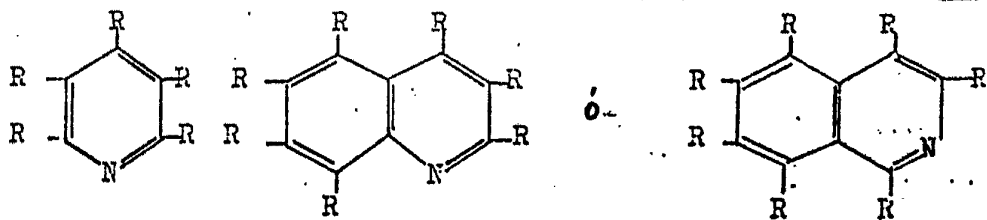
5 Estos copolímeros se pueden preparar mediante cualquier método conocido en la técnica, tal como polimerización térmica, en solución, en suspensión, en masa y en emulsión. La copolimerización puede ser de radicales libres o aniónica, al azar, en bloque o estereoespecífica. El método preferido empleado es la polimerización en emulsión.

10 Los dienos conjugados útiles en la producción del interpolímero, son con preferencia aquellos que contienen de 4 a 6 átomos de carbono por molécula, aunque se pueden emplear también dienos que contienen más átomos de carbono por molécula, por ejemplo 8. Ejemplos de dienos conjugados que
15 pueden ser usados incluyen 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, metilpentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, halohidrocarburos tales como haloprenos, por ejemplo cloropreno y metilcloropreno, y alcoxi hidrocarburos tales como derivados metoxi y etoxi de los citados dienos
20 conjugados, por ejemplo 2-metoxi-1,3-butadieno y 3-etoxi-1,3-butadieno.

25 Las bases heterocíclicas vinil-sustituídas polimerizables que son utilizadas en la producción de los interpolímeros empleados en el proceso de esta invención, son con preferencia de las series piridina, quinolina e isoquinolina y contienen solamente un sustituyente $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ que con preferencia es un grupo sustituyente de fórmula $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{R}$ en la que R es hidrógeno o un grupo metilo. Es decir, el sustituyente es un grupo vinilo o un grupo alfa-metilvinilo
30 (isopropenilo). De estos compuestos, se prefieren los deriva-

5 dos de piridina. Pueden aplicarse también varios derivados sustituidos, pero el número total de átomos de carbono en los grupos sustituidos nucleares, tal como grupos alquilo, no deberá ser superior a 15, debido a que la velocidad de polimerización disminuye algo al incrementar el tamaño del grupo alquilo. Los compuestos en donde los sustituyentes alquilo son metilo y/o etilo, pueden encontrarse fácilmente en el comercio y con preferencia se utilizan en esta invención.

10 Las bases heterocíclicas nitrogenadas preferidas tienen las fórmulas generales:



15 en donde R es hidrógeno, alquilvinilo, alfa-metilvinilo, alcoxi, halo, hidroxilo, ciano, ariloxi, arilo o una combinación de estos grupos, por ejemplo haloalquilo, alquilarilo o hidroxiarilo, siendo solamente uno de dichos grupos del tipo $\text{CH}_2=\text{C} <$ y siendo preferiblemente un grupo vinilo o alfa-metilvinilo; y el número total de átomos de carbono en los grupos sustituyentes del núcleo no es superior a 15.

20 Como ya se ha indicado, los compuestos preferidos son aquellos en donde los grupos R, distintos al grupo vinilo o alfa-metilvinilo, son hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de tales compuestos son:
2-vinilpiridina; 2-vinil-5-etilpiridina; 2-metil-5-vinilpiridina;
4-vinilpiridina; 2,3,4-trimetil-5-vinilpiridina;
25 3,4,5,6,tetrametil-2-vinilpiridina; 3-etil-5-vinilpiridina;

2,6-dietil-4-vinilpiridina; 2-isopropil-4-nonil-5-vinilpiridina; 2-metil-5-undecil-3-vinilpiridina; 2-decil-5-(alfa-metilvinil)piridina; 2-vinil-3-metil-5-etil-piridina; 2-metoxi-4-cloro-6-vinil-piridina; 3-vinil-5-etoxipiridina; 2-vinil-4,5-dibromopiridina; 2-vinil-4-cloro-5-bromopiridina; 2(alfa-metilvinil)-4-hidroxi-6-cianopiridina; 2-vinil-4-fenoxi-5-metilpiridina; 2-ciano-5-(alfa-metilvinil)piridina; 3-vinil-5-fenilpiridina; 2-(para-metilfenil)-3-vinil-4-metilpiridina; 3-vinil-5-(hidroxifenil)piridina; 2-vinilquinolina; 2-vinil-4-etilquinolina; 3-vinil-6,7-di-n-propilquinolina; 2-metil-4-nonil-6-vinilquinolina; 4(alfa-metilvinil)-8-dodecilquinolina; 3-vinilisoquinolina; 1,6-dimetil-3-vinilisoquinolina; 2-vinil-4-bencil-quinolina; 3-vinil-5-cloroetilquinolina; 3-vinil-5,6-dicloroisoquinolina; 2-vinil-6-etoxi-7-metilquinolina y 3-vinil-6-hidroximetilisoquinolina.

Los interpolímeros se pueden preparar a partir de una mezcla de dos de los dienos conjugados antes mencionados y una base heterocíclica vinil-sustituída, o a partir de un dieno conjugado y dos bases heterocíclicas vinil-sustituídas diferentes. Sin embargo, es más común preparar interpolímeros a partir de un solo dieno conjugado, una sola base heterocíclica nitrogenada y al menos un monómero polimerizable adicional. Estos últimos monómeros comprenden compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo etilénico polimerizable del tipo >C=C< . Ejemplos específicos de estos compuestos son alqueno, alcadienos y estirenos, por ejemplo etileno, propileno, 1-butileno, 2-butileno, isobutileno, 1-octeno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, viniltolueno, vinilxileno, etilvinilbenceno, vinilcumeno, 1,5-ciclooctadieno, ciclohexeno, cicloocteno, bencilestireno,

cloroestirenos, bromoestirenos, fluorestirenos, trifluormetil-
estirenos, trifluormetilestirenos, yodoestirenos, ciano-
estirenos, nitroestirenos, N,N-dimetilaminoestirenos,
3-fenil-3-buteno-1-ol, p-metoxiestireno, vinilnaftaleno,
5 acetoxiestirenos, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxiestirenos,
y p-vinilfeniletéter; monómeros acrílicos y acrílicos
sustituídos, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de
etilo y metacrilato de metilo, anhídrido metacrílico, anhi-
drido acrílico, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de
10 bencilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de octilo,
acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alfa-cloroacrilato de metilo,
alfa-etoxi-acrilato de etilo, alfa-acetamidoacrilato de metilo,
acrilato de butilo, alfa-cianoacrilato de etilo, acrilato de
2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo,
15 alfa-cloroacrilonitrilo, metacrilato de etilo, metacrilato de
butilo, etacrilato de metilo, metacrilamida, N,N-dimetil-
acrilamida, N,N-dibencilacrilamida; N-butylacrilamida y
metacrililformamida; ésteres de vinilo, haluros de vinilo,
viniléteres y vinilcetonas, por ejemplo acetato de vinilo,
20 cloroacetato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de iso-
propenilo, formato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato
de vinilo, metoxiacetato de vinilo, benzoato de vinilo, yoduro
de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro
de vinilo, cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno,
25 bromuro de vinilideno, 1-cloro-1-fluoretileno, fluoruro de
vinilideno, vinilmetiléter, viniletéter, vinilpropiléteres,
vinilbutiléteres, vinil-2-etil-hexiléter, vinilfeniléter,
vinil-2-metoxietiléter, vinil-2-butoxietiléter, 3,4-dihidro-
1,2-pirano, 2-butoxi-2'-viniloxidietiléter, vinil-2-etilmer-
30 captoetiléter, vinilmetilcetona, viniletilcetona, vinilfenil-

cetona, viniletilsulfuro, viniletilsulfona, N-viniloxazolidinona, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, divinilsulfuro, divinilsulfóxido, divinilsulfona, vinilsulfonato sódico, vinilsulfonato de metilo y
5 N-vinilpirrol; y otros compuestos miscelaneos incluyendo fumarato de dimetilo, isocianato de vinilo, tetrafluoretileno, clorotrifluoretileno, nitroetileno, vinilfurano, vinilcarbazol y vinilacetileno.

La función del monómero adicional puede ser
10 simplemente aquella de reducir el costo a condición de que ejerza poca o ninguna influencia sobre la resistencia de unión y otras propiedades del adhesivo, o se puede incorporar para modificar una propiedad específica del adhesivo. Como ejemplo de esto último, se puede citar la incorporación de
15 monómeros tales como nitrilos, ésteres o amidas, para incrementar la polaridad del adhesivo para hacerlo más compatible con los cauchos de polaridad más elevada.

Los cauchos combinados que pueden ser unidos
20 mediante los interpolímeros citados, incluyen cauchos naturales y sintéticos y sus mezclas, teniendo preferiblemente un grado de insaturación claramente alto, es decir teniendo un mínimo de 70 moles % de dieno conjugado polimerizado. Ejemplos de cauchos sintéticos adecuados son polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de butadieno con estireno o acrilonitrilo
25 y policloropreno.

El caucho empleado puede ser combinado de forma convencional con una o más cargas, plastificantes, auxiliares de procesado, agentes de curación y antioxidantes. La cantidad total de carga utilizada es con preferencia de
30 25 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de caucho.

