

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	A1
	(21) 456.049	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 38 218.7	28 Agosto 1975	Alemania
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05D	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR OBJETOS VULCANIZADOS DE TERPOLIMEROS DE ETILEN - <del>α</del> -OLEFIN-DIENO CON BUENA ADHERENCIA A LOS RECUBRIMIENTOS A BASE DE POLIÉSTERES RETICULADOS CON ISOCIANATOS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
4370 MARL (Alemania).- Kreis Recklinghausen		
(72) INVENTOR (ES)		
Helmut SCHARF.		
(73) TITULAR (ES)		
CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT		
(74) REPRESENTANTE		
Don Jaime Isern Cuyas, Abogado-Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

POOR  
QUALITY

DESCRIPCIÓN

Objeto de este procedimiento es la mejora de la adherencia a objetos vulcanizados hechos de terpolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno (EPDM) de recubrimientos a base de poliésteres reticulados con isocianato.

5. En la industria metalúrgica, y principalmente en la industria automovilística, se utilizan cada vez más, sobre todo por razones técnicas de seguridad, piezas de elastómero revestidas, como, por ejemplo, para choques, revestimientos, listones de adorno, rejillas de radiador y guardabarros. Por sus propiedades favorables, como por ejemplo alta resistencia a la temperatura y gran elasticidad, a temperaturas relativamente bajas, se han acreditado especialmente para esta finalidad de empleo, por el lado de los elastómeros, los objetos vulcanizados hechos de terpolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno. Estos vulcanizados presentan sin embargo la desventaja de que sin tratamiento previo de la superficie o mezcla de componentes adecuados antes del moldeo y la vulcanización no se los puede proveer de un recubrimiento firmemente adherente. A esto se añade que para la finalidad de empleo ya mencionada el recubrimiento debe seguir adhiriéndose firmemente a la superficie del vulcanizado cuando la pieza revestida sea deformada elásticamente a temperaturas bajas (por ejemplo,  $-29^{\circ}$  C).
- 10.
- 15.
- 20.
25. Hasta ahora no han faltado intentos para mejorar la capacidad de adherencia de la superficie de

POOR  
QUALITY

los objetos vulcanizados, principalmente los de caucho de etileno-propileno-dieno, para los recubrimientos o respectivamente para mejorar la adherencia de los recubrimientos. Sin embargo, todos los procedimientos conformes al estado de la técnica adolecen más o menos de defectos.

5. Por ejemplo, en el procedimiento descrito en la DT-OS 2.403.663 la laqueabilidad de las piezas de elastómero vulcanizadas se consigue añadiendo al caucho que se ha de vulcanizar un caucho halogenado.

10. Según el procedimiento de la DT-OS 2.364.494 se obtienen vulcanizados revestibles mediante la adición de una resina de fenol-aldehído al elastómero. La desventaja de este procedimiento consiste sin embargo en que el componente que sirve para mejorar la adherencia entre la superficie del substrato y el recubrimiento va repartido por todo el objeto que se ha de recubrir y por lo tanto el elastómero resulta relativamente caro.

15. Se sabe además que la capacidad de adherencia de los objetos vulcanizados hechos de caucho de EPDM puede ser mejorada por tratamiento con ozono (DT-OS 2.402.214), sales de metales pesados de peroxibisulfato (DT-AS 2.022.918) o ácido cromosulfúrico (DT-OS 2.241.413). Pero los recubrimientos de los cuerpos moldeados así tratados previamente no cumplen todas las condiciones que se les exigen. Por otra parte, estos procedimientos presentan la desventaja de que obligan a manejar productos químicos ofensivos, de lo que resultan también en última instancia problemas del aire de escape y de las aguas residuales.

20.

25.

El procedimiento que acaso se emplea hoy con más frecuencia (DT-AS 2.063.259; SAE Saf. Meet. Automot. Eng., enero 1973, páginas 1 a 12) consta de las fases de proceso siguientes:

5. Se lavan con detergentes los cuerpos moldeados que se han de recubrir, se los enjuaga varias veces con agua, se los seca y a continuación se los rocía con una solución orgánica de benzofenona y se los seca a fondo. Los objetos así preparados se calientan luego con lámparas
10. infrarrojas hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la benzofenona y a continuación se irradian con luz ultravioleta. Después de la irradiación, las piezas quedan listas para el laqueado. Se puede reducir el tiempo de irradiación si se procede a una aplicación suplementaria de solución de isocianato muy concentrada.
- 15.

