

252135

P - 18.744.

- 5 OCT. 1958

G. 207

252135



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 STAHLGRUBER OTTO GRUBER & CO., entidad alemana, establecida en Rosenheimerstrasse 17, Munich, República Federal Alemana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE CUERPOS DE REPARACION EN SECO".

5 Como remiendo o percha en seco se califican a los cuerpos de caucho de varias capas de cualquier forma deseada, por ejemplo redonda, rectangular o en tiras para la reparación de los sitios dañados en objetos de goma u objetos engomados, por ejemplo las cubiertas y cámaras de automóviles, cintas transportadoras, zapatos de goma, canoas inflables, toldos, etc. Los remiendos y parches en seco han de estar preparados de manera que establezcan con el objeto a reparar una sólida unión vulcanizada a temperaturas relativamente bajas, p. ej. a temperatura ambiente, sin aplicar ninguna presión adicional especialment generada ni ningún calor adicional, siendo

10

252135



como confirma el nombre, una característica peculiar de los remiendos y parches en seco el hecho, que para la aplicación y unión por el procedimiento de vulcanización no haga falta emplear ningún medio adicional, independiente de los remiendos y parches, estimulador de la vulcanización, por ejemplo, ninguna de las llamadas disoluciones de goma o líquido vulcanizador. Según la terminología corriente, los remiendos se diferencian de los parches principalmente por el hecho de que los primeros tienen un llamado cuerpo básico de caucho vulcanizado, en tanto que los últimos contienen en este cuerpo básico inserciones adicionales de refuerzo, generalmente de cordoncillo. En lo que respecta a la aplicación, los remiendos se usan de ordinario para al reparación de objetos compuestos de caucho puro vulcanizado, por ejemplo, cámaras de aire de automóviles, mientras que los parches se emplean normalmente en las reparaciones en las que el objeto a reparar tiene inserciones de refuerzo, por ejemplo, cubiertas de ruedas de automóvil y cintas transportadoras.

Los remiendos y parches en seco se componen de un cuerpo básico de caucho vulcanizado, eventualmente con refuerzos interiores, y de una capa de unión sujeta a dicho cuerpo, la cual tiene la misión de establecer por vulcanización una unión entre el objeto a reparar y el remiendo, después de la aplicación sobre el sitio dañado o lugar de empalme.

El invento se refiere a la constitución de los remiendos o parches secos de varias capas, descritos anteriormente, y en particular a la composición de la capa de unión y a su aplicación al cuerpo básico.

Es conocida la práctica de incorporar en la capa de unión, que en esencia se compone de caucho sin vulcanizar, un elevado porcentaje de agentes acelerantes de la vulcanización con el fin de reducir lo más posible el tiempo de esta última. También se conoce, precisamente

- 5 OCT 1955
ESTADOS UNIDOS
6
OFFICIAL NOTE

252135

en los remiendos en seco, el dotar a la capa de unión de un fuerte poder adherente para que el remiendo aplicado quede adherido por pegado sobre el lugar dañado hasta el momento de la completa vulcanización.

5 La introducción de los denominados remiendos y parches en seco en la práctica tropezaba hasta ahora con dificultades que se presentaban principalmente en los casos en los que había que reparar recipientes de goma llenos de aire o gas y sometidos a una presión interna, que sufrían un calentamiento durante su régimen de servicio normal. En sí, el calentamiento del objeto a reparar, por ejemplo, el calentamiento que experimenta una cámara de aire o neumático durante la marcha, favorece la vulcanización, aunque este efecto no es ya tolerable cuando se produce el temido fenómeno conocido por "flotación".

15 Para conseguir una vulcanización útil, se consideraba hasta ahora como necesario incorporar en la capa de unión, a los ultra-acelerantes sólidos, también otros acelerantes fluidos. La mezcla del acelerante líquido sobre el rodillo mezclador durante la preparación de la mezcla de la capa de unión, dificultaba ya extraordinariamente el trabajo sobre el rodillo, puesto que la mezcla se pegaba demasiado sobre el mismo y no había forma ya de estirarla después en la calandria en forma de láminas delgadas que, unidas luego al cuerpo básico, constituyen la capa de unión.