Ejemplos de cargas que pueden ser usadas son las diversas sílices, arcillas, carbonato cálcico, silicato cálcico, dióxido de titanio y negro de humo. En la preparación de los stocks combinados a utilizar en la fabricación de cubiertas, en general se prefiere que al menos una porción de la carga sea negro de humo. Los plastificantes se utilizan generalmente en cantidades de 1 a 100 partes en peso de plastificante por 100 partes en peso de caucho. La cantidad de plastificante utilizada en realidad dependerá del efecto de reblandecimiento deseado. Ejemplos de plastificantes adecuados incluyen los aceites de extractos aromáticos, reblandecedores de petróleo incluyendo asfaltenos, hidrocarburos saturados e insaturados, y bases nitrogenadas, productos de alquitrán de carbón, resinas de cumarona-indeno y ésteres tales como ftalato de dibutilo y fosfato de tricresilo. Debe entenderse que pueden usarse mezclas de estos plastificantes.

Los auxiliares de procesado que pueden ser usados incluyen materiales tales como sales metálicas de naftenatos, linoleatos, estearatos, oleatos, acetatos y resinatos. Generalmente, las sales de cobalto se utilizan más frecuentemente, pero son también eficaces muchas otras incluyendo sales de hierro, níquel, cobre y aluminio. La cantidad total de tales materiales es con preferencia del orden de 0,05 a 2 partes en peso de elemento metálico por 100 partes en peso de caucho.

Los agentes curantes utilizados en el sistema de curado incluyen un agente vulcanizante y con preferencia se utilizan uno o más aceleradores de vulcanización junto con uno o más activadores de aceleradores. La cantidad de estos materiales utilizada en el sistema, oscila preferible-

mente en las siguientes gamas: 0,5 a 5 partes en peso del agente vulcanizante, 0,5 a 3 partes en peso del acelerador, 0,5 a 20 partes en peso del activador del acelerador, estando basadas todas estas gamas en 100 partes en peso de caucho.

5 Ejemplos de agentes vulcanizantes adecuados son azufre, agentes liberadores de azufre, por ejemplo disulfuro tiurámico, polisulfuros tiurámicos, alquilfenolsulfuros, o un peróxido, tal como peróxido de dicumilo o peróxido de dibenzoilo. Cuando se utilizan compuestos peróxido como agentes de vulcani-

10 zación, el acelerador y el activador de acelerador son con frecuencia innecesarios. Aceleradores de vulcanización que pueden ser empleados incluyen ditiocarbamatos, sulfuros tiurámicos, y mercaptobenzotiazoles. Ejemplos de aceleradores de vulcanización adecuados incluyen dietilditiocarbamato de zinc,

15 N,N-di-metil-S-terc-butilsulfenilditiocarbamato, disulfuro-tetrametiltiurámico, disulfuro de 2,2'-dibenzotiazilo, butiraldehído-anilina, mercaptobenzotiazol y N-oxidietileno-2-benzotiazol-sulfenamida. Materiales utilizados generalmente junto con, por ejemplo, materiales acídicos tales como ácido esteárico, ácido oleico o ácido mirístico, en la combinación,

20 que funcionan como activadores del acelerador, incluyen óxidos metálicos tales como óxido de zinc, óxido de magnesio y litergirio. Como material acídico se pueden emplear también los ácidos de rosina. Normalmente se incluye un antioxidante

25 en la receta de combinación, en una cantidad que oscila entre 0,5 y 3 partes en peso por 100 partes en peso de caucho. Ejemplos de antioxidantes adecuados incluyen fenil-beta-naftilamina, di-terc-butilhidroquinona, 2,2,4-trimetil-6-fenil-1,2-dihidroquinolina y una mezcla física de un producto de

30 reacción complejo de diarilaminocetona y N,N'-difenil-p-feni-

lendiamina.

5 Debe entenderse que la presente invención no está limitada a cualquier receta de combinación de caucho en particular. Esta invención es aplicable ampliamente a una gran gama de formulaciones de caucho combinadas que proporcionan resistencias de enlace extremadamente altas a través del tratamiento con sal de cobre de la superficie metálica seguido por el tratamiento con el polímero que contiene base heterocíclica vinil-sustituida.

10 Las propiedades del adhesivo de polímero que contiene una base heterocíclica vinil-sustituida, por ejemplo pegajosidad, pureza y estabilidad a la oxidación, se pueden modificar añadiendo uno o más por una combinación de aditivos tales como cargas, plastificantes y agentes curativos antes de la aplicación del adhesivo a la superficie metálica.

15 Según esta invención, el tratamiento con sal de cobre, en combinación con la aplicación del polímero conteniendo vinil-piridina, proporciona una adhesión útil sobre superficies ferrosas (acero o hierro) que preferiblemente han sido desengrasadas y liberadas de cualquier revestimiento de óxido debilmente adherente.

20 El polímero que contiene una base heterocíclica vinil-sustituida se reviste sobre la superficie metálica ferrosa tratada con sal de cobre mediante cualquier método conveniente, por ejemplo por inmersión, aplicación a brocha o pulverización, tras lo cual se seca brevemente a temperatura ambiente, o mediante la aplicación de calor para separar disolventes o agua. El stock de caucho combinado se reviste entonces con la superficie adhesiva y el conjunto se vulcaniza con calor y presión para completar el proceso de unión.

30

Los siguientes ejemplos ilustran esta invención.

Las resistencias de unión de caucho a metal se determinaron en los diversos ejemplos después de la vulcanización del cable revestido, obtenido bajo una presión de 60 kg/cm² en el centro de un molde de ensayo H, tal y como se indica más adelante. Este molde produce dos bloques de caucho cada uno de ellos con una anchura y una longitud de 2 cm y un espesor de 1 cm. Los dos bloques están separados por una distancia de 2,5 cm; cada extremo del cable está empotrado 2 cm en uno de los bloques, siendo la longitud total del cable de 6,5 cm. Los bloques se separan uno del otro a una velocidad de 200 mm por minuto linealmente, con el eje del cable, hasta que este último se extrae de uno de los bloques.

EJEMPLO 1

Cables nervados de acero JIS-SWRH-72A, diámetro (d)=0,96 mm), se desengrasan con disolventes, se atacan químicamente durante unos 20 segundos a 55°C en ácido clorhídrico concentrado y se enjuagan con agua. Para formar revestimientos de cobre, a una densidad de revestimiento de 2 g/m², sobre sus superficies, los cables se sumergen en una solución acuosa al 10 % de nitrato cúprico (ajustada a un pH de 1 con ácido nítrico) y se enjuaga con agua. Los cables así tratados se sumergen en un latex de terpolímero de 1,3-butadieno, 2-vinilpiridina, estireno (denominado de aquí en adelante como latex No. 1), siendo producido en las proporciones en peso respectivas de 70:15:15 y teniendo el latex un contenido en sólidos del 12 % en peso. Los cables se secan entonces a 120°C durante 45 segundos y proporcionan una cobertura de caucho vulcanizado que utiliza la formulación de caucho combinado de la tabla 1, aplicada en un molde de ensayo H du-

5 rante el tiempo y la temperatura mostradas en dicha tabla 1, bajo una presión de 60 kg/cm². Las muestras obtenidas se envejecen durante 24 horas a temperatura ambiente después de la vulcanización y a continuación se calienta y ensayan a 120°C para determinar la resistencia de unión del caucho al sustrato metálico:

T A B L A 1

Formulación de caucho combinado 1	Partes en peso.
Caucho natural	100
10 Negro de humo HAF*	50
Azufre	5
Alquitrán de pino	73
Acido esteárico	1
Fenil-beta-naftilamina	1
15 Oxido de zinc	8
2-mercaptobenzotiazol	1,5

* ASTM N330 Negro de humo de alta abrasión

Tiempo de vulcanización	30 minutos
20 Temperatura de vulcanización	135°C

25 En ensayos comparativos, se utilizan, en lugar de los cables nervados revestidos, 1) cables nervados como los anteriores excepto que solamente fueron atacados químicamente, 2) cables nervados como los anteriores excepto que fueron tratados con sal de cobre bajo las condiciones antes especificadas después del ataque químico, 3) cables nervados como los anteriores, excepto que fueron revestidos con el latex polimérico anterior después del ataque químico y vulcanizados con la misma formulación de caucho combinado.

30 La tabla 2 muestra los resultados de los ensayos con respecto a la resistencia de la unión.

T A B L A 2

<u>Ensayo No.</u>	<u>Resistencia de unión (Kg/cm²)</u>
Ejemplo 1-a	70
Control 1	5
Control 2	12
Control 3	10

El latex polimérico empleado en los ensayos anteriores se prepara a partir de la receta de polimerización de la tabla 3, siendo cargados los ingredientes usados en un autoclave de 1 litro, en atmósfera de nitrógeno, con agitación a 50°C, durante 30 horas (rendimiento de polimerización 98 %).

T A B L A 3

	<u>Partes en peso</u>
1,3-butadieno	100
Estireno	15
2-vinilpiridina	15
Laurilsulfato sódico	10
Pirofosfato sódico	0,5
dodecilmercaptan	1
Peróxido potásico	1,0
Agua	150

Todos los látices poliméricos utilizados en los siguientes ejemplos, se preparan mediante el mismo procedimiento excepto en lo que respecta a los cambios de composición de los monómeros, como se especificará.

