

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

11

NUMERO

473.502

12

FECHA DE PRESENTACION

20-9-78

10 A1

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

<p>30 PRIORIDADES:</p> <table border="0"> <tr> <td>31 NUMERO</td> <td>32 FECHA</td> <td>33 PAIS</td> </tr> <tr> <td>39268/77</td> <td>21-9-77</td> <td>Gran Bretaña</td> </tr> <tr> <td>19167/78</td> <td>12-5-78</td> <td>" "</td> </tr> </table>			31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS	39268/77	21-9-77	Gran Bretaña	19167/78	12-5-78	" "
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS									
39268/77	21-9-77	Gran Bretaña									
19167/78	12-5-78	" "									
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA									
B 2 9 H											
<p>64 TITULO DE LA INVENCION</p> <p>"UN METODO DE UNIR UN CAUCHO A UN MATERIAL POLIMERO"</p>											
<p>71 SOLICITANTE (S)</p> <p>DUNLOP LIMITED (Case No. RC 5864/5801 Cognate)</p>											
<p>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</p> <p>Dunlop House, Ryder Street, St. James's, Londres S.W.1., Inglaterra</p>											
<p>72 INVENTOR (ES)</p> <p>IAN BIGGS y RONALD STANSFIELD GOY</p>											
<p>73 TITULAR (ES)</p>											
<p>74 REPRESENTANTE</p> <p>DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.990)</p>											

ACM

POOR QUALITY

Esta invención se refiere a un método de unir un caucho a un material polímero.

Según la presente invención, un método de esta clase comprende las operaciones de (i) aplicar a una composición de caucho vulcanizado un agente de tratamiento, tal como se define más adelante, que halogenará y/u oxidará la superficie del caucho, (ii) vulcanizar la composición de caucho, (iii) poner en contacto la composición de caucho tratada vulcanizada con un material polímero, y (iv) hacer o permitir que el material polímero reaccione y solidifique en contacto con la composición de caucho.

El agente de tratamiento que halogenará y/u oxidará la superficie del caucho, es preferiblemente, o bien un reactivo químico (por ej. un agente oxidante fuerte o un donador de halógeno), o una irradiación tal como una descarga de UV o una descarga en corona. Los ejemplos adecuados de reactivos químicos incluyen el ácido tricloroisocianúrico (disponible como Fi-clor 91 de Fisons), dicloroisocianurato de sodio (disponible como Fi-clor 60s de Fisons), hipohalogenitos de alcohol (por ej. hipoclorito de butilo), hipohalogenitos inorgánicos acidificados (por ej. hipoclorito de sodio acidificado), clorito de sodio y ácido peracético. Preferiblemente, el agente de tratamiento, cuando es un reactivo químico, se aplica de modo no acuoso, por ej. en forma de disolución en un disolvente orgánico, tal como acetato de etilo o acetona, por cualquier medio convencional, por ejemplo por inmersión, pulverización o a brocha.

Preferiblemente, la composición de caucho vulcanizable se basa en un caucho insaturado que contiene un exceso de 5 enlaces no saturados por cada 100 átomos de

1 carbono de la cadena principal, y más preferiblemente más  
de 15 enlaces no saturados por cada 100 átomos de carbono  
de la cadena principal.

5 Preferiblemente, la composición de caucho se  
basa en un caucho no polar, y los ejemplos adecuados in-  
cluyen el caucho natural, estireno/butadieno, policloro-  
preno, y mezclas de cualesquiera de ellos. La composición  
de caucho puede contener aditivos convencionales (por ej.  
cargas) o agentes de tratamiento. Ha de entenderse que la  
10 composición de caucho está en estado vulcanizado, es de-  
cir estado reticulado, elastómero, no termoplástico, an-  
tes del contacto con el material polímero solidificable.

15 La composición de caucho puede vulcanizarse -  
por cualquier método convencional usando o no azufre. El  
método de la presente invención puede ser particularmente  
aplicable cuando la composición de caucho se vulcaniza -  
por medio de un lecho fluidizado, porque el tratamiento -  
previo de la composición de caucho puede servir para elimi-  
nar la adherencia de su superficie, impidiendo así sustan-  
20 cialmente que se adhieran a ella partículas del lecho -  
fluidizado.