25 Cuando se usa el remiendo, el pegado de la capa de unión demasiado blanda tiene muy poca estabilidad. A temperaturas críticas entre 40 y 60°, la capa de unión ya demasiado blanda del remiendo se reblandece tanto que éste último se puede correr sobre el objeto a reparar, por ejemplo una cámara de aire de automóvil, principalmente si sobre el remiendo se ejerce un empuje lateral. A este respecto
30 hay que hacer observar con las actuales velocidades, se llega siempre



252185

a esta temperatura crítica entre 40 y 50°C ya con una temperatura exterior de 18 a 20°C después de un prolongado periodo de marcha. Puesto que la "flotación" impide la perfecta unión vulcanizada entre el objeto reparado y el cuerpo básico del remiendo o parche, e incluso puede dar lugar a que se deslice todo el cuerpo de reparación del lugar averiado, hay que considerarlo por lo tanto como sumamente peligroso.

A esto hay que añadir que en la capa de unión se requiere, por una parte, una alta proporción de agentes acelerantes para provocar la vulcanización más rápida posible que es necesaria para unir sólidamente el remiendo al objeto reparado en el proceso de vulcanización en frío, y que, por otra parte, como se ha comprobado en la práctica, un alto porcentaje de agente acelerante puede conducir también fácilmente a la llamada "sobrevulcanización", es decir, que la capa de unión del remiendo envejece excesivamente antes de tiempo y, por lo mismo, reduce en forma muy considerable la unión del remiendo con el objeto reparado. Para ello hay que pensar que, por ejemplo, de la cámara de aire a reparar, se desprende relativamente muy poco azufre, y que para conseguir una vulcanización en un tiempo reducido aprovechable, hay que emplear una elevada proporción de combinaciones acelerantes de efecto íntimo. La cooperación de esta combinación de acelerantes con la reducida proporción del azufre de la cámara de aire vulcanizada y de la constante aportación de calor durante la marcha, da por resultado la sobrevulcanización, es decir, el sobre-envejecimiento de la capa de unión del remiendo, que vienen a equivaler a una regeneración en el estado inicial.

Es conocida la costumbre de dotar a la capa de unión del menor espesor posible para que la vulcanización de la misma tenga lugar en el menor tiempo posible y, por consiguiente, se forma entre el cuerpo básico y el cuerpo a reparar una capa límite blanda y



252135

elástica, que sea apropiada para secundar los movimientos del cuerpo reparado, por ejemplo los movimientos de golpeteo de un neumático durante la marcha del vehículo, A esto va unido otro inconveniente de que adolecen los conocidos remiendos en seco, por cuanto

5 que desde el punto de vista de fabricación resulta muy difícil unir la capa de enlace muy delgada, hecha a base de una mezcla muy adherente, directamente con el cuerpo principal de caucho vulcanizado. Pero aún cuando se consiga esta unión, existe de todo modos, principalmente en los remiendos y parches dotados de un borde saliente

10 por encima de la periferia del cuerpo básico, el peligro de que éste se suelte después de la aplicación sobre el lugar averiado.

Por razones técnicas de fabricación, es decir, para poder realizar en el menor tiempo posible la vulcanización durante su preparación en el proceso de prensado o de arrollamiento, el cuerpo

15 básico del remiendo o del parche se confecciona por lo común a base de una mezcla que contiene asimismo un elevado porcentaje de acelerantes, por ejemplo disulfuro de tetrametil-tiuram. La experiencia ha revelado que en la vulcanización de elaboración, el cuerpo básico no siempre consume completamente toda la proporción de acelerante, y que el resto de los acelerantes no consumidos tienen propensión a difundirse en dirección hacia la capa de unión compuesta

20 de caucho no vulcanizado. Este fenómeno conocido como "sobre migración" no es deseable porque altera la relación predeterminada de las proporciones de caucho no vulcanizado y adiciones en la capa de unión, y porque da lugar a su vulcanización inicial prematura

25 antes del empleo, o dicho con otras palabras, porque reduce la capacidad almacenaje de los remiendos y parches. Sin embargo, éstos han de tener una capacidad de almacenaje lo más prolongada posible, por lo menos de varios años, sin perjuicio de su poder

30 adherente y han de poder resistir la capacidad de vulcanizado de



252135

su capa de unión, debiendo existir la capacidad de almacenaje, incluso baja las más desfavorables condiciones, por ejemplo en los trópicos.