EJEMPLO 1-b

Cables nervados de acero (JIS-SWRH-72A, d=0,96 mm) se desengrasan con disolventes, se atacan químicamente

de forma electrolítica durante 5 segundos a temperatura ambiente en un baño de ácido sulfúrico al 25 % (densidad de corriente 0,5 A/cm²) se enjuagan con agua y se sumergen en una solución acuosa al 5 % de sulfato cúprico (ajustada a un pH de 2 con ácido sulfúrico), para formar capas de cobre (0,2 g/m²) sobre sus superficies. Después del enjuagado con agua, los cables se sumergen en un latex de un copolímero de 85 % en peso de 1,3-butadieno y 15 % en peso de 2-vinilpiridina, conteniendo el latex 12 % en peso de sólidos de resina, designados de aquí en adelante como latex nº 2. Los cables se secan entonces a 120°C durante 45 segundos. Los cables nervados revestidos se revisten entonces con caucho vulcanizado empleando la formulación de caucho combinado 2 de la Tabla 4, aplicada en un molde de ensayo H durante el tiempo y a la temperatura que se indican en la Tabla 4, bajo una presión de 60 kg/cm², con la formulación de caucho combinado de la Tabla 4. Las muestras vulcanizadas se envejecen durante 24 horas a temperatura ambiente y se calientan y ensayan a 120°C para determinar la resistencia de la unión de caucho a metal.

20

T A B L A 4

Formulación de caucho combinado 2

	Caucho natural	100	Partes	en	peso
	Negro de humo HAF	50	"	"	"
	Azufre	5	"	"	"
25	Alquitrán de pino	3	"	"	"
	Acido esteárico	1	"	"	"
	Fenil-beta-naftilamina	1	"	"	"
	Oxido de zinc	8	"	"	"
	2-mercaptobenzotiazol	1,5	"	"	"
30	Naftenato de cobalto	2,5	"	"	"
	Tiempo de vulcanización	30	minutos		
	Temperatura de vulcanización	135	°C.		

Se utilizan, en lugar de los cables nervados revestidos, 1) cables nervados de tipo similar pero que solamente fueron atacados químicamente, 2) cables nervados de tipo similar que fueron tratados con sal de cobre bajo las condiciones anteriormente especificadas después del ataque químico y 3) cables nervados de tipo similar que fueron revestidos con el latex polimérico anterior después del ataque químico. En cada caso, los cables se vulcanizan con la formulación de caucho combinado que se indica en la Tabla 4. La Tabla 5 muestra los resultados de los ensayos llevados a cabo con respecto a la resistencia de unión.

T A B L A 5

<u>Ensayo No.</u>	<u>Resistencia de unión (kg/cm²)</u>
Ejemplo 1-b	65
Control 1	10
Control 2	17
Control 3	19

EJEMPLO 1-c

Cables nervados de acero (JIS-SWRH-72A, d=0,96 mm) se desengrasan con disolventes, se atacan químicamente durante 20 segundos a 55°C en ácido clorhídrico concentrado y se enjuagan con agua. A continuación, y para formar los revestimientos de cobre de 1 g/m² sobre sus superficies, los cables son depositados electrolíticamente (densidad de corriente 1A/dm²) en un baño de deposición (pH 9, 25°C) conteniendo 14 g/litro de pirofosfato de cobre, 120 g/litro de pirofosfato potásico y 10 g/litro de oxalato potásico. Después del enjuagado, los cables nervados revestidos se sumergen en latex nº 1 (como anteriormente se ha indicado) y se seca durante 45 segundos a 120°C. Los cables nervados reves-

5 tidos se proporcionan entonces con una capa de caucho vulcanizado utilizando la formulación de caucho combinado 1 anteriormente indicada, aplicada en un molde de ensayo H, durante el tiempo y a la temperatura que se indican en la Tabla 1, bajo una presión de 60 kg/cm². Las muestras vulcanizadas se envejecen durante 24 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se calienta y ensayan a 120°C para determinar la resistencia de unión del caucho al metal.

10 Como controles, y en lugar de los cables nervados revestidos empleados anteriormente, se utilizan 1) cables nervados de tipo similar que solamente fueron atacados químicamente, 2) cables nervados de tipo similar que solamente fueron electrodepositados con cobre bajo las condiciones anteriormente especificadas, después del ataque químico, y 3) cables nervados de tipo similar que solamente fueron revestidos con el mismo latex de polímero después del ataque químico. En cada caso, los cables se vulcanizan con la formulación de caucho combinado No. 1.

20 La Tabla 6 muestra los resultados de los ensayos de resistencia de la unión.

T A B L A 6

<u>Ensayo No.</u>	<u>Resistencia de unión (kg/cm²)</u>
Ejemplo 1-c	67
Control 1	6
25 Control 2	11
Control 3	9

EJEMPLO 2

30 Cables nervados de acero (JIS-SWRH-72A, d=0,96 mm) se desengrasan con disolventes, se atacan químicamente durante 20 segundos a 55° en ácido clorhídrico concentrado y se

enjuagan con agua. A continuación, los cables en una solución acuosa al 10 % de nitrato cúprico (ajustada a un pH de 1 con ácido nítrico) para formar capas de cobre (2 g/m^2) sobre sus superficies, y se enjuagan con agua. Los cables así tratados se sumergen en 1) latex No. 1 (12 % en peso de sólidos de resina) o 2) latex No. 2 (12 % en peso de sólidos de resina, y se seca durante 45 segundos a 120°C . Los cables nervados revestidos se proporcionan entonces con un recubrimiento de caucho vulcanizado utilizando cada una de las once terminaciones de caucho combinado que se indican en la Tabla 7, aplicadas en un molde de Ensayo H, durante los tiempos y a las temperaturas que se indican en la Tabla 7, bajo una presión de 60 kg/cm^2 . Las muestras vulcanizadas se envejecen cada una durante 24 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se calientan y ensayan a 120°C para determinar las resistencias de unión obtenidas entre el caucho y el metal.

Como controles, en lugar de los cables nervados antes descritos, se utilizan 1) cables similares que solamente fueron atacados químicamente, 2) cables similares que fueron tratadas con sal de cobre bajo las condiciones antes especificadas después del ataque químico, 3) cables similares que fueron revestidos con el anterior latex polimérico No. 1 después del ataque químico y 4) alambres que fueron revestidos con el latex polimérico anterior No. 2 después del ataque químico. Cada tipo de control se vulcaniza con cada de las once formulaciones de caucho combinado de la Tabla 7. La Tabla 7 muestra también las temperaturas y tiempos de vulcanización utilizados con cada una de las formulaciones de caucho.

La Tabla 8 muestra los resultados de los ensayos de la resistencia de unión efectuados con respecto a los

productos de cada uno de los experimentos.

Tabla 7

Formulación de caucho No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Caucho natural (partes en peso)	100	100	100	100	100	100	100				
Polibutadieno " "								100	100		
Caucho de isopreno "										100	
Caucho de estireno-butadieno "											100
Negro MIC (7) "			70	40	15	40	40	70		70	
Negro HAF "	50	50							70		70
silice Hi-sil 233 "				30	55						
Bentonita						30					
Arcilla activada (partes en peso)								30			
Azufre "	5	5	5	3,5	5	5	5	3,5	1,5	3,5	1,5
Alquitrán de pino "	3	3	3	4	3	3	3	4		4	
Acido esteárico "	1	1	1		1	1	1		2		2
Antioxidante D ⁽¹⁾ "	1	1	1	1	1	1	1	1		1	
Naftenato de cobalto "								5			

Tabla 7 (Continuación)

Formulación de caucho No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Oxido de zinc (partes en peso)	8	8	8	10	8	8	8	10	5	10	5	
Acelerador de vulcanización MBT ⁽²⁾	"	1,5	1,5	1,5		1,5	1,5	1,5				
DEM ⁽³⁾	"				1							
DM ⁽⁴⁾ /CZ ⁽⁵⁾	"				0,5/0,			0,5/0,5		0,5/0,5		
NOBS ⁽⁶⁾	"								1		1,3	
Temperatura de vulcanización		135	135	135	145	135	135	135	155	155	155	155
Tiempo de vulcanización		30	30	60	90	60	60	60	30	30	30	30

- OBSERVACIONES:
- 1) Fenil-beta-naftilamina
 - 2) 2-Mercaptobenzotiazol
 - 3) 2-Benzotiazil-S-2,4-dinitrofenil-tioéster
 - 4) Disulfuro de dibenzotiazilo
 - 5) Ciclohexil-benzotiazilsulfenamida
 - 6) N-oxidietileno-benzotiazil-2-sulfenamida
 - 7) ASTM S-301 Negro de canal medio de proceso,

Resistencia de unión (kg/cm²)

Formulación de caucho No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ejemplo 2 (Latex No. 1)	68	72	65	73	62	53	50	63	62	56	48
Ejemplo 2 (Latex No. 2)	68	70	64	70	67	50	53	67	58	50	51
Control 1	5	9	8	14	6	6	5	9	10	5	5
Control 2	10	15	10	18	12	13	10	9	13	11	12
Control 3	11	15	12	18	13	11	6	10	13	12	11
Control 4	9	17	13	19	11	12	13	11	10	13	9

EJEMPLO 3-a

Cables nervados de acero (JIS-SWRH-72A,

5 $d=0,96$ mm) se desengrasan con disolventes, se atacan químicamente durante 20 segundos a 55°C en ácido clorhídrico concentrado y se aclaran con agua. A continuación se sumergen en una solución al 10 % de nitrato cúprico (ajustada a pH 2 con ácido nítrico), para formar revestimientos de cobre que tienen una densidad de 2 g/m² sobre la superficie de los cables, y se enjuaga con agua. Los cables así tratados se sumergen en diversos látices poliméricos que tienen distintas composiciones (véase Tabla 9) y conteniendo cada uno de ellos 12 % en peso de sólidos de resina. Los cables son entonces secados durante 10 45 segundos a 120°C. Los cables nervados revestidos se proporcionan entonces con un recubrimiento de caucho vulcanizado 15 utilizando la formulación de caucho combinado No. 2 que se in

5 dica en la Tabla 4, aplicada en un molde de ensayo H, durante los tiempos y a las temperaturas que se indican en la Tabla 4, bajo una presión de 60 kg/cm². Las muestras vulcanizadas se envejecen durante 24 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se calientan y ensayan a 120°C para determinar las resistencias de unión entre el caucho y el metal.

