

AÑO _____

Expediente núm. _____



244435

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE *INTRODUCCION* 244435

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE *INTRODUCCION* por 10 años, en España

a favor de

UNITED STATES RUBBER COMPANY de nacionalidad Norteamericana domiciliado en *Rockefeller Center, New-York* calle de *Avenue of the Americas* núm. *1230*

por

Perfeccionamiento en bolsas de Vulcanización.

Nº 10513

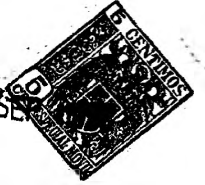
Agente Sr.

José Acosta

PATENTE DE INTRODUCCION
=====

Case 237.

30 SEP 1950



244435

Memoria Descriptiva

sobre:

"Perfeccionamientos en bolsas de vulcanización".

=====

Solicitante: UNITED STATES RUBBER COMPANY,
entidad norteamericana, residente en
Rockefeller Center, 1230 Avenue of the Americas,
NUEVA YORK, (N.Y.), EE. UU. de A.

=====

En la fabricación de neumáticos, se hace
comunmente uso de una forma anular inflable de forma de
toro, hecha ordinariamente de caucho vulcanizado y que
se conoce bajo la denominación de bolsa de agua o de
vulcanización. Se dispone esta bolsa en la envoltura de
5.

244435



- neumático bruta por una parte, para facilitar la conformación de esta envoltura y por otra parte para aplicar interiormente un aporte de calor y una presión a la envoltura de neumático montada en la prensa de moldeo en la cual se lleva a cabo su vulcanización. Para esto
5. se infla la bolsa con ayuda de un agente calefactor fluido, generalmente agua caliente, vapor de agua o aire bajo presión lo cual provoca la dilatación de la bolsa y obliga a que la envoltura presione intermitente contra
 10. la pared interior del molde de vulcanización. Una vez lograda la vulcanización, se retira la bolsa de la envoltura y se le introduce en otra envoltura bruta para una nueva operación, de vulcanización. De esta manera se puede volver a utilizar repetidamente la bolsa una cierta
 15. cantidad de veces o ciclos de trabajo. Durante el curso de su utilización, la bolsa se ve sometida a diversas influencias extremadamente perjudiciales que limitan notamente la cantidad de veces que se la puede volver a utilizar. Por ejemplo, cada vez que se vulcaniza una
 20. envoltura se calienta la bolsa durante períodos de tiempo bastante prolongados hasta temperaturas de vulcanización, de manera que el material cauchutoso que la constituye tiende a "sobrevulcanizarse". Este estado de cosas se ve agravado por el hecho de que el azufre que contiene el
 25. material con el cual está hecha la envoltura bruta que se pone en contacto con la superficie de la bolsa, tiende a emigrar de dicha envoltura para difundirse hacia el interior de la bolsa, lo que contribuye a aumentar el grado de vulcanización de la bolsa en perjuicio de
 30. sus propiedades físicas. Además el material con el cual

244435



está hecha la bolsa se ve sometido a oxidación, como así también a inversión, lo que se traduce en una pérdida de elasticidad y resistencia mecánica. La combinación de estas condiciones superficiales perjudiciales tiene por lo general como resultado dar a la bolsa una superficie que presenta rugosidad o fisuras que se transfieren directamente a la pared interior de la envoltura. Esta pared, destinada a entrar en contacto con la cámara de aire, se hace así rugosa y ejerce un exagerado frotamiento sobre la cámara de aire cuando se utiliza más adelante. El deterioro del material de la bolsa aumenta en proporción a los ciclos de utilización sucesiva, de manera que por último la bolsa se hace inadecuada para el uso y se debe rechazar.

Además de las influencias químicas perjudiciales mencionadas más arriba, la bolsa se ve sometida también a esfuerzos y fatigas mecánicas considerables, porque se vé severamente torcida y comprimida cada vez que se la introduce en una envoltura de neumático bruta, y cada vez se la retira de una envoltura terminada se ve también brutalmente tironeada y deformada. A veces se forma un agujero o fisura durante tales maniobras; si no se descubre a tiempo el defecto resultará a su vez defectuosa la envoltura fabricada. La más pequeña fisura de la bolsa puede dar lugar a una envoltura mal vulcanizada.

La necesidad de rechazar la bolsa después que ha servido una cantidad de veces, representa un gasto apreciable en la fabricación de los neumáticos, es por esto que los especialistas en esta industria han consagrado mucho tiempo a los esfuerzos para perfeccionar la bolsa

244435

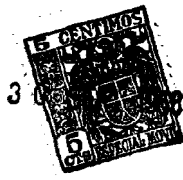
30



de vulcanización de manera de hacerla apta para asegurar un mejor servicio de duración prolongada.