El invento elimina todos los inconvenientes apuntados
5 y se refiere a un cuerpo de reparación en seco de varias capas, prefabricado, en forma de un remiendo o parche para la reparación de objetos de goma por el procedimiento de vulcanización en frío, cuya capa de unión no vulcanizada, por una parte, es tan adherente que, mediante una sencilla aplicación garantiza el apoyo perfecto y pleno del cuerpo de reparación al comienzo de ésta, el cual, por otra parte no es demasiado blando con el fin de evitar los referidos inconvenientes de la "flotación" sobre el objeto reparado. Los remiendos y parches según el invento están, además, preparados de manera que esté descartado cualquier perjudicial "sobremigración" de restos
10 de acelerantes desde el cuerpo básico a la capa de unión lográndose, por consiguiente, una mejor capacidad de almacenaje. Por último, la capa de unión de los remiendos y parches está también lograda de modo que establezca ciertamente en el menor tiempo posible una vulcanización con el objeto de goma a reparar, por ejemplo una cámara de aire, pero que no se produzca ninguna "sobrevulcanización" ni sobre-envejecimiento, incluso en el caso de una aportación prolongada y casi permanente de calor de rodaje.

Para ello, la capa de unión se compone en principio de una mezcla fundamental consistente en caucho natural no vulcanizado y
25 caucho sintético no vulcanizado, por ejemplo de polimerizados mixtos a base de polibutileno, policlorobutileno, caucho butílico o similares, por lo que se produce el sorprendente efecto de que la plasticidad de la capa de unión se reduce hasta la necesaria medida deseada, y no aumenta en el caso de calentamiento. Este efecto hay que atribuirlo al hecho de que merced a la adición de caucho sintético, la masa
30

25 2135



adquiere tal consistencia que en el caso de un calentamiento no se reblandece ni se plastifica demasiado. La proporción del contenido de caucho sintético incorporado depende de la clase de la materia de adición, principalmente del punto hasta el que ella misma, debido a su contenido de ablandadores, influye sobre la plasticidad. Las adiciones pueden variar dentro de amplios límites, y representar desde menos del 1% hasta aproximadamente el 40% en peso, referido al caucho natural.

Se ha revelado como particularmente conveniente el empleo de caucho sintético cristalizante ya que el mismo, durante el calentamiento, pierde su estructura y, por lo mismo, es particularmente apropiado para penetrar profundamente en los poros de la superficie averiada previamente raspada, y después del enfriamiento la delgada película de caucho se afianza fijamente en los poros merced a la nueva reorristalización que se produce.

Además, según el invento, la capa de unión contiene como acelerante de la vulcanización una combinación de ultra-acelerantes y de acelerantes básicos, los cuales se introducen en forma de una sal doble seca, y debido a la sustancia seca, no reblandecen la mezcla de la capa de unión. Por la forma sólida de la sal doble se intensifica considerablemente la acción de los acelerantes. Sabido es que los acelerantes básicos son de por sí de efecto débil. Mediante la combinación con ultra-acelerantes en unión de una sal doble, resulta un efecto mucho más intenso del que tendrían los ultra-acelerantes por sí solos o la combinación con un acelerante básico líquido y del que se puede esperar de la suma de ambos efectos. Con el contacto de la combinación acelerante muy activa, es decir de la sal doble en la combinación con el azufre libre existente en la superficie averiada raspada del objeto a reparar, bastan ya pequeñas cantidades para provocar una vulcanización en un corto tiempo útil.