10 Como controles, en lugar de los cables hervados revestidos, se utilizan cables que solamente fueron revestidos con cada uno de los látices indicados en la Tabla 9 después del ataque químico (sin tratamiento con sal de cobre), siendo vulcanizadas las muestras con la misma fórmula de caucho combinado.

15 Las resistencias de unión del caucho a metal de las muestras experimentales y de las muestras de control, se resumen en la Tabla 9.

TABLA 9

Latex No.		4	5	6	3	2	7	8	9	10	11
Composición (% en peso)	1,3-butadieno	100	99	95	90	85	80	75	70	65	60
	2-vinilpiridina	0	1	5	10	15	20	25	30	35	40
Resistencia de unión (kg/cm ²)	Ejemplo 3-a	18	60	63	75	72	74	57	50	45	30
	Control	13	18	20	21	23	20	22	19	21	20

EJEMPLO 3-b

Se repite el procedimiento del ejemplo 3-a excepto que se altera la composición de los látices poliméri-

cos utilizados, tal y como se indica en la Tabla 10.

La Tabla 10 muestra también los resultados de los ensayos efectuados en relación a las resistencias de unión del caucho al metal.

5

TABLA 10

Latex No.		12	13	14	15	16	17	18	19
Composi- ción (% en peso)	1,3-butadieno	99	98	94	84	79	74	64	54
	Estireno	1	1	1	1	1	1	1	1
	2-vinilpiridina	0	1	5	15	20	25	35	45
Resisten- cia de unión (kg/cm ²)	Ejemplo 3-b	16	57	62	70	68	65	50	33
	Control	15	18	17	22	20	18	2	

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento del ejemplo 3-a pero con la diferencia de que se alteran las composiciones de los látices de polímero como se indica en la tabla 11.

10

Los resultados de los ensayos realizados con respecto a la resistencia de unión del caucho al metal, se muestran también en la tabla 11.

TABLA 11

Latex No.		13	2	15	1	20	21	22
Composi- ción (% en peso)	1,3-butadieno	98	85	84	70	60	50	40
	Estireno	1	0	1	15	25	35	40
	2-vinilpiridina	1	15	15	15	15	15	15
Resis- tencia de unión (kg/cm ²)	Ejemplo 4	59	70	68	68	55	45	33
	Control	19	25	23	21	16	17	19

EJEMPLO 5

Se repite de nuevo el procedimiento del ejemplo 3-a pero con la diferencia de que se alteran las composiciones de los látices de polímero, como se indica en la

La tabla 12 muestra también los resultados de los ensayos efectuados en relación a la resistencia de unión del caucho al metal.

TABLA 12

Latex No.		23	24	25	26	27
Composición (% en peso)	1,3-butadieno		80	80	80	74
	Isopreno		80			
	2-vinilpiridina	15		15	15	
	4-vinilpiridina		15			
	2-metil-5-vinilpirideno					10

TABLA 12 (Continuación)

Latex No.	23	24	25	26	27	
Composición (% en peso)	Estireno	5	5		16	
	Metacrilato de metilo			5		
	Acrilonitrilo			5		
Resistencia de unión (kg/cm ²)	Ejemplo 5	63	66	55	68	61
	Control	13	15	9	10	8

EJEMPLO 6-a

Cables nervados de acero (JIS-SWRH-72A, d=0,96 mm) se desengrasan con disolventes, se atacan químicamente durante 20 segundos a 55°C en ácido clorhídrico concentrado y se enjuagan con agua. Entonces se sumergen en cada una de las soluciones acuosas de sal de cobre que se indican en la tabla 13, para formar capas de cobre en sus superficies. Después del enjuagado con agua, los cables se sumergen en el citado latex No. 2 (12 % en peso de sólidos de resina) y se seca durante 45 segundos a 120°C. Los cables nervados revestidos se proporcionan entonces con un revestimiento de caucho combinado empleando la formulación de caucho combinado 2 indicada en la tabla 4, aplicada en un molde de ensayo H, durante el tiempo y a la temperatura que se indican en la tabla 4, bajo una presión de 60 kg/cm². Las muestras vulcanizadas se envejecen durante 24 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se calientan y ensayan a 120°C para determinar su resistencia de unión de caucho a metal.

La Tabla 13 muestra también la relación entre la cantidad de cobre depositada y la resistencia de unión de caucho a metal e indica que es bastante irrelevante el que el cobre esté o no firmemente unido al sustrato metálico.

Como controles, en lugar de los cables revestidos según la presente invención, se emplean cables que solo fueron atacados químicamente y tratados con la sal de cobre y proporcionados con un revestimiento de caucho vulcanizado con la misma formulación de caucho combinado.

TABLA 13

Ensayo No.	Solución de sal de cobre	Cantidad de deposición de Cu (g/m ²)	Resistencia de unión (kg/cm ²)		Naturaleza del cobre depositado
			Ejemplo	Control	
1	Sulfato cúprico al 5 % + ácido sulfúrico pH 2,0	0,2	42	14	hermeticamente unido
2	"	0,8	58	17	"
3	"	1,1	43	15	"
4	Nitrato cúprico al 5% + ácido nítrico pH 1,0	0,5	42	16	sueltamente unido
5	Nitrato cúprico al 10% + ácido nítrico pH 1,0	6,0	63	13	"
6	"	9,5	42	14	"
7	Formato cúprico al 5% + ácido fórmico	0,5	45	12	hermeticamente unido
8	"	0,8	60	17	"
9	"	1,3	42	14	"
10	Cloruro cuproso al 0,1% + ácido nítrico pH 1,0	0,2	55	16	"
11	"	1,0	78	13	"
12	"	1,5	50	16	"

EJEMPLO 6-b

Cables nervados de acero (JIS-SWRH-72A, d=0,96 mm) se desengrasan con disolventes, se atacan químicamente a 55°C en ácido clorhídrico concentrado y se enjuagan con agua. A con-

5 timuación se someten a electrodeposición en un baño (pH 9; 26°C) que contiene 14 g/l de pirofosfato de cobre, 120 g/l de pirofosfato potásico y 10 g/l de oxalato potásico. Después del enjuagado con agua, los cables así tratados se sumergen en el citado latex No. 2 (12 % en peso de sólidos de resina) y se secan durante 45 segundos a 120°C. Los cables nervados revestidos se proporcionan entonces con un revestimiento de caucho vulcanizado empleando la formulación de caucho combinado 2 (véase tabla 4), aplicada en un molde de ensayo H, durante el tiempo y a la temperatura que se indican en la tabla 4, bajo una presión de 60 kg/cm². Las muestras vulcanizadas se envejecen durante 24 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se calientan y ensayan a 120°C para determinar su resistencia de unión de caucho a metal.

15 La tabla 14 muestra la relación entre la cantidad de cobre depositada y la resistencia de unión obtenida entre caucho y metal.

EJEMPLO 7-a

20 Cables nervados de acero (JIS-SWRH-72A, d=0,96 mm) se desengrasan con disolventes, se atacan químicamente durante 20 segundos a 55°C en ácido clorhídrico concentrado y se enjuagan con agua. A continuación se sumergen en una solución al 10 % de nitrato cúprico (ajustada a pH 1 con ácido nítrico) para formar revestimientos de cobre con una densidad de revestimiento de 2 g/m². Después del enjuagado con agua, los cables se sumergen en el citado latex No. 2 (12 % en peso de sólidos de resina) y se secan durante 45 segundos a 120°C. Los cables así tratados se proporcionan entonces con un revestimiento de caucho vulcanizado empleando la formulación de caucho combinado de la tabla 4, aplicada en un molde de ensayo H, duran-

25

30

te el tiempo y a la temperatura que se indican en la tabla 4, bajo una presión de 60 kg/cm². Las muestras vulcanizadas se envejecen durante 24 horas a temperatura ambiente y se someten entonces a un ensayo de envejecimiento térmico.

5 En el ensayo de envejecimiento, las muestras se envejecen en un horno con circulación forzada de aire a una temperatura constante (120°C) durante los tiempos indicados, tras lo cual se extraen del horno y se dejan enfriar. A continuación, se calientan y ensayan a 120°C para determinar su
10 resistencia de unión entre caucho y metal.

Como controles, se preparan muestras vulcanizando cordones de cubiertas depositados con latón con el anterior caucho combinado. Entonces, se someten al mismo ensayo de envejecimiento térmico.

15 Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15.