- Este procedimiento tiene las desventajas de estar constituido por toda una serie de fases o paso de procedimiento, de que durante el proceso se desprenden disolventes orgánicos y de que a causa de la propagación
20. lineal de la luz no se le puede emplear, o sólo difícilmente, para cuerpos de estructura complicada, con esquinas y cavidades.

- Misión de este invento es pues reducir, o superar, los inconvenientes de los procedimientos conformes al estado de la técnica.
- 25.

Se ha descubierto ahora que la adherencia de los revestimientos a base de poliésteres reticulados con isocianato a los objetos vulcanizados hechos de terpolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno se puede mejorar de modo sencillo y económico si objetos vulcanizados que contengan

5. a lo menos 30 partes en peso de hollín por 100 partes en peso del terpolímero de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno se tratan con un compuesto que presente un grupo funcional capaz de reaccionar con los isocianatos y que tenga una estructura de carbono de 4 átomos de C por lo menos.

10. En el ámbito de este invento se entienden por elastómeros de terpolímero de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno los constituidos por 30 a 89,5 % en peso de etileno, 69,5 a 10 % en peso de una  $\alpha$ -olefina (como propileno, buteno-1 o hexeno-1, pero principalmente propileno) y 0,5 a 10 % en peso de un dieno no conjugado.

15. Los dienos no conjugados que se prefieren son el cis- y trans-hexadieno-(1,4), el diciticlopentadieno, el 5-metilen-, 5-etiliden- y 5-isopropiliden-2-norborneno y asimismo los alquencil-2-norbornenos.

La síntesis de los terpolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno se efectúa por procedimientos conocidos del estado de la técnica (DT-PS 1.595.442, DT-OS 1.595.695 y DT-OS 1.720.385).

20. Esencial según el invento es que a dichos terpolímeros se añadan, antes de la vulcanización, a lo menos 30 partes en peso, preferentemente 75 a 200 partes en peso, de hollín por 100 partes en peso de EPDM. Eventualmente pueden añadirse todavía 10 a 100 partes en peso de aceite, también por 100 partes en peso de EPDM, y materias suplementarias como las que se suelen utilizar, según naturaleza y cantidad, en la tecnología del caucho.

25.

Como agentes vulcanizadores entra en cuenta en primer término el azufre en combinación con los aceleradores de la vulcanización conocidos, con adición de

Óxido de zinc y ácidos grasos superiores, como por ejemplo el ácido esteárico.

5. Las diversas adiciones pueden incorporarse a los terpolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno en equipos mezcladores tradicionales, como laminadoras o amasadoras. Luego, durante su moldeo o después de él, se vulcanizan los objetos de manera conocida.

10. A continuación, para mejorar la capacidad de adherencia de los objetos vulcanizados respecto al recubrimiento que ha de seguir, se los trata conformemente al invento con un compuesto que presente un grupo funcional capaz de reaccionar con los isocianatos. Los compuestos de esta índole pueden designarse en su mayoría por la fórmula general RX.

15. En esta fórmula R puede ser un radical, lineal o ramificado, de alquilo, alquenilo, alquilarilo, alquenilarilo, alquilocicloalquilo, alquenilocicloalquilo, alquilocicloalquenilo o alquenilocicloalquenilo con 4 a 20 átomos de C en la cadena principal y hasta 20 átomos de C en las cadenas secundarias; y X puede ser un grupo de

20.  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}'$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{NHCONH}_2$ ,  $-\text{NHCOOR}'$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCOCH}_2\text{COOR}'$ ,  $-\text{COOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  o  $\text{COOH}$ , donde R' designa un radical de metilo o, respectivamente, de etilo. Los grupos funcionales capaces de reaccionar con

25. los isocianatos pueden también ser ampliados, cuando ello resulte químicamente posible, en una a dos moléculas de óxido de etileno, como, por ejemplo,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  y  $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Clases de compuestos preferidos especialmente son los alcoholes grasos, las amidas de ácido graso, las etanolamidas de ácido graso y los monoésteres de ácido graso de etilenglicol o respectivamente glicerina, con tal

de que los ácidos grasos tengan de 12 a 20 átomos de C en la armazón de carbono. Compuestos particularmente adecuados son el 2-etilhexanol, el dodecanol, la dodecilamina, el monolaurato de etilenglicol, el monoestearato de glicerina y la dietanolamida de ácido graso de coco.