5. Se sabe que un procedimiento típico de fabricación de los dimetilol-fenoles consiste en hacer reaccionar un fenol substituído en posición para, y en el cual las dos posiciones orto están desocupadas, con exceso molar considerable de formaldehído y fenol puede ser típicamente a:1) en presencia de un catalizador alcalino fuerte especialmente un hidrato de metal alcalino, que se neutraliza después. De acuerdo con un modo operativo típico,
10. se calienta la mezcla de fenol, formaldehído y catalizador alcalino a una temperatura apropiada, por ejemplo 25 a 100°C, llevando la primera etapa de la reacción a la formación de metil-lol-fenol, es decir 2,6-dimetil-fenol substituído en posición para. Esta sustancia que, es un
15. fenol dialcohol, puede aislarse por acidificación de la mezcla y separación de la capa oleosa, que se puede convertir entonces en una forma que tiene un peso molecular más elevado calentándola por ejemplo entre 75
20. y 175°C. Esta forma de peso molecular más elevado es soluble en aceite y térmicamente reactiva, y presenta la ventaja de ser más reactiva que la forma de peso molecular inferior con el caucho butilo. Se puede omitir la separación del fenol dialcohol si se lleva la reacción
25. más allá de la etapa resinosa, neutralizando luego la mezcla y eliminando el agua para obtener el material resinoso. En todos estos casos, es preciso tener cuidado de detener la reacción cuando la resina está todavía en estado soluble (en los solventes orgánicos secativos
30. elásticos) y fusibles. Este es el tipo de resina denominado

244435



"resol".

El fenol con el cual está hecho el dimetilol fenol, posee por lo general un grupo hidrocarbonado en la posición para con respecto al hidroxilo fenólico;

5. ejemplos de tales grupos son los grupos alcohilo y más especialmente los que tienen 3 a 20 átomos de carbono, y prefiriéndose especialmente el ter-butilo y el ter-octilo ($\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$, -tetrametilbutilo), los grupos dicloalcohilo, los grupos arilo tales como el fenilo, y los grupos aralcohilo tales como el bencilo y el camilo. Por ahora se considera que los más interesantes son el ter-butilo y el octilo ramificado mencionados más arriba. Como ejemplos de dimetilol-fenoles susceptibles de su aplicación útil para llevar a la práctica la presente invención, ya sea en estado de polímero o en estado de monómero, se indicarán los siguientes:
- 10.
- 15.

- 2,6-dimetilol-4-metil fenol;
- 2,6-dimetilol-4-butil (ter.) fenol;
- 2,6-dimetilol-4-octil fenol;
- 20. 2,6-dimetilol-4-dodecifenol;
- 2,6-dimetilol-4-fenil fenol;
- 2,6-dimetilol-4-bencil fenol;
- 2,6-dimetilol-4-(α, α -dimetil bencil) fenol y

25. 2,6-dimetilol-4-ciclohexil fenol.

Para fabricar una bolsa de vulcanización, se incorpora por lo general a la mezcla una cantidad de un agente de refuerzo apropiado, preferentemente negro humo. Aunque es posible incorporar 20 a 100 partes aproximadamente de negro humo por peso por cada 100 partes de caucho

30.



244435

butilo, resulta generalmente más ventajoso incorporar de 40 a 80 partes aproximadamente, y siendo la proporción preferida de 50 a 60 partes. Se puede incorporar también, a la mezcla deseada, otras substancias tales como cargas, coadyuvantes de tratamiento, etc.

5.

La mezcla vulcanizable que se obtienen con la ayuda de los constituyentes enumerados más arriba, pueden convertirse en productos de cualquier forma deseada por los métodos habituales (cilindramiento, hilamiento, torcimiento y moldeo), y luego se los vulcaniza por calentamiento, preferentemente bajo presión. Las bolsas de vulcanización se fabrican comunmente mediante operaciones torcimiento clásicas, vulcanizándose luego la bolsa en caliente en un molde apropiado.

10.

15.

EJEMPLO I

Partes en peso

	GR-I-18 (clase comercial de caucho sintético fabricado por copolimerización de isobutileno con isopreno y que contiene aproximadamente 2,5% de isopreno combinado)	100
	Philblack "0" (espacio de negro humo)	60
20.	Acido esteárico	1
	Amberol ST-137 (resina fenólica reactiva)	12
	Hypalon S-2 (elastómero de politeno clorosulfonado)	5

25.