TABLA 15

		Tiempo de envejecimiento (hrs.)			
		0	12	24	48
Resistencia de unión (kg/cm ²)	Ejemplo 7-a	68	61	54	51
	Control	56	36	29	25

20

EJEMPLO 7-b

Se repite el procedimiento del ejemplo 7-a pero con las siguientes diferencias:

25

1) La solución acuosa de nitrato de cobre se sustituye por una solución acuosa al 5 % de sulfato cúprico, ajustada a un pH de 2 con ácido sulfúrico (cobre depositado:

0,6 g/m²);

2) El latex No. 2 se sustituye por el latex No. 1;

3) La formulación de caucho combinado 2 se sustituye por la formulación de caucho 12 indicada en la tabla 16.

5

TABLA 16

Formulación de caucho combinado 12

10

Caucho natural	60	(Partes en peso)		
SBR	40	"	"	"
Negro HAF	120	"	"	"
Azufre	5	"	"	"
Acido esteárico	1	"	"	"
Oxido de zinc	3	"	"	"
Aceite procesado	20	"	"	"
Disulfuro de benzotiazilo	1	"	"	"

15

En la Tabla 17 se muestran los resultados de las determinaciones de la resistencia de unión entre caucho y metal de las muestras de ensayo y de las de control.

TABLA 17

20

		Tiempo de envejecimiento (horas):			
		0	24	48	72
Resistencia de unión (kg/cm ²)	Ejemplo 7-b	58	52	53	51
	Control	55	30	28	25

EJEMPLO 8-a

Se repite el procedimiento del ejemplo 1-a pero

5 con las diferencias de que los cables se sumergen en una solución acuosa al 5 % de cloruro cúprico en lugar de la solución de nitrato cúprico y que, después de la inmersión en el latex de terpolímero de butadieno, estireno, 2-vinilpiridina, los cables se secan luego a 170°C durante 60 segundos. La resistencia de unión entre caucho y metal del producto obtenido se determina en la forma anteriormente descrita.

10 En ensayos comparativos, en lugar de los cables nervados revestidos, pero bajo condiciones por otra parte idénticas, se utilizan 1) un cable nervado similar que solamente fue atacado químicamente, 2) un cable nervado similar que fue atacado químicamente y revestido con cobre pero no se utilizó adhesivo alguno y 3) un cable nervado similar que fue atacado químicamente y revestido con el latex adhesivo No. 1, pero sin haber sido primero revestido con cobre.

15 La Tabla 18 muestra los resultados de los ensayos relativos a la resistencia de la unión.

TABLA 18

<u>Ensayo No.</u>	<u>Resistencia de unión (kg/cm²)</u>
20 Control 1	5
Control 2	12
Control 3	10
Ejemplo 8-a	56

EJEMPLO 8-b

25 Cables nervados de acero del tipo empleado en el ejemplo 1-a se desengrasan con disolvente, se atacan químicamente de forma electrolítica durante 5 segundos en ácido sulfúrico al 25 %, a temperatura ambiente, y con una densidad de corriente de 0,5 amperios/cm², se lava con agua, se sumergen
30 en una solución acuosa de cloruro cúprico, se lavan con agua

5 y se revisten con latex polimérico No. 2, que contiene un copolímero de 85 % en peso de butadieno y 15 % en peso de vinilpiridina y que tiene un contenido en sólidos de resina del 12 %. Los cables se secan a 120°C durante 45 segundos y se unen con la citada formulación de caucho combinado No. 2. Los mismos experimentos de control se llevan a cabo como en el ejemplo 8-a. Se repiten los ensayos del ejemplo 8-a. Los resultados se muestran en la Tabla 19.

TABLA 19

10

<u>Ensayo No.</u>	<u>Resistencia de unión (kg/cm²)</u>
Ejemplo 1-b	72
Control 1	16
Control 2	15
Control 3	21

15 EJEMPLO 8-c

Se repite el procedimiento del ejemplo 8-b, incluyendo la realización de experimentos de control, pero con la diferencia de que se utiliza la formulación de caucho No. 1. En la Tabla 20, se resumen los resultados obtenidos en los ensayos de la resistencia de unión.

20

TABLA 20

25

<u>Ensayo No.</u>	<u>Resistencia de unión (kg/cm²)</u>
Ejemplo 1-c	69
Control 1	5
Control 2	11
Control 3	16

EJEMPLO 9-a

Este ejemplo sirve para ilustrar claramente que se puede emplear una amplia variedad de formulaciones de caucho natural (véase Tabla 21) en la práctica de esta inven-

30

5 ción cuando se deposita no electrolíticamente cobre a partir
de una solución de haluro cúprico como primera capa de revestimiento. Se tratan cables nervados de acero del tipo usado en el ejemplo 8-a como en el ejemplo 8-a; se utilizan dos
10 adhesivos poliméricos. Latex polimérico No. 1 (composición butadieno, estireno, vinilpiridina, 70:15:15 en peso, teniendo el latex un contenido en sólidos de resina del 12 %) y latex polimérico No. 3 preparado a partir de un copolímero de 90 % en peso de butadieno y 10 % en peso de 2-vinilpiridina, teniendo el latex un contenido en sólidos de resina del 12 % en peso. Ambos revestimientos se secan a 170°C durante 60 segundos.

15 De nuevo, es evidente el efecto sinérgico del cobre más el adhesivo de interpolímero modificado con vinilpiridina, incluso aunque las composiciones de caucho difieran en contenido de carga.

Se efectúan también experimentos de control, empleando los mismos cables nervados, del siguiente modo:

- 1) cables que solamente fueron atacados químicamente;
- 20 2) cables que tienen solamente un revestimiento de cobre no depositado electrolíticamente, después del ataque químico;
- 3) alambres que tienen solo un revestimiento de latex polimérico No. 1 después del ataque químico;
- 25 4) cables que tienen solo un revestimiento de latex polimérico No. 3 después del ataque químico.

Se determinan las resistencias de unión entre caucho y metal; los resultados se resumen en la Tabla 22.

TABLA 21

Caucho natural

(todos los valores de formulación se refieren a partes en peso)

Formulación No.	1	2	3	4	5	6	7
Caucho natural	100	100	100	100	100	100	100
Negro de humo MPC 1)			70	40	15	40	40
Negro de humo HAF 2)	50	50					
Sílice, Hi-Sil 233				30	55		
Bentonita						30	
Arcilla activada							30
Azufre	5	5	5	3,5	5	5	5
Alquitrán de pino	3	3	3	4	3	3	3
Acido esteárico	1	1	1		1	1	1
β -fenilnaftilamina	1	1	1	1	1	1	
Naftenato de Cobalto		2,5		5			
Oxido de zinc	8	8	8	10	8	8	8
Acelerador MBT 3)	1,5	1,5	1,5		1,5	1,5	1,5
Acelerador DBM 4)				1			
Total	169,5	172,0	189,5	194,5	189,5	189,5	189,5
Vulcanización							
Tiempo, minutos	60	60	60	90	60	60	60
Temperatura, °C	135	135	135	145	135	135	135

1) ASTM S-301 Canal medio de proceso

2) ASTM N-330 Horno alta abrasión

3) 2-Mercaptobenzotiazol

4) 2-benzotiazil-S-2, 4-dinitrofenil-tioéter

TABLA 22

Ensayo	Resistencia de unión (kg/cm ²)						
Control 1	5	9	8	10	9	7	5
Control 2	12	15	15	13	11	10	14
Control 3	10	9	12	11	10	16	14
Control 4	8	13	12	14	18	9	11
Ejemplo 2-a (Latex No. 1 usado)	56	47	46	44	41	45	49
Ejemplo 2-a (Latex No. 3 usado)	50	53	48	45	47	40	47

EJEMPLO 9-b

Se repite el procedimiento del ejemplo 9-a pero con la diferencia de que en la etapa de vulcanización se emplean formulaciones de caucho (véase Tabla 23) que comprenden elastómeros sintéticos. Se utilizan los mismos látices que en el ejemplo 9-a.

De nuevo, resulta evidente el efecto sinérgico del cobre más el interpolímero modificado con vinilpiridina, incluso aunque las composiciones de caucho difieren en elastómero o en contenido de carga.

Se efectuaron de nuevo experimentos de control del tipo indicado en el ejemplo 9-a. En cada caso, se determinan las resistencias de unión entre caucho y metal; los resultados se resumen en la Tabla 24.

TABLA 23

Cauchos sintéticos

(todos los valores de formulación se refieren a partes en peso)

Formulación No.	8	9	10	11
5	Polibutadieno	100	100	
	Poliisopreno		100	
	Estireno-butadieno			100
	Negro de humo MPC	70	70	
	Negro de humo HAF		70	70
10	Azufre	3,5	1,5	3,5
	Alquitrán de pino	4		4
	Acido esteárico		2	2
	β -fenilnaftilamina	1		1
	Naftenato de cobalto	5		
15	Oxido de zinc	10	5	10
	Acelerador ^{Dm 5)/Cz 6)}	0,5/0,5		0,5/0,5
	Acelerador NOBS ⁷⁾		1	1,3
Total:		194,5	179,5	189,5
Vulcanización				
20	Tiempo, minutos	30	30	30
	Temperatura, °C	155	155	155
5) Disulfuro de dibenzotiazilo				
6) Ciclohexil-benzotiazil-sulfenamida				
7) N-oxidietilenbenzotiazil-2-sulfenamida				

TABLA 24

Formulación No.	Resistencia de unión (kg/cm ²)			
Control 1	7	5	10	5
Control 2	10	8	12	11
Control 3	14	12	14	7
Control 4	13	10	18	9
Ejemplo 2-b (Latex No. 1 usado)	48	41	47	38
Ejemplo 2-b (Latex No. 3 usado)	46	39	58	33

5

10

15

20

25

EJEMPLO 10-a

Se repite el procedimiento del ejemplo 8-a, pero con la diferencia de que se utilizan en diferentes ensayos látices poliméricos que varían en cuanto a la cantidad de vinilpiridina (véase Tabla 25). Los cables revestidos con adhesivos se secan a 170°C durante 60 segundos antes de vulcanizarse con la formulación de caucho No. 1, bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 8-a.