- 5.
- Los compuestos utilizables en el procedimiento de este invento pueden ser aplicados a la superficie de los objetos de terpolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno tanto a partir de la fase líquida como a partir de la fase de vapor. Sin embargo, se prefiere la aplicación a partir de la fase líquida. Para ello el compuesto puede hallarse tanto en forma pura como en forma de solución. Para el empleo de soluciones la concentración del compuesto crítico según el procedimiento se determina de acuerdo con su solubilidad, o respectivamente miscibilidad, con el disolvente que se emplee. Se prefieren especialmente en este caso concentraciones entre 0,1 y 5 % en peso. Al escoger el disolvente hay que cuidar de que éste, durante el curso del tratamiento, no encente, o sólo la encente en poca extensión, la disolución del objeto hecho de caucho EPDM vulcanizado. Los disolventes preferidos son el agua, el metanol, el etanol, la acetona y el acetato de etilo.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Una ventaja esencial del procedimiento de este invento es que, mediante la selección de los compuestos que pueden reaccionar con los isocianatos, es posible efectuar en una sola operación el proceso de lavado usual en los procedimientos conformes al estado de la técnica y el proceso de tratamiento que es crítico para el procedi-

- miento de este invento. La temperatura a que es conveniente realizar el tratamiento de este invento, así como la duración del tratamiento, se determinan según el grado de ensuciamiento de la superficie del objeto que se ha de tratar, así como según la naturaleza de la suciedad y la constitución química del medio de tratamiento. Las condiciones óptimas pueden averiguarse fácilmente mediante unos pocos ensayos previos. Pero en general el tiempo de tratamiento se halla entre un segundo y veinte minutos.
- 5.
10. El proceso de lavado y el proceso de tratamiento a que se refiere este invento pueden, como es lógico, efectuarse también por separado. En tal caso las substancias activas utilizadas en ambos procesos, o sea de un lado la substancia detergente y del otro el compuesto capaz de reaccionar con los isocianatos, pueden ser posiblemente iguales. Por lo general, en el tratamiento en dos etapas de los objetos vulcanizados que más tarde se han de revestir se procede de modo que después del lavado siga primeramente un paso de enjuague, con agua o alcohol, por ejemplo. La necesidad de este paso depende de una parte de la cantidad de impurezas que después del proceso de lavado estén depositadas sobre el objeto y de otra parte de la substancia detergente que se emplee. Después del paso de enjuague pueden secarse los objetos, pero de preferencia se los trata, sin secado intermedio y a la temperatura ambiente del tratamiento de este invento, con un compuesto que presente un grupo funcional capaz de reaccionar con los isocianatos. Este tratamiento oscila por lo general entre 1 segundo y 5 minutos,
- 15.
- 20.
- 25.

- preferentemente hasta 60 segundos. A continuación inmediata de dicho tratamiento se pueden dejar secar los objetos al aire. Cuando se emplea agua como disolvente es muchas veces más conveniente un secado a temperatura elevada. Los objetos preparados de este modo pueden, sin más tratamiento, someterse al recubrimiento previsto. Se recomienda efectuar el recubrimiento inmediatamente después del tratamiento según este invento, para que no pierda eficacia, a causa del almacenamiento intermedio, el efecto apetecido y logrado de mejor capacidad de adherencia.
- 5.
- 10.

- A la superficie tratada según este invento se aplica por el método de aspersion, inmersión o pintura un agente de revestimiento a base de poliuretano (como, por ejemplo, un poliéster reticulado con isocianato). Los poliésteres utilizables están descritos, por ejemplo, en la DT-OS 1.805.189. En calidad de isocianatos pueden servir los productos di- y/o poli-funcionales del comercio; por ejemplo, isocianatos polifuncionales alifáticos y aromáticos, diisocianato de isofoxona o diisocianato de trimetilhexametileno.
- 15.
- 20.

- Las ventajas que se logran con el procedimiento de este invento consisten en que por lo general no se necesita más que un solo paso de proceso para lograr una adherencia muy buena entre el recubrimiento a base de poliéster reticulado con isocianato y el objeto vulcanizado hecho de un terpolímero de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno; en que, aparte de un baño de inmersión, no se necesita ningún otro equipo; en que con este procedimiento pueden tratarse sin gasto adicional también piezas de configuración complicada; y en que el procedimiento resulta extraordina-
- 25.

riamente económico.