25 2135

Un resultado particular han dado las sales dobles compuestas de ditiocarbamatos y álcali orgánico, por ejemplo una sal doble de etilfenilditiocarbamato de oino y ciclohexiletilamina. La sal doble utilizada como acelerante puede emplearse sola, o en combinación con otros acelerantes ya conocidos.

Para reducir más todavía la posibilidad de la temida "flotación", y sobre todo para poder determinar el grado deseado de la vulcanización de la capa de unión y poder evitar con seguridad una sobrevulcanización, el invento sugiere además la incorporación de sustancias especiales en la capa de unión, a las cuales llamaremos "sustancias de limitación".

Como una sustancia apropiada de limitación señala el invento los productos de condensación de fenol-formaldehido, en particular de combinaciones hidroxilicas aromáticas, tales como fenol, cresoles, difenilolpropano de las clases resol o resitol. La incorporación de la sustancia antes descrita en la capa de unión aporta el sorprendente efecto de evitar el sobre-envejecimiento de dicha capa por sobrevulcanización y la disminución de la unión del remiendeo con el objeto de goma a reparar, por ejemplo una cámara de aire de automóvil. Además es asimismo sorprendente el que con seguridad no se produzca ningún reblandecimiento de la capa de unión, sobre todo dentro de las temperaturas críticas entre 40 y 60, antes de que esté hecha la vulcanización inicial del remiendeo para la reparación. De este modo se evita con toda seguridad un reblandecimiento excesivo de la capa de unión y el deslizamiento del remiendeo.

En una forma de ejecución preferente del invento, la resina de condensación incorporada es, por ejemplo, una resina fenólica o resina de cresol modificada con terpeno. Como sustancia plastificante para la resina de condensación se emplea, en caso de utilizar terpeno, una con por lo menos diez átomos de carbono.

25 2135



Ha resultado ser particularmente conveniente una adición de resina de condensación de 2 a 10% en peso, referido al caucho.

Según han revelado los ensayos, a pesar del efecto antes apuntado, no se reduce el efecto vulcanizador de los acelerantes.

5 Además de las sustancias de limitación se pueden incluir, según el invento, también sustancias de carga de ácido silícico en la capa de unión, las cuales son también apropiadas para el uso juntamente con los llamados activadores, por ejemplo óxido de cinc. Se ha acreditado especialmente una adición a la capa de unión de
10 0,5 hasta 4,0% de sustancias de carga de ácido silícico reforzantes a base de ácido silícico precipitado con una ligera proporción de silicato de calcio. Aquí se ha obtenido también el sorprendente e inesperado efecto de que, incluso con una adición de óxido de
15 cinc, que de por sí actúa como plastificante, y con una elevada proporción de acelerante, se produce una cierta consolidación de la capa de unión y una limitación de la vulcanización en el instante correcto, sin que queden desfavorablemente afectadas las propiedades vulcanizadoras de los acelerantes.

20 Estas capas de unión pueden también, sin ningún reparo, ser expuestas a los rayos de sol.

25 Las determinadas adiciones de mezcla, calificadas de sustancias de limitación no deben compararse con las conocidas denominadas sustancias de carga normales, las cuales permiten alcanzar, desde luego, un aumento de resistencia de los cuerpos terminados de vulcanizar, pero no ofrecen las propiedades antes mencionadas.

30 Para descartar el inconveniente antes descrito de que la capa adherente, la cual puede sobresalir del cuerpo principal de caucho vulcanizado, se desprenda del mismo, se ha previsto según otra característica del invento, el intercalar entre la capa de unión y el cuerpo básico una capa de consolidación. Esta se compone

25 2135

- 5



esencialmente asimismo de caucho no vulcanizado, pero de una mezcla relativamente seca formadora de hilos cortos, y cuando el objeto reparado experimenta una dilatación, proporciona una compensación de tensiones que impide el desprendimiento del cuerpo principal.

5 Esta capa de consolidación, toda vez que se compone de caucho no vulcanizado, es en sí asimismo una capa de unión, aunque por las razones descritas a continuación, se la puede comenzar a vulcanizar con facilidad.

10 Además de la misión de impedir que la capa de unión se desprenda del cuerpo básico, la capa de consolidación tiene también la misión ulterior de impedir que durante la confección del remiendo o del parche, el cuerpo básico se vulcanice juntamente con una parte de la capa muy delgada de unión que forma hilos largos, Puesto que la capa de unión es extraordinariamente delgada, esto significaría
15 en la práctica que con el empleo del remiendo prefabricado no se dispone ya, al menos parcialmente, de ninguna capa de unión. La solicitante ha descubierto que con una adición de 0,3 a 1,5% de disulfuro de tetrametiltiuram a la capa de consolidación, lo que en la elaboración del remiendo da lugar a una vulcanización inicial,
20 pero no a una vulcanización a fondo, del mismo, se impide una sobremigración de los restos de acelerantes desde el cuerpo básico a la capa de unión, por lo que ésta es susceptible de almacenaje durante un tiempo prácticamente ilimitado.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, con fecha 13 de Julio de 1.959, bajo el Número St 15.347 IVa/221, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



25 2135

- N O T A -

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

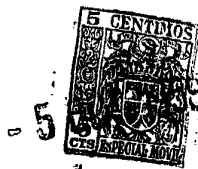
5 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de cuerpos de reparación en seco de varias capas, susceptibles de vulcanizado en frío, en forma de un remiendo o parohe, con un cuerpo básico de caucho vulcanizado y una capa de unión para la reparación de objetos de goma, caracterizadas porque la masa fundamental de la capa
10 de unión se compone de una mezcla de caucho natural no vulcanizado susceptible de vulcanización, y de caucho sintético no vulcanizado, susceptible de vulcanización, a la que se le han agregado, como acelerantes, una sal doble compuesta de ditiocarbamatos y álcali orgánico, y como sustancia limitadora, productos de condensación de
15 fenol-formaldehído.

 2.- Mejoras según reivindicación 1, caracterizadas porque el caucho sintético no vulcanizado de la capa de unión se compone de polimerizados mixtos cristalizantes a base de polibutileno, polimetilbutileno, policlorobutileno, caucho butílico, y es empleado
20 en una proporción de 0,5 a 40%, referido al caucho natural.

 3.- Mejoras según reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque el acelerante de la capa de unión es una sal doble de etilfenilditiocarbamato de cinc y de ciclohexiletilamina, y se le incorpora en una concentración de 15-50%, referido al caucho natural.

25 4.- Mejoras según reivindicaciones 1-3, caracterizadas porque la sustancia de limitación se compone de productos de condensación de fenol-formaldehído, en particular de combinaciones

25 2135



hidroxílicas aromáticas, tales como fenol, cresoles y difenilpropa-
no de las clases del resol o resitol, en una apostación de 2 - 10%,
referido al caucho.

5 5.- Mejoras según reivindicaciones 1-4, caracterizadas por-
que la resina de condensación incorporada es una resina de fenol o
resina de cresol modificada.

6.- Mejoras según reivindicaciones 1-5, caracterizadas por-
que la resina de condensación es modificada con terpeno.

10 7.- Mejoras según reivindicaciones 1-6, caracterizadas por-
que como agente plastificante se emplea un terpeno con diez átomos
de carbono por lo menos.

8.- Mejoras según reivindicaciones 1-7, caracterizadas por
la adición de sustancias de carga reforzantes de ácido silicio, even-
tualmente junto con 2-5% de óxido de cinc.

15 9.- Mejoras según reivindicaciones 1-8, caracterizadas
por una adición de 0,5-4% de sustancias de carga reforzantes de áci-
do silícico a base de ácido silícico precipitado, con una pequeña pro-
porción de silicato cálcico.

20 10.- Mejoras según reivindicaciones 1, caracterizadas por-
que entre la capa de unión y el cuerpo básico se intercala otra capa,
la cual se compone de caucho no vulcanizado con una adición de disul-
furo de tetrametiltiuram en una concentración de 0,2 a 2%, referido
al caucho.

25 11.- Mejoras introducidas en la fabricación de cuerpos de
reparación en seco.

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



252135

La presente Memoria consta de treces hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 OCT. 1959

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Pqdes.