Se efectúan experimentos de control utilizando los mismos cables, del siguiente modo:

- 1) cables que fueron solamente atacados químicamente;
- 2) cables que fueron atacados y proporcionados con un revestimiento depositado no electrolíticamente;
- 3) cables que fueron atacados químicamente y proporcionados con un revestimiento de latex No. 1.

Se determinan también las resistencias de las uniones de caucho a metal, las cuales se resumen en la Tabla 25.

TABLA 25

Latex polimérico No.	4	5	6	3	2	7	8	9
1,3-butadieno (% en peso)	100	99	95	90	85	80	75	70
2-vinilpiridina (% en peso)	0	1	5	10	15	20	25	30
Ensayo	Resistencia de unión (kg/cm ² a 120°C)							
Control 1	5	6	5	8	6	7	8	5
Control 2	12	14	10	12	15	16	12	10
Control 3	6	11	16	16	17	15	10	8
Ejemplo 3-a	13	37	40	44	50	44	32	15

El latex polimérico No. 4, que no contiene vinilpiridina, se utiliza como control en los ensayos anteriores. La gama óptima de contenido en vinilpiridina puede verse que reside en 1 a 25 % en peso para esta serie de látices.

5

EJEMPLO 10-b

Se repite el ejemplo 10-a utilizando otros látices y empleando la citada formulación de caucho No. 2, y antes de la aplicación de la misma en la etapa de vulcanización, los cables revestidos se secan a 120°C durante 45 segundos.

10

Las composiciones de los terpolímeros empleados en los látices (todos ellos teniendo un contenido en sólidos del 12 % en peso) y los resultados de la resistencia de unión de caucho a metal, se muestran en la Tabla 26. Se efectúan los mismos tipos de experimentos de control que los realizados en el ejemplo 10-a.

15

TABLA 26

Latex polimérico No.	10	11	12	13	14	15	16	17
1,3-butadieno (% en peso)	99	98	94	84	79	74	64	54
Estireno (% en peso)	1	1	1	1	1	1	1	1
2-vinilpiridina (% en peso)	0	1	5	15	20	25	35	45
Ensayo	Resistencia de unión (kg/cm ² a 120°C)							
Control 1	10	11	12	16	15	13	10	12
Control 2	15	16	17	15	18	15	16	15
Control 3	6	10	12	15	13	9	6	5
Ejemplo 3-b	15	49	54	72	54	50	41	25

Como control se emplea el latex polimérico No. 10, que no contiene vinilpiridina. La gama óptima de contenido en vinilpiridina es de 1 a 35 % en peso para esta serie de látices.

EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra adicionalmente el empleo de distintas composiciones de interpolímero en una composición de latex utilizada después de que el cobre ha sido depositado no electrolíticamente a partir de una solución de haluro cúprico sobre un sustrato metálico.

Se repite el procedimiento del ejemplo 8-a pero con la diferencia de que se emplean látices que comprenden terpolímeros con distintas cantidades de butadieno y estireno; los cables revestidos con adhesivos se secan a 120°C durante 45 segundos y se unen a formulaciones de caucho No. 2.

Las composiciones de los polímeros empleados y las resistencias de unión de caucho a metal, después de la vulcanización de la formulación de caucho, se resumen en la Tabla 27.

Tabla 27

5	Latex polimérico No.	11	2	13	1	18	19	20
	1,3-butadieno (% en peso)	98	85	84	70	60	50	40
	Estireno (% en peso)	1	0	1	15	25	35	45
	2-vinilpiridina (% en peso)	1	15	15	15	15	15	15
10	Resistencia de unión (kg/cm ² a 120°C)	39	74	72	59	45	45	20

EJEMPLO 12

Se repite de nuevo el procedimiento del ejemplo 8-a pero con la diferencia de que se emplean los terpolímeros producidos a partir de distintos monómeros en el latex aplicado a los cables recubiertos con cobre. Los cables revestidos se secan a 120°C durante 45 segundos y se recubren con formulación de caucho No. 2 que se vulcaniza en los mismos. Las composiciones de los terpolímeros usados y las resistencias de unión de caucho a metal se resumen en la Tabla 28.

TABLA 28

Latex polimérico No.		21	22	23	24	25
5	1,3-butadieno		80	80	80	74
	Isopreno	80				
	2-vinilpiridina	15	15	15		
	4-vinilpiridina		15			
	2-metil-5-vinilpiridina					10
	Estireno	5	5			16
	Metacrilato de metilo				5	
	10	Acrilonitrilo			5	
Resistencia de unión (kg/cm ² a 120°C)		50	52	55	73	48

EJEMPLO 13

15 Este ejemplo demuestra la superioridad que poseen en los ensayos de envejecimiento térmico los sustratos metálicos ferrosos revestidos con caucho, obtenidos por el proceso de esta invención, empleando sustratos revestidos con cobre en donde el cobre ha sido depositado no electrolíticamente a partir de una solución de sal cúprica, con respecto a
20 productos similares obtenidos utilizando sustratos metálicos ferrosos revestidos con latón.

25 El cable nervado de acero se ataca químicamente como en el ejemplo 8-a, se sumerge en una solución acuosa al 5 % de cloruro cúprico, se enjuaga con agua, se reviste con latex No. 1 (véase ejemplo 1-a), se seca a 120°C durante 45 segundos y se vulcaniza con formulación de caucho No. 2. Muestras de cable nervado de acero revestido con latón, convencionalmente producidas, se vulcanizan en el mismo molde en po-

siciones alternativas con las muestras preparadas según esta invención. Las muestras moldeadas se dejan envejecer durante 24 horas a temperatura ambiente y se colocan luego en un horno con circulación de aire forzada a 120°C durante un tiempo específico, tras lo cual las muestras se extraen del horno, se dejan envejecer durante 24 horas a temperatura ambiente y se ensayan luego con respecto a la resistencia de unión de caucho a metal a 120°C. La resistencia de unión obtenida se traza, en el eje de ordenadas, contra el tiempo de envejecimiento térmico en horas, según el dibujo adjunto. La curva (a) se relaciona con ensayos efectuados utilizando muestras producidas según esta invención y la curva (b) indica los resultados obtenidos con las muestras de ensayo de cable revestido con latón.

Las muestras revestidas con latón pierden aproximadamente el 55 % de su resistencia de unión en un periodo de 48 horas a 120°C, mostrando todas las muestras diversos porcentajes de metal desnudo junto al fallo de caucho. Las muestras producidas según esta invención no muestran ningún fallo del adhesivo, sino solo un fallo cohesivo en el caucho. Esta última pérdida es de aproximadamente un 27 % para el caucho utilizado en un periodo de 48 horas.

EJEMPLO 14

Se repite el procedimiento del ejemplo 13 en todos sus aspectos, incluyendo el envejecimiento térmico, pero con las diferencias de que el latex polimérico No. 2 se utiliza en lugar del latex polimérico No. 1. La formulación de caucho No. 2 se emplea de nuevo para la preparación de muestras. Se obtienen resultados similares, con una resistencia de unión a 120°C que disminuye, en 48 horas, desde 70 a 52 kg/cm² aproximadamente para las muestras de la presente inven-

ción, mientras que las muestras de cable revestido con latón muestran una disminución en la resistencia de unión desde 56 a 26 kg/cm² aproximadamente en 48 horas.

5 Las muestras de cable revestido con latón pierden de este modo un 55 % aproximadamente de su resistencia de unión, en un periodo de 48 horas a 120°C, mostrando todas las muestras diversos porcentajes de metal desnudo junto con fallos del caucho. Las muestras de la presente invención no evidencian fallo alguno del adhesivo, sino solo un fallo
10 cohesivo en el caucho. Esta última pérdida es de un 27 % aproximadamente para el caucho empleado en un periodo de 48 horas.

EJEMPLO 15

Se repite de nuevo el procedimiento del ejemplo 13 en todos sus aspectos, incluyendo el envejecimiento térmico,
15 pero con la diferencia de que se utiliza latex polimérico No. 2 en lugar del latex polimérico No. 1, empleándose la formulación de caucho combinado No. 12 (véase ejemplo 7) en lugar de la formulación de caucho No. 2, para la preparación de las muestras.

20 De nuevo, se obtienen resultados similares, disminuyendo la resistencia de unión a 120°C, en 96 horas, desde 57 a 43 kg/cm² aproximadamente para las muestras de la presente invención, mientras que las muestras de cable revestido con latón muestran una disminución de la resistencia de
25 unión de 54 a 20 kg/cm² aproximadamente, en 96 horas.