Las explicaciones y ejemplos que siguen sirven para ilustrar el procedimiento de este invento.

A) Producción de los cuerpos de EPDM para ensayo

5. Se prepararon placas de 10 x 4 x 0,4 a partir de la mezcla siguiente (los datos cuantitativos están expresados en partes en peso):

	Terpolímero de etileno-propileno-5-etiliden-	
	-2-norborneno (63 % en peso de etileno,	
10.	31 % en peso de propileno y 6 % en peso	
	de 5-etiliden-2-norborneno; índice Mooney	
	ML <sub>1+4</sub> a 100° C = 84)	100
	Hollín FEF	30
	Hollín SRF	120
15.	Aceite nafténico	17
	Cloroparafina (70 % en peso de contenido	
	cloro)	6
	Sales zíncicas de ácido graso	5
	Oxido de zinc	5
20.	Acido esteárico	1
	Benzotiacil-2-ciclohexilsulfenamida	1,75
	Monosulfuro de tetrametiltiuramo	0,25
	Azufre	1,5

25. El tiempo de vulcanización fue de 5 minutos a 180° C. Los cuerpos de ensayo producidos en estas condiciones se trataron a continuación de la manera siguiente:

B) Limpieza de los cuerpos de ensayo y tratamiento de ellos según este invento

5. La limpieza (lavado con una substancia detergente) y el tratamiento conforme a este invento con un compuesto provisto de un grupo funcional capaz de reaccionar con los isocianatos se efectuaron por el método de inmersión, en las condiciones que se indican en los Ejemplos y en los Ejemplos de Comparación.

C) Recubrimiento de los cuerpos de ensayo tratados según este invento

10. Se utilizó para el recubrimiento un agente de revestimiento a base de poliuretano, el cual tenía la composición siguiente:

15. 74 partes de un poliéster saturado corriente en el comercio (VESTURIT<sup>(R)</sup> 905) y  
24 partes de un poliuretano corriente en el comercio (DESMODUR<sup>(R)</sup> N 100).

20. Se mezclaron ambos componentes inmediatamente antes del laqueado y la laca lista se vertió sobre las muestras y se igualó con una rasqueta de 100 µm. El recubrimiento se sometió a endurecimiento a 100° C por 30 minutos. El examen del recubrimiento se efectuó después de 20 horas de almacenamiento a 25° C.

D) Métodos de ensayo

25. La adherencia de los recubrimientos se comprobó por la prueba del corte de rejilla (DIN 53 151), aplicando la clasificación siguiente: Si de 81 trozos de recubrimiento

- posibles no ha podido desgarrarse ninguna, la muestra recibe la nota 1; para <5 trozos de recubrimiento, la nota 2; para <10 trozos de recubrimiento, la nota 3; para <20 trozos de recubrimiento, la nota 4; y para <20 trozos de recubrimiento, la nota 5.
- 5.

- Para juzgar la adherencia se llevó a cabo además una "prueba Swing". En esta prueba se cortaron en las placas, en el sentido de la flexión, dos cortes paralelos a distancia de 1 mm (longitud, 10 cm) y se doblaron las placas hacia ambos lados 20 veces consecutivas hasta contacto de sus extremos. El desprendimiento del recubrimiento se clasificó así:
- 10.

- Nota 1: Ningún desprendimiento del recubrimiento, ninguna arruga.
15. Nota 2: Pocas arrugas, de <0,5 mm de altura y <0,5 mm de anchura.
- Nota 3: Varias arrugas, de <1 mm de altura y de anchura.
- Nota 4: Arrugas de <2 mm de altura y anchura.
- Nota 5: El recubrimiento se desprende en zonas mayores.

20. Ejemplos 1 a 4

- Los cuerpos de ensayo hechos según A) se sumergieron durante 1/2 minuto, 2 minutos, 10 minutos y 20 minutos en soluciones acuosas, hirvientes, al 1 % de ácido dodecibencensulfónico. Después de la inmersión se secaron con aire a unos 60° C y a continuación se recubrieron tal como se ha indicado en C). Los ensayos según D) dieron para todas las muestras la nota 1.
- 25.

Ejemplos 5 y 6

5. Dos cuerpos de ensayo hechos según A) se sumergieron durante 10 minutos, a la temperatura del ambiente, en soluciones etanólicas al 1 % de ácido dodecilbencensulfónico y dietanolamida de ácido graso de coco. Después de la evaporación del alcohol se los recubrió como se ha indicado en C) y se los sometió a ensayo como en D). En ambas pruebas las muestras recibieron la nota 1.

