

227233

227233

P - 14.105

TR. 1468

10 MAR. 1956



1956

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1144 East Market Street, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE FABRICACION DE UN ARTICULO DE CAUCHO REFORZADO"

Esta invención se refiere a la unión adhesiva (o pegado) de elementos reforzados con el caucho y, más particularmente, a la conservación del enlace adhesivo, especialmente bajo severas condiciones generadoras de calor.



5 en la fabricación de artículos de caucho, incluso de neumáticos y de artículos de caucho mecánicos, la vida (o duración) de estos artículos depende en gran cantidad del refuerzo empleado y de la facultad de unir adecuadamente el material reforzador al caucho.

10 El material reforzador es usualmente un tejido hecho de cuerdas las cuales, a su vez, pueden hacerse de un material textil natural como, por ejemplo, algodón; o de un material celulósido como, por ejemplo, rayón; o de un material sintético como, por ejemplo, un producto de reacción de poliamida, denominado comúnmente nylon; o de un producto de reacción de poliéster lineal, denominado comúnmente Daeron y Mylar.

15 Cada material presenta un problema diferente en la adherencia. Algunos adhesivos son mejores que otros para pegar un material particular a un caucho determinado. Los adhesivos de látex de caucho natural se han mejorado por la adición de una proteína, tal como caseína, al látex, y este adhesivo mejorado se ha mejorado aún más por el empleo de un material resinoso, tal como un producto de reacción de fenol-aldehído termo-endurecible, bien utilizado con la proteína o bien en lugar de ésta, y estos adhesivos han sido mejorados todavía más aún por el uso de varios látex de caucho sintético, entre los que figuran el copolímero cauchoso de estireno y 1,3-butadieno, conocido también por GR-S, y los copolímeros cauchosos de vinil-piridina y un 1,3-dieno monómero, usados bien en combinación con el

20

25



látex de caucho natural o bien en lugar de éste.

5 Cualquiera que sean los materiales empleados en la construcción del artículo de caucho, es importante para la vista del artículo que el adhesivo se conserve durante la fabricación del artículo y que la unión adhesiva se conserve durante su servicio. Se ha observado frecuentemente que el artículo suele fallar en su servicio por separación de la cuerda o el tejido del caucho mucho antes de que haya transcurrido la vida útil de cualquiera de ellos.

10 Se ha descubierto ahora que el adhesivo puede protegerse y que la unión adhesiva entre la cuerda y el caucho a reforzar puede conservarse durante toda la vida útil del caucho y la cuerda por el uso de un agente conservador del enlace adhesivo al concentrarse en la superficie externa del adhesivo que lleva la cuerda y, lo que es igualmente importante, cuando se concentra en la intercara del adhesivo y el caucho a reforzar.

15 Muchos agentes conservadores de la unión adhesiva son útiles en esta invención si estos agentes se juntan con los otros componentes del artículo de caucho de modo tal que se encuentren en la intercara del adhesivo y el caucho a reforzar en el artículo acabado. Las amidas son particularmente útiles en esta invención, especialmente las amidas del ácido carbónico. Se ha descubierto que la carbamida, denominada también urea, es especialmente útil en la protección o conservación de la unión adhesiva entre, por ejemplo, una cuerda de rayón y el caucho o reforzar con ella.

227233



Otros agentes conservadores de la unión adhesiva que presentan un mejoramiento de naturaleza equivalente al producido por la urea son la tiourea, la etileno-tiourea, las aminas tales como disalicilal propilediamina, las mezclas de p-fenileno-diaminas N,N'-aril disustituídas, N,N'-difenil-p-fenile-diamina, 2-mercaptobenzimidazol, o-o'-dihidroxi-benzanilida, biuret, ditiobiuret, el producto de reacción resinoso de la anilina y el formaldehido, el producto de reacción del acrílo-nitrilo y la tetraetilenopentamina y el producto de reacción del guayaacol, la morfolina y el formaldehido y las mezclas de estos agentes.

Con el fin de exponer más claramente el objeto de la invención, se describirá esta con referencia a la cuerda de rayón; pero debe entenderse que cualquier cuerda sintética se puede tratar de acuerdo con el objeto de esta invención, así como también la cuerda de algodón y el tejido hecho con esta cuerda.