De este modo, las muestras de cable revestido con latón pierden aproximadamente un 64 % de su resistencia de unión en un periodo de 96 horas a 120°C, mostrando todas las muestras diversos porcentajes de metal desnudo junto con
30 fallos del caucho. Las muestras de la presente invención no

evidencian fallo alguno del adhesivo, sino solamente un fallo cohesivo en el caucho. Esta última pérdida es del 26 % aproximadamente para el caucho usado en el periodo de 96 horas.

EJEMPLO 16

5 Se sigue el procedimiento del ejemplo 8-a utilizando la formulación de caucho número 1 y latex polimérico número 2 y variando el tiempo de inmersión del cable en la solución de cloruro cúprico usada. Los resultados de las determinaciones de la resistencia de unión de caucho a metal
10 en los cables recubiertos con caucho, se muestran en la Tabla 29.

TABLA 29

Tiempo de inmersión (seg.) al 5% en peso de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	3	5	7	0
Resistencia de unión (kg/cm^2 a 120°C)	56	52	46	44	10

EJEMPLO 17

15 Se repite el ejemplo 16 excepto que, en lugar de sumergir en una solución al 5 % en peso de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se utilizan las soluciones y tiempos indicados en la Tabla 30. La Tabla 30 muestra también los resultados de las determinaciones de la resistencia de unión de caucho a metal efectuadas
20 en los productos obtenidos.

TABLA 30

Ensayo No.	1	2*
Conc. de solución acuosa	5 % en peso de CuBr_2	5 % en peso de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Tiempo de inmersión (segs.)	2	3
Resistencia de unión (kg/cm^2 a 120°C)	44	18

EJEMPLO 18

5 Se repite el ejemplo 17, pero utilizando las
soluciones de sal de cobre y tiempos de inmersión que se in-
dican en la Tabla 31 y utilizando, por otra parte, la formu-
lación de caucho No. 2 y el latex polimérico No. 3 en lugar de
la formulación de caucho y latex polimérico empleados en el
ejemplo 1-a. Se utilizan los mismos procedimientos de reves-
10 timiento y secado que los empleados en el ejemplo 1-a. Las
resistencias de unión de caucho a metal de los productos ob-
tenidos se resumen también en la Tabla 31.

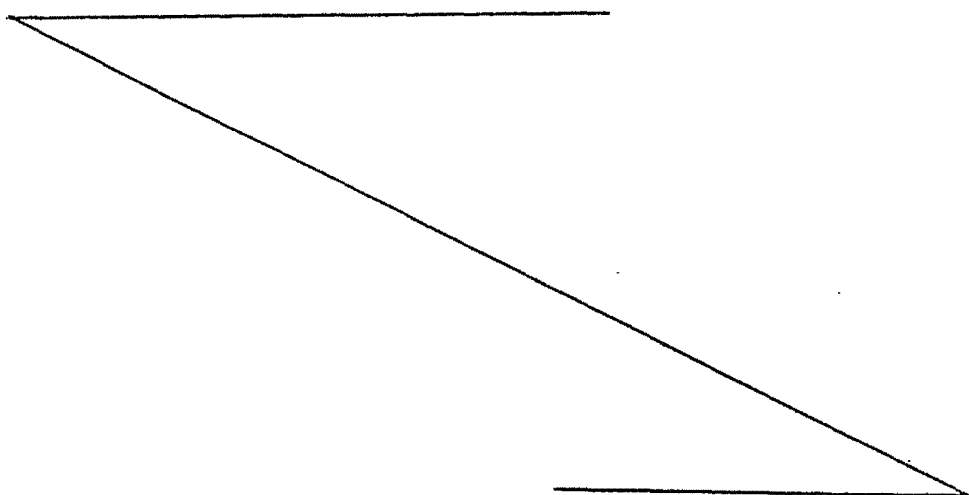


TABLA 31

Ensayo No.	Concentración en peso de solución acuosa	Tiempo de inmersión (seg.)	Resultados kg/cm ² a 120°C
1	5% CuCl ₂ ·2H ₂ O	3	52
2	5% CuSO ₄ ·5H ₂ O + 1% NaCl	3	43
3	5% CuSO ₄ ·5H ₂ O + 1% KBr	3	44
4	5% CuBr ₂	3	50
5	5% Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O + 1% NaCl	3	41
6	5% CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,5	42

El ejemplo 18 indica que se pueden emplear sales cúpricas distintas a los haluros bajo condiciones generalmente características de aquellas bajo las cuales participan los haluros cúpricos en la producción de buenas uniones de caucho a metal, si las soluciones de inmersión de tales sales cúpricas contienen cantidades adicionales de iones haluro (véase ensayos Nos. 2, 3 y 5).

La resistencia de la unión de cobre al sustrato metálico no es crítica en la práctica de la presente invención. De hecho, en cada uno de los ejemplos 8 a 18, el cobre depositado solamente se adhiere de forma débil al sustrato metálico y podría separarse bastante con una toalla de papel

mojado. Esta débil unión no afecta materialmente a la resistencia de la unión de caucho a metal eventualmente obtenida.

5 Como puede verse a partir de los ejemplos anteriores, se pueden obtener similares resistencia de unión de caucho a metal, independientemente de la resistencia de adhesión del cobre depositado al sustrato metálico.

10 En los ejemplos 8 a 18 anteriores, el cobre se deposita no electrolíticamente a partir de una solución acuosa de un haluro cúprico, es posible también depositar el cobre electrolíticamente a partir de una solución de haluro cúprico, tal y como se aprecia en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 19

15 Cables nervados de acero (JIS-SWRH-72A, $d=0,96$ mm) se desengrasan con disolvente, se atacan electrolíticamente durante 5 segundos a temperatura ambiente en un baño de ácido sulfúrico al 25 % (densidad de corriente $0,5A/cm^2$) y se enjuaga con agua. A continuación, y para formar revestimientos de cobre sobre las superficies de los cables, estos últimos se depositan electrolíticamente mediante colocación en un baño de deposición acuoso que contiene 1 % en peso de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ alcalinizado a pH 10,2 por adición de NH_4OH que actúa como agente complejante para el cobre y bloquea la deposición electrolítica. El baño tiene una temperatura de $10^{\circ}C$ y contiene como ánodo una placa de cobre. La separación de electrodos es de 4 cm. Se suministra corriente desde una fuente de tensión de 11 voltios durante 20 segundos. Los cables nervados revestidos se enjuagan, se sumergen en latex polimérico No. 2 anteriormente indicado y se secan durante 45 segundos a $120^{\circ}C$. Los cables nervados revestidos se proporcionan entonces con un recubrimiento de caucho vulcanizado empleando la for-

20

25

30

mulación de caucho No. 2 que se indica en la Tabla 4, aplicada en el molde de ensayo H, durante el tiempo y a la temperatura que se indican en la Tabla 4, bajo una presión de 60 kg/cm². Las muestras vulcanizadas se envejecen durante 24 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se calienta y ensayan a 120°C para determinar sus resistencias de unión de caucho a metal. Las muestras poseen una buena resistencia de 56 kg/cm² a 120°C.

EJEMPLO 20

Se repite el procedimiento del ejemplo 19. Sin embargo, los cables nervados de acero se atacan en este caso electrolíticamente mediante inmersión durante 20 segundos en ácido clorhídrico concentrado a 55°C, antes de ser enjuagados con agua, y a continuación se lavan ultrasonicamente con agua. La electrodeposición con cobre se efectúa utilizando una solución acuosa al 1 % p/v de CuCl₂·2H₂O cuyo pH se ajusta a 10 por adición de amoníaco. Se pasa una densidad de corriente de 1 A/dm² a través de la solución acuosa que tiene una temperatura de 20°C, durante 15 segundos. Se utiliza un ánodo de cobre. Como resultado de la electrodeposición, se obtiene un depósito de 0,13 g de cobre por m² de superficie de cable.

Los cables revestidos se enjuagan en agua, se secan, se sumergen en latex polimérico No. 1 y se secan durante 15 segundos a 120°C. Los cables nervados revestidos se proporcionan entonces con un recubrimiento de caucho vulcanizado usando la formulación de caucho No. 1 durante 30 minutos a 135°C.

En ensayos comparativos, se efectúa la vulcanización de cables de acero después de someterlos a los

siguientes tratamiento preliminares:

- 5
- 1) simple ataque químico del cable;
 - 2) ataque químico del cable y electrodeposición con cobre;
 - 3) ataque químico del cable y revestimiento con latex polimérico No. 1.

10

En cada caso, la adhesión de caucho a metal obtenida se determina del modo citado anteriormente. Los resultados de las determinaciones de la unión de caucho a metal se resumen en la siguiente Tabla 32.

TABLA 32

Ensayo No.	Resistencia de unión. (kg/cm ²)
Control 1	7
Control 2	15
Control 3	17
Ejemplo 20	60

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para unir caucho a un sustrato de metal ferroso, proporcionando sobre dicho sustrato de metal ferroso un material adhesivo para realizar la unión del caucho al metal y poniendo en contacto entonces el material adhesivo con el caucho a unir y unificar el caucho con el sustrato por la aplicación de calor y presión; caracterizado porque la capa de adhesivo comprende una capa de cobre aplicada directamente al sustrato y, aplicada a la capa de cobre, una capa de un interpolímero obtenido por polimerización de 40 a 99% en peso de uno o mas dienos conjugados, de 1 a 45% en peso de una o mas bases heterocíclicas vinil-sustituidas y de 0 a 40% en peso de uno o mas monómeros copolimerizables adicionales.