El elastómero "Hypalon S-2" es un producto del comercio que está compuesto de politeno clorosulfonado. Su peso molecular estimado es de 30.000 y sus tenores de en cloro y azufre son aproximadamente de 28 a 1,5%, respectivamente. Estos dos elementos están combinados

244435



químicamente con una cadena de hidrocarburo, estando la mayor parte del cloro substituído sobre la cadena, y el azufre está combinado con el cloro y ligado a la cadena bajo la forma de grupos cloruro de sulfonilo (SO_2Cl).

5. El compuesto contiene aproximadamente 1 átomo de cloro por cada 6 a 7 átomos de carbono y un cloruro de sulfonilo por cada 90 a 130 átomos de carbono. El producto llamado "Amberol St-137" es la denominación comercial de una resina fenólica de la clase de los dimetilol-fenoles, y se
10. supone que está compuesta por aproximadamente 1 mol de p-octil-fenol, 2 moles de formaldehído y 1 mol de hidrato de sodio, estando el alcañi cuidadosamente neutralizado después de terminada la condensación. El producto del ejemplo I sirvió para fabricar una bolsa de vulcanización que se vulcanizó a 176°C . durante 30 minutos.
- 15.

Se ha comprobado que la bolsa de vulcanización, así obtenida, es considerablemente superior en lo que se refiere a su resistencia a las influencias deteriorantes que se han mencionado más arriba y que afectan a la bolsa de vulcanización comunes. En particular, se ha observado en la manera más inesperada, durante ensayos reales efectuados en fábrica sobre la presente bolsa de vulcanización, que la duración útil de esta bolsa es varias veces la de una bolsa hecha de caucho butilo que se ha vulcanizado con azufre. Dentro de los conocimientos que se dispone, no era conocido, de los entendidos en la materia, ningún recurso susceptible de introducir una mejora tan notable de la duración de servicio útil de una bolsa de vulcanización.

- 20.
- 25.
30. Además, se observó que el politeno clorulfonado

244435



de la fórmula descrita más arriba, es, en su mayor parte, el factor responsable de este aumento notable de la longevidad de la bolsa. Esto quedó demostrado al ensayar la bolsa similar que se fabricó con la siguiente composición.

EJEMPLO II

	<u>Partes en peso</u>
5. GR-I	100
Philblack	60
Acido esteárico	1
Amberol ST-137	12
10. Hypalon S-2	-

Se puede observar que esta composición es la misma que la del ejemplo I, con excepción de que esta fórmula no contiene politeno clorosulfonado. La bolsa que se obtiene mediante esta composición, desprovista de politeno clorosulfonado, no permite obtener el mismo resultado que la fabricada de acuerdo con la presente invención, puesto que la duración de su servicio útil solo fué una fracción de la bolsa obtenida de acuerdo con la presente invención.

20. Otra ventaja sorprendente, que resulta al incorporar politeno clorosulfonado al caucho butilo vulcanizado con ayuda de un dimetilol-fenol, resulta en el hecho de que el politeno clorosulfonado aumenta en medida importante la rapidez de vulcanización de la mezcla, de manera que se puede fabricar más cómodamente y más económicamente las bolsas de vulcanización y otros objetos. No solamente esto constituye por sí mismo una ventaja enteramente inesperada, sino que también es contrario a todo lo que se hubiera podido prever en el

25.

244435



sentido de que una sustancia, que aumenta la velocidad de vulcanización de la mezcla, puede permitir lograr un producto vulcanizado final que se caracteriza por una resistencia excepcional a la "sobrevulcanización" según lo demuestra una mejora del comportamiento en servicio.

El ejemplo que se da a continuación, ilustra el efecto acelerador del politeno clorosulfonado y sobre la vulcanización.