Los agentes de pegado o adhesivos que pueden usar en el tratamiento de las cuerdas reforzadoras son aquellos que comprenden una solución acuosa de un material formador de resina, siendo materiales conocidos específicos las resinas de aldehido termo-endurecibles, especialmente las resinas de condensación de fenol-aldehido en las cuales se emplean como sustancias reaccionantes preferidas el formaldehido y el fenol o la resorcina, aunque la resina de fenol-aldehido se puede usar sola, se prefiere usarla en combinación con un látex de caucho natural o sintético. La relación de caucho a resina en la composición adhesiva final puede

227233



5 variar entre 6:1 y 2:1 partes en peso. La composición para el tratamiento de la cuerda puede contener también otros materiales tales como una proteína, por ejemplo caseína, gelatina, proteína de trigo, sangre seca; agentes humectantes, otras resinas sintéticas, negro de humo, dispersión de caucho artificial, adhesivos solubles en el agua y análogos que se pueden añadir para diversos fines. Estos adhesivos (para pegar) cuerda a caucho se mejoran cuando los agentes conservadores del pegado de esta invención se concentran en la intercara del adhesivo particular usado y el caucho a reforzar.

10

El método de concentración del agente conservador de la unión adhesiva en la intercara del adhesivo y el caucho a reforzar consiste en sumergir primeramente la cuerda, en estado de relajación, en un baño previo de una solución diluida de un agente de pegado que contenga de alrededor de 1,0% a 10% de sólidos y preferiblemente de 5% a alrededor de 10% de sólidos. El exceso de la solución de inmersión se quita por cualquier medio mecánico corriente como, por ejemplo, pasando la cuerda bañada a través de rodillos exprimidores o tratando la cuerda con chorros de aire. Durante este tratamiento, la cuerda se mantiene en estado de relajación con el fin de lograr que la cuerda se empape completamente en un periodo de unos 3 minutos a contar desde el momento en que la cuerda se sumerge hasta que se sumerge por segunda vez. Durante este periodo la cuerda se empapa hasta el punto de que los sólidos del baño

15

20

25

227233



se difunden o penetran hacia el centro de la cuerda, concentrándose un máximo de los sólidos hacia la superficie exterior de la cuerda. Al final de este periodo, estos sólidos se han fijado suficientemente para impedir la penetración de los sólidos del segundo baño en la estructura de la cuerda. Generalmente, la separación de hasta 80% aproximadamente del contenido de agua del baño previo absorbida por la cuerda es bastante para producir un secado parcial de la cuerda o el grado deseado de fijación de estos sólidos absorbidos en el primer baño. La cuerda se sumerge luego tensa en una segunda solución del agente de pegado que contiene desde alrededor de 10 a alrededor de 25% de sólidos y que contenga el agente de conservación del pegado y después la cuerda tratada se seca sometida a la misma tensión aplicada durante la segunda operación de inmersión.

Si la cuerda posee la propiedad de contraerse en el agua, no se intenta impedir la concentración durante la inmersión inicial. Como la cuerda está en un estado de relajación, o sometida a una tensión suficiente para evitar el retorcimiento de la cuerda durante el baño inicial y el periodo de empapado, el volumen de la cuerda aumenta a causa del hinchamiento lateral de los filamentos y por ello el grado de penetración y el volumen y la cantidad de sólidos que el vehículo de la composición adhesiva puede introducir en los intersticios aumenta. La tensión baja se mantiene durante la duración de la operación de inmersión inicial. Si la duración de la operación de inmersión no es lo bastante larga para obtener una humectación y una penetración máximas, la tensión baja puede mantenerse durante

227233



un tiempo suficiente después para lograr una humectación máxima o empapado de la cuerda y una penetración de la solución en los intersticios de la cuerda. La mayoría de las cuerdas existentes en el comercio se humedecen o empapan en tres minutos como máximo.

La concentración del agente conservador del enlace adhesivo presente en el segundo baño puede oscilar entre 0,5% y 10%, según el agente particular que se use; en la mayoría de los casos, sin embargo, se prefiere usar de 1% a 5%. Cuando se utiliza urea como agente conservador del enlace, es preferible usar 3%.