2.-,Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha capa de cobre se deposita por deposición no electrolítica a partir de una solución de una sal de cobre.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha deposición de cobre se efectúa sumergiendo el sustrato de metal ferroso en dicha solución durante menos de 60 segundos.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de cobre se deposita por deposición electrolítica a partir de una solución de una sal de cobre.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el cobre se encuentra en forma tal que no puede ser depositada sin electricidad sobre dicho sustrato.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el cobre de dicha solución está complejado por iones amonio.

5

7.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque dicha solución es una solución de cloruro cúprico, bromuro cúprico, nitrato cúprico, sulfato cúprico, formato cúprico o cloruro cuproso.

10

8.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha solución es una solución de pirofosfato cúprico.

15

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho dieno conjugado es un hidrocarburo que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, un hidrocarburo halo-sustituido que contiene de 4 a 8 átomos de carbono o un hidrocarburo alcoxi-sustituido que contiene de 4 a 8 átomos de carbono en la mitad hidrocarburo del mismo sustituida por un grupo alcoxi.

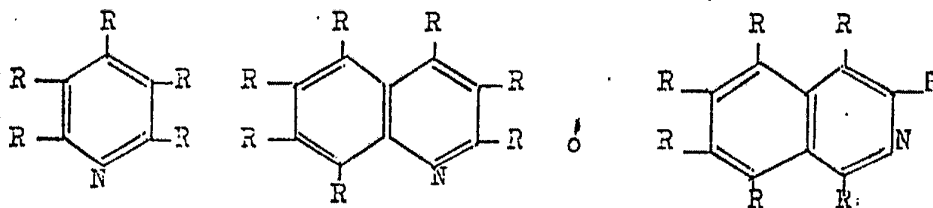
20

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho dieno es 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, 2-metoxi-butadieno, piperileno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, metil-cloropreno o 3-etoxi-1,3-butadieno.

25

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha base heterociclica vinil-sustituida contiene solo un sustituyente vinilo de fórmula general $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{R}$ en donde R es hidrógeno o metilo.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha base heterocíclica vinil-sustituida tiene una de las fórmulas generales:



5 en donde cada R es hidrógeno, alquilo, vinilo, alfa-metilvinilo, alcoxi, halo, hidroxilo, ciano, arilo, halo-alquilo, hidroxialquilo, alcóxialquilo, cianoalquilo, haloarilo, alcóxiarilo, hidroxiarilo, cianoarilo o arilarilo, siendo uno de dichos radicales vinilo o alfa-metilvinilo y no siendo superior
10 a 15 el número total de átomos de carbono de los radicales R.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicha base heterocíclica vinil-sustituida es uno de los compuestos: 2-vinilpiridina; 2-vinil-5-etilpiridina; 2-metil-5-vinilpiridina; 4-vinilpiridina; 2,3,4-trimetil-5-vinilpiridina; 3,4,5,6-tetrametil-2-vinilpiridina; 3-etil-5-vinilpiridina; 2,6-dietil-4-vinilpiridina; 2-isopropil-4-nonil-5-vinilpiridina; 2-metil-5-undecil-3-vinilpiridina; 2-decil-5-(alfa-metilvinil)piridina; 2-vinil-3-metil-5-etilpiridina; 2-metoxi-4-cloro-6-vinilpiridina; 3-vinil-5-etoxipiridina; 2-vinil-4,5-dibromopiridina; 2-vinil-4-cloro-5-bromopiridina; 2(alfa-metilvinil)-4-hidroxil-6-cianopiridina; 2-vinil-4-fenoxi-5-metilpiridina; 2-ciano-5-(alfa-metilvinil)piridina; 3-vinil-5-fenilpiridina; 2-(parametilfenil)-3-vinil-4-metilpiridina; 3-vinil-5-(hidroxifenil)piridina; 2-vinilquinolina; 2-vinil-4-etilquinolina; 3-vinil-6,7-dinpropilquinolina; 2-metil-4-nonil-6-vinilquinolina; 4(alfa-metilvinil)-8-dodecilquinolina; 3-vinilisoquinolina; 1,6-di-

metil-3-vinilisoquinolina; 2-vinil-4-bencil-quinolina; 3-vinil-5-cloroetilquinolina; 3-vinil-5,6-dicloroisoquinolina; 2-vinil-6-etoxi-7-metilquinolina y 3-vinil-6-hidroximetilisoquinolina.

5 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho interpolímero se obtiene por copolimerización de 50 a 99% en peso de uno o mas dienos conjugados, de 1 a 35% en peso de una o mas bases heterociclicas vinil-sustituidas y de 0 a 35% en peso de uno o
10 mas monómeros copolimerizables adicionales.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho interpolímero es un copolímero que contiene de 1 a 25% en peso de la base heterociclica vinil-sustituida.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho interpolímero es un terpolímero que contiene de 1 a 20% en peso de la base heterociclica vinil-sustituida y de 0 a 35% en peso de uno o mas monómeros copolimerizables
adicionales.

20 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque dicho interpolímero es un copolímero de butadieno y 2-vinilpiridina.

25 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y 16, caracterizado porque dicho monómero adicional es un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo etilénico polimerizable.

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

ocasiones 1 a 14, 16 y 18, caracterizado porque dicho monómero adicional es uno de los compuestos: estireno, 3-fenil-3-buteno-1-ol, p-cloroestireno, p-metoxiestireno, alfa-metilestireno, vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilamida, metilisopropilcetona, metilvinilcetona, metilviniléter, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinilfurano, vinilcarbazol y vinilacetileno.

20.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque dicho interpolímero es un terpolímero de estireno, butadieno y 2-vinilpiridina.

21.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque dicho interpolímero es un terpolímero de 2-vinilpiridina, isopreno y estireno.

22.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque dicho interpolímero es un terpolímero de 4-vinilpiridina, butadieno y estireno.

23.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque dicho interpolímero es un terpolímero de 2-metil-5-vinilpiridina, butadieno y estireno.

24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho caucho es caucho natural o polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, un copolímero de butadieno con estireno o un copolímero de butadieno con acrilonitrilo.

25.- Procedimiento para unir caucho a un sustrato

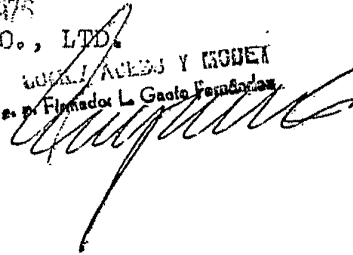
de metal ferroso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en los adjuntos dibujos.

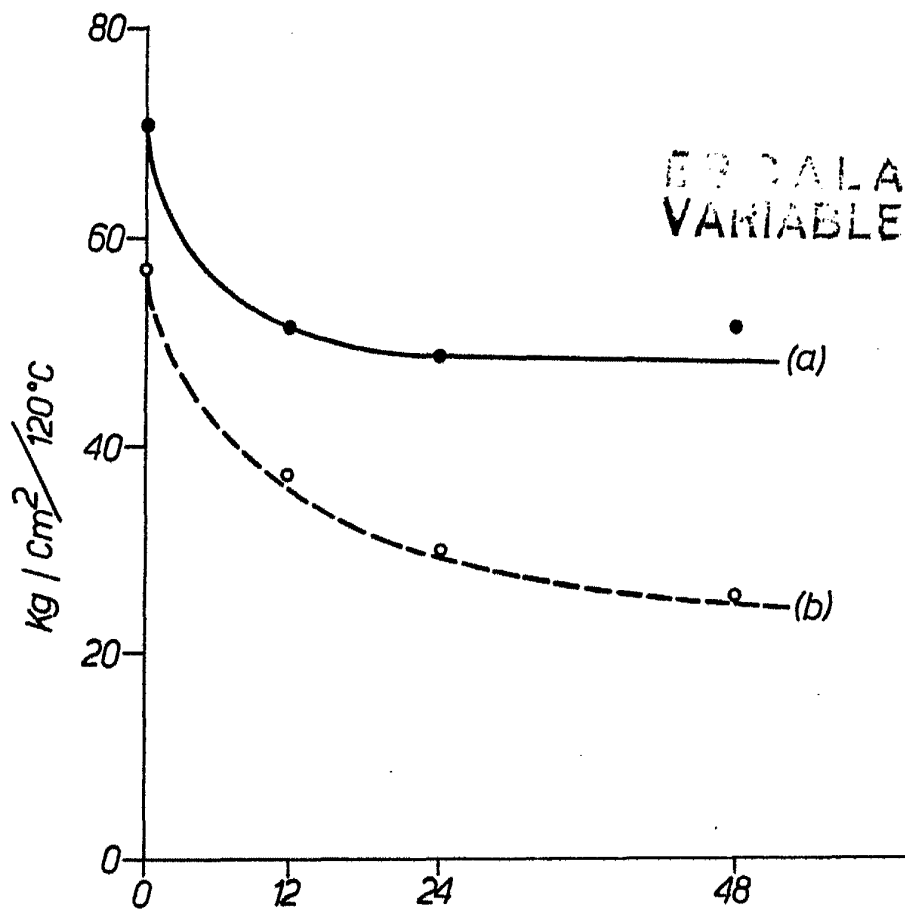
Esta Memoria consta de 62 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 28 JUN 1978
HONNY CHEMICALSCO., LTD.

AGENCIAS Y MORET
s. p. Firmado: L. Gato Fernández





23 MAYO 1976

Madrid

HOMER ACEBO Y MOUET

Exp. Fertilizantes y Gasos Fertilizantes