EJEMPLO III

10.	Duración de la vulcanización a 176°C. min.	<u>III-A</u>	<u>III-B</u>
	GR-I 18	100	100
	Negro humo EPC	60	60
	Acido esteárico	1	1
	Resina ST-137	12	12
	Hypalon S-2	-	5
15.	Resistencia a la tracción, Kg/cm ²		
	5	45	51,1
	10	54	128,1
	15	123,2	156,1
	30	179,2	152,6
	45	189,7	174,6
	60	196	179,2
	% de alargamiento a la ruptura		
	5	1100	1000
20.			
	10	580	680
	15	680	600
	30	630	490
	45	560	460
	60	510	440
	Módulo 300%, Kg/cm ²		
	5	7,3	15,4
	10	15	44,4
	15	37,8	71,4
	30	60,2	89,6
	45	87,5	99,4
25.			
	60	101,5	120,4
	Módulo 500 %, Kg/cm ²		
	5	11,9	28,3
	10	43	92,5
	15	78,5	136,5
	30	147	
	45	177,8	
	60	191,8	

30 SEP



244435

Dureza del durómetro, escala A	5	53	62
	10	46	65
	15	57	67
	30	61	72
	45	64	74
	60	65	74

Escurrimiento en caliente

5. a 171°C. % en aumento de la fatiga sufrida como resultado de un esfuerzo de 3,5 kg/cm² de una duración de:

6 horas	15	13.3	19
	30	43	12

24 horas	15	64	24
	30	60	29

10. 48 horas	15	-	38
	30	71	29

Del examen de los resultados indicados más arriba, resulta que la incorporación de 5 partes de politeno clorosulfonado a la mezcla que desea vulcanizar, acelera considerablemente la vulcanización. Los resultados del ensayo de escurrimiento en caliente revelan otra ventaja importante de la presente invención, a saber que la composición que contiene el politeno clorosulfonado no sufre la influencia de la aplicación ininterrumpida y prolongada de un esfuerzo a una temperatura elevada, es decir una deformación y un alargamiento tan considerable como en ausencia de politeno clorosulfonado. El ensayo de escurrimiento en caliente del producto es un factor importante para la determinación del valor de un producto vulcanizado que se destina a trabajar a altas temperaturas, como es el caso de las bolsas de vulcanización. El perfeccionamiento extraordinario aportado a la bolsa de vulcanización de butilo vulcanizado con ayuda de un

244435³⁰



- dimetilol-fenol, que es el resultado, de incorporar politeno clorosulfonado a dicho dimetilolfenol, resulta todavía más sorprendente si se considera que se obtiene la mejor con cantidades relativamente pequeñas de politeno clorosulfonado. Por ejemplo, tal como se especificó
5. en el ejemplo precedente, se logra una profunda mejora con solo 5 partes de politeno clorosulfonado. Una proporción tan pequeña como 1% de este compuesto introduce ya una mejora marcada, aunque en la práctica es preferible,
10. aplicar por lo menos 2 partes de dicho politeno clorosulfonado a la mezcla destinada a bolsas de vulcanización u otros objetos. Se puede aplicar mayores proporciones, aunque proporciones excesivas tendrían tendencia a hacer un poco friable el producto vulcanizado final. Para la
15. mayoría de los usos, la goma preferida estará constituida por dos a 10 partes de politeno clorosulfonado.

- Como en la forma de realización que se ilustra en la fig. 1, la bolsa de la fig. 3 posee una duración de servicio notablemente aumentada, cuando se la fabrica de acuerdo con la presente invención, a partir de las
20. mezclas descritas más arriba, de caucho butilo y politeno clorosulfonado, vulcanizadas mediante dimetilol-fenol. La presente invención es también aplicable, por medios similares, a la fabricación de bolsas de vulcanización destinadas al recauchutaje de envolturas, o de bolsas
25. segmentarias destinadas a preparaciones efectuadas por secciones.

- Los productos vulcanizados de la presente invención, pueden servir también ventajosamente para
30. fabricar otros objetos, tales como tubos flexibles, correas,

244435



cámaras de aire (especialmente para neumáticos pesados) y envolturas de neumáticos, en particular sus bandas de rodamiento y flancos así como otros objetos. La mayor resistencia que presentan los presentes productos vulcanizados a la oxidación y al envejecimiento, así como a los efectos de las altas temperaturas, tiene por consecuencia aumentar la longevidad y la duración de servicio de los objetos así fabricados.

5.

N O T A

10.

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

15.

lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "Perfeccionamientos en bolsas de vulcanización"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1.^a.- Perfeccionamientos en bolsas de vulcanización, caracterizados porque presenta interiormente una cavidad susceptible de ser inflada mediante un agente fluido de manera de obligar a una envoltura de neumático a que adopte la forma de un molde, caracterizándose además por estar hechas de una composición cauchutosa que contiene 1 a 10 partes por peso de elástomero de politeno clorosulfonado y 100 partes de caucho butilo.

25.

2.^a.- Perfeccionamientos en bolsas de vulcanización; tal y como queda sustancialmente descrito en la

244435



presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 SEP. 1958

UNITED STATES RUBBER COMPANY.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO

P. P.