Ejemplos 7 a 10

10. Cuerpos de ensayo hechos según A) se sumergieron durante 10 minutos en soluciones hirvientes de monoetanolamida de ácido láurico, dietanolamida de ácido graso de coco, amida de ácido esteárico y monoestearato de glicerina en acetato de etilo. Todas las soluciones eran a 1 %. Después de la inmersión se secaron al aire las muestras y se las recubrió como en C). Los ensayos según D) dieron para todas las muestras la nota 1.
- 15.

Ejemplos 11 a 13

20. Tres cuerpos de ensayo hechos tal como se ha descrito en A) se sumergieron durante 10 minutos en soluciones de 2-etilhexanol, y más precisamente: uno a 100° C en 2-etilhexanol puro (Ejemplo 11), otro en solución etanólica al 1 %, hirviente (Ejemplo 12) y otro en una solución al 1 %, a la temperatura del ambiente (Ejemplo 13). Después de secar los cuerpos de ensayo, se los recubrió de la manera indicada en C. Las pruebas de corte de rejilla dieron para todas las tres muestras la nota 1.
25. En la prueba "Swing" el Ejemplo 11 dio la nota 1, el Ejem-

plo 12 la nota 2 y el Ejemplo 13 la nota 3.

Ejemplos 14 a 19

- Nueve cuerpos de ensayo hechos según A) se sumergieron durante 10 minutos en una solución acuosa, hirviente, a 5 % de ácido dodecilbencensulfónico, se enjuagaron a la temperatura ambiente con agua y a continuación se sumergieron, durante 1 minuto y a la temperatura del ambiente, en soluciones etanólicas al 1 % de amida de ácido esteárico (Ejemplo 14), monoetanolamida de ácido láurico (Ejemplo 15), dietanolamida de ácido graso de coco (Ejemplo 16), monoestearato de glicerina (Ejemplo 17), 2-etilhexanol (Ejemplo 18) y ácido dodecilbencensulfónico (Ejemplo 19). Después de la evaporación del alcohol se revistieron los cuerpos de ensayo con la laca poliuretánica descrita en C), se endureció el recubrimiento durante 30 minutos a 100° C y se ensayó la adherencia 20 horas más tarde procediendo tal como se ha indicado en D). En ambas pruebas todas las muestras dieron la nota 1.

20. Cuando en lugar de las soluciones etanólicas se emplearon soluciones metanólicas o acetónicas, los ensayos técnicos de la laca no dieron modificación de los resultados.

Ejemplo 20

25. Se sumergió durante 10 minutos en una solución acuosa, hirviente, al 5 % de ácido dodecilbencensulfónico un cuerpo de ensayo hecho como en A), se le secó

al aire durante 3 minutos a la temperatura del ambiente, se le sumergió en etanol durante 1 minuto a la temperatura del ambiente y después de la evaporación del alcohol se le recubrió. Se obtuvo la nota 1 en ambas pruebas.

5.

Ejemplos 21 a 25

Cinco cuerpos de ensayo hechos según A) se sumergieron durante 10 minutos en una solución acuosa, hirviente, al 5 % de un detergente doméstico corriente en el comercio (PERSIL<sup>(R)</sup>), se enjuagaron a la temperatura del ambiente con agua y a continuación se sumergieron

10.

durante 1 minuto, a la temperatura del ambiente, en soluciones etanólicas al 1 % de monoetanolamida de ácido láurico, dietanolamida de ácido graso de coco, amida de ácido esteárico, monoestearato de glicerina y laurilamina. Después de la evaporación del alcohol se laquearon las muestras como en C) y se las ensayó según D). Todos los ensayos dieron la nota 1.

15.

Después de la evaporación del alcohol se laquearon las muestras como en C) y se las ensayó según D). Todos los ensayos dieron la nota 1.

Cuando se laquearon muestras que tan sólo se habían lavado y enjuagado, no se logró ninguna adherencia de la laca.

20.

Ejemplo comparativo 1

De una mezcla constituida por 100 g de caucho EPDM como el descrito en A), 1,5 g de azufre, 1,75 g de benzotiacil-2-ciclohexilsulfenamida y 0,25 g de monosulfuro de tetrametiltiuramo se hicieron unos cuerpos de ensayo de 10 x 4 x 0,4 cm. El tiempo de vulcanización fue de 5 minutos a 180° C. Uno de los cuerpos de ensayo se

25.