25 El material polímero puede aplicarse, por ej.,  
en forma de disolución, dispersión (por ej. en un plasti-  
ficante), un látex, o en forma de dos componentes líqui-  
dos que reaccionarán formando un polímero sólido. Preferi-  
blemente, el material polímero se aplica a la composición  
de caucho y después se calienta a tal temperatura que so-  
lidifica por enfriamiento. Si se desea, puede aplicarse -  
otro recubrimiento del material polímero después de la so-  
30 lidificación del primero.

1 El material polímero contiene preferiblemente  
al menos un tipo de grupo polar, seleccionado por ej. de  
-Cl, -NH<sub>2</sub>, -C=O, -C≡N,  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$  y -OH, y preferiblemen  
te tiene un parámetro de solubilidad de más de 9 (cal./  
5 cc)<sup>1/2</sup>, y más preferiblemente mayor de 9,5 (cal./cc)<sup>1/2</sup>.  
El parámetro de solubilidad se describe en la pág. 834 -  
del Volumen 3 de la Encyclopaedia of Polymer Science and  
Technology, John Wiley and Sons. "Parámetro de solubili-  
10 dad" quiere decir la raíz cuadrada de la densidad de ener-  
gía de cohesión, e indica la magnitud de las fuerzas in-  
termoleculares en el interior del polímero. Los ejemplos  
de materiales adecuados incluyen un polímero de cloruro -  
de vinilo, por ej. en forma de plastisol, una poliamida -  
alifática, un poliuretano, un poli(acetato de vinilo), un  
15 copolímero de etileno/acetato de vinilo, y un caucho que  
puede estar en forma de látex, por ej. un caucho de nítri-  
lo o un caucho nitrílico carboxilado. Ha de entenderse -  
que la expresión "polímero de cloruro de vinilo" abarca -  
el poli(cloruro de vinilo) y los copolímeros de cloruro -  
20 de vinilo con otro u otros monómeros. Otros monómeros ade-  
cuados son, por ej. los ésteres de vinilo y los acrilatos  
de alcohilo. Los copolímeros han de tener preferiblemente  
un contenido de cloruro de vinilo de al menos 50 por cien-  
to en peso. Los ejemplos de copolímeros adecuados incluyen  
25 los copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vini-  
lo o acrilato de metilo, con o sin otro monómero adicio-  
nal.

Preferiblemente el material polímero incluye -  
ingredientes que formarán una resina tal como una resina  
30 de aldehido condensado. Son ejemplos de ingredientes ade-

1 cuadros formadores de resina de condensación de aldehído -  
un compuesto aromático hidroxilado, especialmente uno que  
tiene dos grupos hidroxilo en posición meta mutua, tales  
como resorcina, floroglucina o 1,3-dihidroxinaftaleno, y  
5 un compuesto que desprende grupos metileno al ser calenta  
do, tal como hexameten-tetramina, hexametoximetil-melami  
na, cloruro de lauriloximetil-piridinio, cloruro de cetil  
oximetil-piridinio, cloruro de etiloximetil-piridinio, o  
un polímero de formaldehído. Alternativamente, puede in-  
10 cluirse en el material polímero una resina parcial o com-  
pletamente condensada tal como una resina de aldehído con-  
densado, y son ejemplos de éstas las resinas de melamina  
y de urea-formaldehído.

15 Cuando se incluyen ingredientes formadores de  
resina o una resina parcial o totalmente condensada en el  
material polímero, puede ser deseable incluir también una  
resina epoxídica o un isocianato en el material polímero.  
Este ingrediente extra puede reducir la porosidad poten-  
cial del material polímero.

20 Los ingredientes formadores de resina, o la re-  
sina parcialmente condensada o la resina totalmente conden-  
sada está/están preferiblemente presentes en una cantidad  
total en el intervalo de desde 3,2 a 12 partes en peso por  
100 partes en peso de material polímero seco. Si se usan  
25 ingredientes formadores de resina tales como un compuesto  
hidroxilado aromático y un compuesto que libera grupos -  
metileno por calentamiento, éstos están presentes preferi-  
blemente en una cantidad en el intervalo de desde 2 a 7,5  
partes en peso y 1,2 a 4,5 partes en peso, respectivamen-  
30 te, por 100 partes de peso en seco del material polímero.

1 En una realización preferida de la presente -  
invención, un material polímero líquido se calienta y des-  
pués se solidifica en contacto con una composición de cau-  
cho vulcanizada.

5 El material polímero y/o la composición de cau-  
cho pueden reforzarse por medio de un material textil te-  
jido o no tejido, por ej. en forma de tira, cordón, hilo,  
hebra o filamento. Los ejemplos adecuados de materiales -  
textiles incluyen el rayón, poliéster, la poliamida aromá-  
tica o nylon, o vidrio o un metal tal como acero. Por -  
10 ejemplo, el material polímero puede aplicarse a la compo-  
sición de caucho vulcanizada y después pueden aplicarse -  
miembros de refuerzo al material polímero. Alternativamen-  
te, pueden sumergirse miembros de refuerzo en el material  
15 polímero y después aplicarse a la composición de caucho -  
vulcanizada que se ha tratado previamente según la presen-  
te invención.

Si se desea, el material polímero (A) puede -  
unirse a otro material polímero (B), por ej. un poliure-  
20 tano, solidificando el primer material (A) en contacto -  
con la composición de caucho vulcanizada, y aplicando des-  
pués material polímero (B) fundido al material compuesto  
de material polímero/caucho vulcanizado.

El método de la presente invención puede ser -  
25 útil en la fabricación de artículos tubulares reforzados,  
tales como mangueras. Por ejemplo, un tubo interior de -  
una composición de caucho vulcanizable puede unirse a un  
material polímero solidificado que contiene un conjunto -  
de miembros de refuerzo por el método de la presente in-  
30 vención. Si se desea, puede aplicarse una capa de cubri-

1 miento fundida de material polímero al material de caucho  
vulcanizado/material polímero reforzado, después de la so-  
lidificación de este último. Si se desea, el material po-  
límico reforzado puede tratarse con un disolvente, por ej.  
5 ciclohexanona o metil-etil-cetona, antes de la aplicación  
de la capa de recubrimiento.

El método de la presente invención se ilustra-  
rá ahora en los Ejemplos siguientes, en los que todas las  
partes son en peso:

10

"EJEMPLO I"

15

Una composición de caucho SBR de la formula-  
ción A se calentó a 100°C, se recubrió con una disolución  
al 1% de ácido tricloroisocianúrico (Fi-clor 91) en aceto-  
na, y el disolvente se dejó evaporar. El tiempo de trata-  
miento fue de alrededor de 1 segundo. La composición de -  
caucho tratada se vulcanizó después durante 30 segundos -  
en un lecho fluido a 220°C, y después se recubrió con un  
plastisol de poli(cloruro de vinilo) de la formulación B.  
Se usó una estufa de infrarrojos para calentar el recubri-  
20 miento de poli(cloruro de vinilo) a 170°C, y por enfria-  
miento solidificó. Se obtuvieron los siguientes resulta-  
dos de ensayo de peladura (BS 903 parte A 12):

Sin tratamiento del caucho	0,15 K.N/m
Caucho tratado con Fi-clor	1,85 K.N/m

25

<u>Formulación A</u>	<u>Partes</u>
Intol 1712 (caucho SBR)	100
Oxido de zinc	3
Acido esteárico	1
Flectol en escamas (antioxidante)	1
30 Vulcan E (negro de humo)	40

	<u>Formulación A (cont.)</u>	<u>Partes</u>
1	Sterling 105 (negro de humo)	45
	Caolín	125
	Aceite de tratamiento	20
5	Caloxal W (dispersión de óxido de calcio en cera y aceite de tratamiento)	20
	Azufre	2,5
	Mercaptobenzotiazol (MBT)	2
10	Difenil-guanidina (DFG)	0,2
	<u>Formulación B</u>	
	Breon 130/1	100
	Ftalato de dialfanol	60
	Carbonato de plomo	5
15	Resorcina	7,5
	Hexametilen-tetramina	4,5

EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I salvo en que el azufre, el MBT y la DFG se sustituyeron por 3,5 partes de disulfuro de tetrametil-tiuram y 1 parte de ditiocarbamato de zinc. Según el ensayo de peladura BS 903 parte A12, el resultado fue de 2,1 K.N/m.

EJEMPLO III

Se hizo una manguera como sigue. Una composición de caucho que tenía la formulación A del Ejemplo I se extruyó por medio de una extrusora de tubería con un espesor de pared del tubo de 2,5 mm y un diámetro interior de 25 mm. A 90 mm de la boquilla de la extrusora se usó un recubridor de cortina para aplicar una disolución al 1% de Fi-clor 91 en acetona. El tubo se hizo pasar conti-

1 nuamente a un lecho fluido a 220°C, y el tiempo en el le-  
cho era 80 segundos. Al salir del lecho, se aplicó una ca-  
pa de 0,25 mm de un plastisol de PCV que tenía la formula-  
ción B del Ejemplo I al tubo caliente, que se hizo pasar  
5 a través de una estufa de infrarrojos durante 36 segundos.  
Después se aplicó otro recubrimiento de 0,25 mm del plas-  
tisol, y se enrollaron alrededor del tubo dos capas opues-  
tas en espiral, cada una de 12 cabos de hilo triple de ny-  
lon de 94 tex. El tubo se calentó después durante 4 minu-  
10 tos en una estufa de infrarrojos, y durante este tiempo -  
el recubrimiento de plastisol alcanzó una temperatura de  
170°C. El tubo se hizo pasar después a través del cabezal  
de una extrusora, y antes de que su superficie se hubiera  
enfriado por debajo de 150°C, se extruyó a su alrededor -  
15 una capa de cubrimiento de 2,5 mm de una composición de -  
poli(cloruro de vinilo) plastificada (WELVICK Gp/113, de  
I.C.I., de calidad de extrusión para usos generales). Los  
resultados de los ensayos de peladura (BS 903, parte A 12)  
fueron los siguientes:

20	Caucho/capa reforzada	2,4 K.N/m
	Capa reforzada/capa de cubierta	3,1 K.N/m

25

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un método de unir un caucho a un material polímero, que comprende las etapas de (i) aplicar a una composición de caucho vulcanizable un agente de tratamiento, que halogenará y/u oxidará la superficie del caucho, (ii) vulcanizar la composición de caucho, (iii) poner en contacto la composición de caucho tratada vulcanizada con un material polímero, y (iv) hacer o permitir que el material polímero reaccione y solidifique en contacto con la composición de caucho.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el agente de tratamiento es un reactivo químico.

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que el reactivo químico está seleccionado de ácido tricloroisocianúrico, dicloroisocianurato de sodio, un hipohalogenito de alcohol, un hipohalogenito inorgánico acidificado, clorito de sodio y ácido peracético.

4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que el reactivo químico es hipoclorito de butilo o hipoclorito de sodio acidificado.

5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 4ª, en el que el agente de tratamiento se aplica en forma no acuosa.

6ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en

1 el que el agente de tratamiento se aplica en un disolven-  
te orgánico.

5 7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en  
el que el agente de tratamiento es radiación U.V. o una -  
descarga en corona.

10 8ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que la composición de caucho  
vulcanizable está basada en un caucho no saturado que con-  
tiene un exceso de 5 enlaces no saturados por cada 100 -  
átomos de carbono de la cadena principal.

15 9ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que la composición de caucho  
vulcanizable está basada en un caucho no saturado que con-  
tiene más de 15 enlaces no saturados por cada 100 átomos  
de carbono de la cadena principal.

10ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que la composición de caucho  
está basada en un caucho no polar.

20 11ª.- Un método según la reivindicación 10ª, -  
en el que la composición de caucho está basada en caucho  
natural, caucho de estireno/butadieno, caucho de policlo-  
ropreno, o una mezcla de cualesquiera de éstos.

25 12ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que la composición de caucho  
tratada se vulcaniza por medio de un lecho fluidizado.

13ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que el material polimero se  
aplica a la composición de caucho vulcanizada en forma de  
disolución o dispersión.

30 14ª.- Un método según la reivindicación 13ª, -

1 en el que el material polímero se aplica en forma de un -  
plastisol.

5 15ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1ª a 12ª, en el que el material polímero se -  
aplica en forma de látex.

16ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que el material polímero se  
calienta y después se enfría en contacto con la composi-  
ción de caucho vulcanizada.

10 17ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que el material polímero con-  
tiene al menos un tipo de grupo polar seleccionado de -Cl,  
-NH<sub>2</sub>, -C=O, -C≡N, -  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  - y -OH.

15 18ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que el material polímero tie-  
ne un parámetro de solubilidad de más de 9 (cal./cc)<sup>1/2</sup>.

20 19ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que el material polímero -  
tiene un parámetro de solubilidad de más de 9,5 (cal./ -  
cc)<sup>1/2</sup>.

20ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, en el que el material polímero es  
un polímero de cloruro de vinilo.

25 21ª.- Un método según la reivindicación 20ª, -  
en el que el material polímero es poli(cloruro de vinilo).

22ª.- Un método según la reivindicación 20ª, -  
en el que el material polímero es un copolímero de cloru-  
ro de vinilo con al menos otro monómero.

30 23ª.- Un método según la reivindicación 22ª, -  
en el que el copolímero tiene un contenido de cloruro de

1 vinilo de al menos 50 por ciento en peso.

24ª.- Un método según las reivindicaciones 22ª ó 23ª, en el que el material polímero es un copolímero de cloruro de vinilo con al menos un monómero seleccionado -  
5 de ésteres de vinilo y acrilatos de alcohol.

25ª.- Un método según la reivindicación 24ª, - en el que el material polímero es un copolímero de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o acrilato de metilo, con o sin otro monómero.

10 26ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 19ª, en el que el material polímero es un caucho.

27ª.- Un método según la reivindicación 26ª, - en el que el material polímero es caucho de nitrilo o caucho de nitrilo carboxilado.  
15

28ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 19ª, en el que el material polímero es un poliuretano.

29ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 19ª, en el que el material polímero es -  
20 poli(acetato de vinilo) o un copolímero de etileno/aceta-to de vinilo.

30ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 19ª, en el que el material polímero es -  
25 una poliamida alifática.

31ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material polímero incluye ingredientes que formarán una resina.

32ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material polímero in-  
30

1 cluye ingredientes que formarán una resina de aldehído -  
condensado.

5 33ª.- Un método según la reivindicación 32ª, -  
en el que los ingredientes comprenden un compuesto aromá-  
tico hidroxilado y un compuesto que libera grupos metile-  
no al ser calentado.

34ª.- Un método según la reivindicación 33ª, -  
en el que el compuesto hidroxilado aromático tiene dos -  
grupos hidroxilo en posición meta entre sí.

10 35ª.- Un método según la reivindicación 34ª, -  
en el que el compuesto hidroxilado aromático está selec-  
cionado de resorcina, floroglucinol y 1,3-dihidroxinafta-  
leno.

15 36ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 33ª a 35ª, en el que el compuesto que libera -  
grupos metileno está seleccionado de hexametileno-tetrami-  
na, hexametoximetil-melamina, cloruro de lauriloximetil-  
piridinio, cloruro de cetiloximetil-piridinio, cloruro -  
de etiloximetil-piridinio y un polímero de formaldehído.

20 37ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 32ª a 36ª, en el que el peso total de los in-  
redientes que formarán una resina de aldehído condensado  
es desde 3,2 a 12 partes, basado en 100 partes de peso en  
seco del material polímero.

25 38ª.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 33ª a 36ª, en el que la cantidad de compuesto  
hidroxilado aromático y un compuesto que libera grupos -  
metileno está en el intervalo de 2 a 7,5 partes en peso y  
1,2 a 4,5 partes en peso, respectivamente, basadas en 100  
30 partes de peso en seco del material polímero.

1                    39ª.- Un método según cualquiera de las reivin  
dicaciones 1ª a 30ª, en el que el material polímero inclu  
ye una resina parcial o totalmente condensada.

5                    40ª.- Un método según las reivindicaciones 31ª  
ó 39ª, en el que el material polímero incluye una resina  
epoxídica o un isocianato.

10                   41ª.- Un método según las reivindicaciones 39ª  
ó 40ª, en el que el material polímero incluye una resina  
de condensación de aldehído parcial o totalmente condensa  
do.

                    42ª.- Un método según cualquiera de las reivin  
dicaciones 39ª a 41ª, en el que el material polímero in-  
cluye una resina de melamina o de urea-formaldehído par-  
cial o totalmente condensada.

15                   43ª.- Un método según cualquiera de las reivin  
dicaciones 39ª a 42ª, en el que la cantidad de resina par  
cial o totalmente condensada está en el intervalo de des-  
de 3,2 a 12 partes en peso, basada en 100 partes de peso  
en seco del material polímero.

20                   44ª.- Un método según cualquiera de las reivin  
dicaciones anteriores, en el que el material polímero es-  
tá reforzado por un material textil tejido o no tejido.

25                   45ª.- Un método según cualquiera de las reivin  
dicaciones anteriores, en el que la composición de caucho  
está reforzada por un material textil tejido o no tejido.

                    46ª.- Un método según las reivindicaciones 44ª  
ó 45ª, en el que el material textil es de rayón, poliés-  
ter, poliamida aromática, nylon, vidrio o metal.

30                   47ª.- Un método según cualquiera de las reivin  
dicaciones anteriores, en el que se aplica otro material

polimero a la composición de caucho recubierta de material polimero solidificada.

48ª.- "UN METODO DE UNIR UN CAUCHO A UN MATERIAL POLIMERO".

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25 SET. 1979  
P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder.

10

15

20

25

30