Una vez que el segundo baño que contiene el agente conservador del enlace se aplica a la cuerda sometida a tensión, la cuerda se calienta para endurecer o fraguar en seco el agente de unión. La tensión más elevada aplicada durante el segundo baño se mantiene también durante la operación de secado. Luego, la cuerda se empotra en material de caucho compuesto o mezclado comercialmente por métodos conocidos de calandrado para formar un conjunto de cuerda y caucho que se puede usar para fabricar neumáticos, correas y artículos de caucho industriales análogos que posteriormente se han de vulgarizar la presión y temperatura.

Con el fin de ilustrar más claramente las ventajas y el alcance de esta invención, se da el ejemplo siguiente:

Se preparó un baño adhesivo básico usando los ingredientes siguientes, expresándose todas las partes

227233

10 M



en peso a menos que se indique lo contrario:

	<u>Partes</u>
Agua	79,80
Sólidos de látex GR-S (copolímero cauchoso de estireno y butadieno 75/25)	17,00
Resorcina	2,03
Formaldehido	0,97
Hidróxido sódico	0,20

El baño básico se obtuvo añadiendo la resorcina al agua y luego se agregó el formaldehido al agua, siguiendo después la adición del hidróxido sódico y más tarde la del látex. La mezcla se dejó envejecer durante 12 a 16 horas. Se preparó una solución de baño previo de adhesivo diluyendo el baño básico con 7 partes de agua por cada parte de baño básico. La cuerda de rayón para neumáticos se trató con el adhesivo para baño previo pasando la cuerda por el baño previo a una tensión de 21 gramos y a una velocidad que permitiese que la cuerda se empapase y se secase parcialmente en un periodo de 3 minutos a una temperatura ambiente de 22°C.

La cuerda sometida al baño previo y parcialmente seca se trató después con un segundo baño que comprendía el baño básico el cual se había añadido 3% de urea pasando la cuerda por este segundo baño a una velocidad tal que permitía absorber 7% de sólidos secos al tiempo que la

227233



5 cuerda se mantenía bajo una tensión de 400 gramos. La cuerda se secó luego a 149°C durante 5 minutos para endurecer el adhesivo. Se preparó una cuerda de control de la misma manera que se ha descrito anteriormente con la diferencia de que no se añadió urea al segundo baño.

La cuerda tratada como ahora se empotró en caucho natural compuesto o mezclado como sigue:

		<u>Partes</u>
	Caucho natural	100,00
10	Oxido de cinc	3,00
	Negro de humo	29,80
	Acido esteárico	2,00
	Alquitrán de pino	7,00
	Mercaptobenzotiazol	1,25
15	Azufre	3,00
	Difenilguanidina	0,15
	Fenil-beta-naftilamina	1,00

20 Se prepararon muestras en bloque para ensayo de la cuerda tratada empotrada en el caucho compuesto o mezclado anterior con el fin de realizar ensayos de adhesión de gota caliente y ensayos de adhesión dinámica en caliente encajando un trozo de cuerda de 10 mm. de largo en un bloque de caucho de 10 mm. de ancho y 25 mm. de largo y 3 mm. de grosor. El caucho se curó sobre la cuerda durante

227233



20 minutos a 143°C. Se precisaron 8,9 minutos para que la muestra fallase en la adhesión de gota caliente al someterla a una atracción estática de 2,25 Kgs. a 149°C en tanto que el control falló en 3,3 minutos, y se necesitaron 24,2 minutos para que la mezcla fallase en la adhesión dinámica en caliente, mientras que el control falló a los 14,6 minutos. Se prepararon muestras en tubo de la cuerda tratada encajada en caucho para formar una capa de tejido y se ensayaron en una máquina para el ensayo de la fatiga viéndose se que poseía una vida de fatiga de 992,5 kilociclos, mientras que la del control era de 904,0 kilociclos, y una vida de separación de la capa de 123,7 kilociclos, en tanto que la del control era de 80,3 kilociclos. La resistencia a la tracción de la cuerda tratada fué de 11,8 kgs., mientras que la de la cuerda de control fué de 10 kgs.

Los ensayos de la adhesión dinámica en caliente se realizaron asegurando las muestras en bloque para ensayo en un medio de sostén de tal manera que la única cuerda que se prolonga horizontalmente por cada lado del bloque de caucho se uniese a pesos diferentes, siendo uno de 2 kgs. y el otro de 0,80 Kgs. El medio de sostén mueve la muestra en bloque para ensayo desde la posición de equilibrio o neutra primeramente en 3 mm. hacia un peso, luego de nuevo a la posición neutra y después en 3 mm. hacia el otro peso a un ritmo de 1725 ciclos por minuto. De esta forma el esfuerzo de distanciamiento en la intercara del adhesivo y el caucho es desarrollado por una fuerza que

227233



5 varía de dirección 3450 veces al minuto mientras que la muestra se mantiene a una temperatura de 115°C. El número de minutos que la muestra resiste este esfuerzo antes de que la cuerda se suelte del caucho constituye una medida de su vida dinámica en caliente.

10 Las muestras en tubo (o tubulares) usadas para efectuar el ensayo en tubo de separación están formadas por dos capas de tejido calandrado, siendo el tejido de cada capa de cuerda tratada con urea como se ha indicado anteriormente. Las muestras se hicieron y ensayaron de una manera semejante a como se ha descrito antes.

15 Aunque la invención se ha descrito específicamente con referencia al caucho natural como material a reforzar, se puede usar cualquier material de caucho natural compuesto o mezclado o cualquier material de caucho sintético compuesto o mezclado, incluso los polímeros de butadieno-1,3, isopreno, 2-clorobutadieno-1,3 isobutileno a interpolímeros de estos materiales y de materiales análogos entre sí o con monómeros interpolimerizables tales como es-
20 tireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y 2-vinil-piridina. En su forma preferida y común la invención se refiere a cualquier material de caucho compuesto o mezclado comercial empleado en la fabricación de neumáticos, tubos, correas transportadoras y
25 otros productos de caucho reforzado industriales. El material cauchoso puede incluir también cualquiera de los ingredientes de mezclado o composición para el caucho conocidos,



tales como agentes vulcanizantes y aceleradores, antioxidantes, cargas, agentes reforzadores, emulgentes, estabilizadores, modificadores y agentes colorantes, etc., en cantidades y proporciones de acuerdo con la técnica de composición o mezclado corriente.

La presente invención es particularmente útil en relación con el tratamiento de la cuerda de rayón, puesto que la cuerda de rayón es afectada por algunos de los agentes conservadores de la unión adhesiva, especialmente la urea, que hacen que la cuerda sea de débil resistencia a la tracción. La presente invención evita el debilitamiento de la cuerda de rayón al concentrar la urea en la intercara del adhesivo y el caucho y fuera del contacto con la cuerda.

Debe entenderse que por la expresión "agente conservador de la unión adhesiva" (o bien enlace adhesivo o pegado) se quiere significar el agente particular empleado o los productos de descomposición, si los hay, resultantes de la vulcanización del artículo de caucho reforzado con cuerda que contiene este agente particular. Así, por ejemplo, cuando se emplea urea en un artículo de caucho reforzado con cuerda que se vulcaniza a unos 149°C, la urea se descompondrá en amoníaco y ácido cianúrico.

Aun cuando ciertas realizaciones y ciertos detalles representativos se han mostrado con el fin de ilustrar la invención, todos aquellos impuestos en este arte comprenderán que se puede hacer diversos cambios y modifi-

227233



caciones en la invención sin apartarse del espíritu d alcance de la misma.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el día 23 de Mayo de 1955, bajo el número 510.506, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

=000= N O T A =000=

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 siguientes:

1º. - Un método de fabricación de un artículo de caucho reforzado con una cuerda pegada al caucho por medio de un adhesivo caracterizado por la operación de sumergir la cuerda, en estado de relajación, en una solución diluída de un adhesivo hasta que la cuerda se empape, secar parcialmente la cuerda para fijar los sólidos suficientemente para inhibir la penetración de sólidos de un segundo baño, sumergir la cuerda parcialmente seca en el adhe.

227233

10



5 sivo que contiene por primera vez un agente conservador de la unión adhesiva, secar la cuerda para fijar los sólidos sobre la superficie de la cuerda, encajar la cuerda en caucho y vulcanizar el conjunto bajo calor y presión hasta que la cuerda quede pegada al caucho.

2º. - Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual una cuerda de rayón se pega al caucho y la cuerda parcialmente seca se sumerge en el adhesivo que contiene por vez primera urea.

10 3º. - Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual los agentes conservadores de la unión adhesiva se escogen de las amidas, especialmente las amidas de ácido carbónico.

15 4º. - Un método de fabricación de un artículo de caucho reforzado.

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

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

Madrid, 70 MAR. 1956

E. A.
[Handwritten signature]