- sumergió durante 10 minutos en una solución acuosa, hirviente, al 5 % de ácido dodecilbencensulfónico, se enjuagó con agua y a continuación se sumergió durante 1 minuto, a la temperatura del ambiente, en una solución etanólica al 1 % de ácido dodecilbencensulfónico. El
5. cuerpo de ensayo, una vez seco, se revistió como en C) y se ensayó según D). La muestra obtuvo en el ensayo de corte de rejilla la nota 5 y en la prueba "Swing" la nota 3.

10. Ejemplos comparativos 2 y 3

- Dos cuerpos de ensayo hechos como en A) se sumergieron en ácido cromosulfúrico concentrado, el uno durante 15 minutos a 80° C (Ejemplo comparativo 2) y el otro durante 30 minutos a la temperatura del ambiente (Ejemplo comparativo 3). Se los enjuagó con agua, se los secó y a continuación se los revistió como en C) y se los ensayó como en D). En la prueba del corte de rejilla ambas muestras obtuvieron la nota 1; en la prueba "Swing", el Ejemplo 2 dio la nota 3 y el Ejemplo 3 dio la nota 5.
- 15.

20. = . =

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de solicitud de patente en alemania nº P 25 38 218.7 del 28 de Agosto de 1975.
- 25.

1. Procedimiento para preparar objetos vulcanizados de terpolímeros de etilen- $\alpha$ -olefin-dieno con buena adhe-

- rencia a los recubrimientos a base de poliésteres reticulados por isocianato, caracterizado porque en su realización comprende, en una primera fase, formar una combinación que contenga al menos 30 partes en peso de hollín por 100 partes en peso de un terpolímero de etilen- $\alpha$ -olefin-dieno, con los componentes usuales en la técnica de vulcanización y vulcanizar la combinación formada, durante o después de la configuración del objeto, según el tratamiento término normal en dicha técnica y, en una segunda fase del proceso, someter el objeto vulcanizado obtenido, con lavado previo ó simultáneo, a tratamiento con un compuesto que presente un grupo funcional, capaz de reaccionar con isocianatos y que tenga una estructura de carbono de 4 átomos de C por lo menos, conduciéndose el citado tratamiento preferentemente por inmersión, durante un tiempo entre 1 segundo y 20 minutos, en una fase líquida formada por una solución que contiene entre 0,1 y 5% en peso del citado compuesto reactivo con isocianatos, a temperatura entre la ambiente y la de ebullición de la solución y secando finalmente o evaporando el disolvente retenido en la superficie del objeto tratado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que para el tratamiento en la segunda fase del proceso, el compuesto que presenta un grupo funcional capaz de reaccionar con los isocianatos está comprendido en la fórmula general  $RX$ , en la cual R designa un radical, lineal o ramificado, de alquilo, alquenilo, alquilarilo, alquilarileno, alquilocicloalquilo, alquenilocicloalquilo, alquilocicloalqueno o alquenilocicloalqueno con 4 a 20 átomos

de C en la cadena principal y hasta 20 átomos de C en las cadenas secundarias y X designa un grupo de  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}'$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{NHCONH}_2$ ,  $-\text{NHCOOR}'$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOCH}_2\text{COOR}'$ ,  $-\text{COOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  o  $\text{COOH}$ , donde R' representa un grupo de metilo o, respectivamente, de etilo.

5.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el citado compuesto de la fórmula general  $\text{RX}$ , reactivo con isocianatos es preferentemente una amida, una monoetanolamida o dietanolamida de un ácido graso con 12 a 20 átomos de C o un éster etilenglicólico o glicerínico de un ácido graso con 12 a 20 átomos de C.

10.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el citado compuesto de la fórmula general  $\text{RX}$  reactivo con isocianatos, se selecciona también preferentemente entre 2-etilhexanol, dodecanol, dodecilamina, monolaurato de etilenglicol, monoestearato de glicerina o dietanolamida de ácido graso de coco.

15.

5. Procedimiento para preparar objetos vulcanizados de terpolímeros de etilen- $\alpha$ -olefin-dieno con buena adherencia a los recubrimientos a base de poliésteres reticulados con isocianatos.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 Agosto 1976

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO