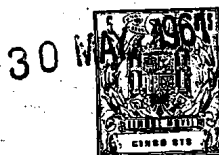


267799



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

por "UN METODO PARA VULCANIZAR UN COPOLIMERO OLEFINICO AMORFO SATURADO", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) Largo Guido Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de mezclas covulcanizables y artículos vulcanizados constituidos por capas sucesivas de caucho natural, de copolímero olefínico modificado y de copolímero no modificado, y en particular de capas de caucho natural, de un copolímero de etileno y propileno y/o buteno provisto de grupos clorosulfónicos que puede estar mezclado con el caucho u otras resinas, y de dicho copolímero en forma no modificada.

En el campo de los cauchos sintéticos, la compatibilidad con el caucho natural se considera una propiedad valiosa.

267799

30 MAR



- Esta compatibilidad con frecuencia se estima únicamente en términos de la posibilidad de covulcanización. Los copolímeros olefínicos de etileno con propileno y/o buteno, a causa de su naturaleza parafínica, pueden covulcanizarse con el caucho natural con ayuda de peróxidos orgánicos como agentes de vulcanización. Los dos polímeros pueden mezclarse en una mezcladora de cilindros y el producto final se presenta homogéneo. Sin embargo, si los dos cauchos únicamente establecen contacto y luego son sometidos a vulcanización por calentamiento en una prensa, se observa que las dos capas pueden separarse con facilidad. Existe, por lo tanto, una diferencia entre la compatibilidad con los agentes vulcanizantes y la compatibilidad física dependiente de la facilidad con que las diferentes moléculas pueden difundirse entre sí; es decir, que la compatibilidad de un agente vulcanizante con ambos tipos de polímero no implica la compatibilidad física de un polímero con el otro.

- Si se atiende a la energía libre de mezcla (según se define, por ejemplo, en "Principios de Química de los Polímeros", P. Flory, 1953, página 507), puede verse que en el campo de las sustancias macromoleculares la difusión recíproca de moléculas diferentes resulta poco favorecida termodinámicamente, a causa de la baja contribución de entropía que resulta del número relativamente pequeño de moléculas implicadas.

- Los copolímeros de etileno con propileno y/o buteno, según se ha comprobado, son completamente incompatibles con el caucho natural por la diferencia de sus estructuras químicas y por la limitada difusión recíproca de sus moléculas. Los copolímeros olefínicos están completamente saturados, mien-



267773

tras que el caucho natural es muy insaturado. Para varias aplicaciones industriales resultaría extremadamente útil disponer de mezclas covulcanizables que condujeran a artículos vulcanizados constituidos por capas de caucho natural y de copolímeros olefínico íntimamente unidas entre sí, formando productos que combinaran las buenas propiedades del caucho natural con las valiosas características de un elastómero saturado.

5.

10.

El invento proporciona mezclas covulcanizables y, en consecuencia, artículos vulcanizados de caucho natural y un copolímero olefínico en los que ambos tipos de caucho están firmemente asociados entre sí. En efecto, se ha comprobado que si se introducen en el copolímero grupos clorosulfónicos, el copolímero clorosulfonado se vuelve físicamente compatible con el caucho natural. Si dos capas, constituidas por caucho natural y por un copolímero clorosulfonado, respectivamente, se calientan en una prensa, se observa de modo sorprendente la fusión de las dos capas. Esta fusión conduce a una difusión molecular considerable y a la formación, en presencia de agente vulcanizantes, de puentes mixtos entre los dos elastómeros.

15.

20.

Este invento proporciona un método para vulcanizar un copolímero olefínico sobre un soporte empleando como adhesivo un copolímero olefínico clorosulfonado.

25.

El copolímero clorosulfonado aparece físicamente compatible con el copolímero tal cual es. Esto hace posible obtener la adhesión deseada del copolímero al caucho natural mediante la interposición de una capa de copolímero clorosulfonado. Se ha descubierto que la capa de copolímero modificado puede substituirse por un adhesivo preparado disolviendo

30.



26779

do el copolímero clorosulfonado en un disolvente hidrocarburo de la serie alifática, tal como el heptano, o de la serie aromática, tal como el tolueno, o en un hidrocarburo clorado tal como el tetracloruro de carbono.

5. Una ventaja de este invento es que se evita la interferencia de los agentes de vulcanización convencionales para los cauchos diolefínicos (azufre y similares) y de los aceleradores convencionales (difetilguanidina y similares) en la acción de los agentes vulcanizantes para el copolímero (peróxidos). El empleo de la capa subyacente y adhesiva de copolímero clorosulfonado permite asociar el copolímero con cualquier producto comercial basado en el caucho natural bruto.

15. Se ha descubierto que puede emplearse con ventaja una capa intermedia para la covulcanización, o bien un adhesivo, que comprendan una mezcla de copolímero provisto de grupos clorosulfónicos con caucho natural y/o con resinas sintéticas capaces de aumentar la adhesividad en frío, tales como las resinas de fenol/formaldehído y las resinas a base de colofonia ("staybelite" o similares). Dichos adhesivos imparten al copolímero clorosulfonado la adhesividad requerida para el moldeo en frío de los artículos.

20. Los copolímeros de etileno con propileno y/o buteno y los métodos para vulcanizarlos están descritos en las memorias de las patentes británicas 856 736 y 856 737, respectivamente. Contienen de 10 a 80% de etileno por mol y poseen un peso molecular entre 50,000 y más de 600,000. Pueden vulcanizarse con diversos agentes vulcanizantes, pero según el invento la vulcanización se lleva a cabo de preferencia con peróxidos y azufre, en cantidades de 0,3 a 1,5, y de preferen-

30.



267799

cia de 1 átomo-gramo de azufre por 1 mol de peróxido. El copolímero clorosulfonado contiene hasta el 39%, y de preferencia hasta el 25%, de cloro y hasta el 5% y de preferencia el 3%, de azufre.

5. El invento se demuestra a base de los Ejemplos que siguen:

E J E M P L O 1.

10. En la Tabla 1 figura la composición de ciertas mezclas en conformidad con este invento. En la Tabla 2 consta la composición de los adhesivos a base de copolímeros clorosulfonado, y en la Tabla 3, los resultados de las pruebas de desprendimiento efectuadas según la norma ASTM D 413-39. Las probetas que contenían la capa adhesiva se vulcanizaron en una prensa a 165° durante 40 minutos.

15. El copolímero clorosulfonado que se empleó tenía un contenido de cloro del 10% aproximadamente y un contenido de azufre de 1 a 1,5%.

TABLA 1

Ingredientes	composición de la mezcla			
	a	b	c	d
20. Copolímero de etileno/pro- pileno o etileno/buteno	100	100	-	-
Caucho natural	-	-	100	100
25. Negro de carbón HAF (horno de gran abrasión)	50	-	50	-
Negro de carbón EPC (canal de proceso suave)	-	50	-	-
ZnO	-	-	5	5
Durosil (sílice)	-	-	-	50
30. TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-
MgO	-	2	-	-



267799

5.	Santocure (ciclohexil-sulfamida)	-	-	1,2	1,2
	Difenilguanidina	-	1	0,5	0,5
	Azufre	0,3	0,3	2,5	2,5
	Peróxido de cumilo-butilo terciario	2	2	-	-

TABLA 2.

	Ingredientes	Composición del adhesivo			
		CS <sub>1</sub>	CS <sub>2</sub>	CS <sub>3</sub>	CS <sub>4</sub>
	Copolímero clorosulfonado	100	100	100	100
10.	Caucho natural	20	-	-	-
	TiO <sub>2</sub>	20	20	-	20
	Negro de carbón SAF (horno de superabrasión)	-	-	50	-
	MgO	2	2	2	20
15.	Difenilguanidina	1	1	1	-
	Peróxido de cumilo-butilo terciario	3	3	3	-
	Azufre	2,8	2,8	2,8	-
20.	Staybelite (resina de colofonia)	-	-	-	5
	Acido ftálico	-	-	-	2
	Tiuramo M (bisulfuro de tetrametiltiuramo)	-	-	-	1
	Tetramo A	-	-	-	1
25.	Durosil	50	50	-	50



TABLA 3

Valores de desprendimiento

Adhesivos	Copolímero (a)		Copolímero (b)		Copolímero (c)		Copolímero (d)		Capa de caucho Michelin			
	GN		GN		GN		GN		Copolímero (a)		Copolímero (b)	
	kg/cm	ib/in	kg/cm	ib/in	kg/cm	ib/in	kg/cm	ib/in	kg/cm	ib/in	kg/cm	
OS <sub>1</sub>	13	72,8	17	95,2	16	89,6	12x	67,2	12x	67,2	28,0	
OS <sub>2</sub>	13	72,8	-	-	-	-	-	-	-	-	16,8	
OS <sub>3</sub>	13	72,8	xx	-	-	-	-	-	-	-	5	
OS <sub>4</sub>	8	44,8	12	67,2	10	56,0	-	-	-	-	5	
solución de caucho natural más peróxido y azufre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	no se adhiere
sin ningún adhesivo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,8

Símbolos: x el caucho se desprende de la capa  
 xx la probeta se rompe fuera de la superficie de adhesión  
 xxx GN = caucho natural



267799

EJEMPLO 2.

5. Una corriente de cloro y bióxido de azufre se pasa por una solución de copolímero de etileno/propileno en tetracloruro de carbono bajo radiación actínica. El copolímero está constituido aproximadamente por 50:50 moles por ciento de etileno/propileno y tiene un peso molecular de 150,000. Una vez terminada la reacción, se aísla un producto que contiene alrededor del 15% de cloro y alrededor de 1,5% de azufre. Con los copolímeros clorosulfonados se preparan en una mezcladora de cilindros algunas mezclas, tal como consta en la Tabla 4. Las mezclas así obtenidas se disuelven en heptano y los adhesivos obtenidos están indicados por CS.

10.

TABLA 4.

	Ingredientes	Composición de los adhesivos			
		CS <sub>1</sub>	CS <sub>2</sub>	CS <sub>3</sub>	CS <sub>4</sub>
15.	Copolímero clorosulfonado (etileno/propileno, etileno/buteno)	100	100	100	100
	Caucho natural	20	-	-	-
20.	Durosil	50	50	-	50
	TiO <sub>2</sub>	20	20	-	20
	Negro de carbón SAF	-	-	50	-
	MgO	2	2	2	20
	Difenilguanidina	1	1	1	-
25.	Peróxido de cumilo-butilo terciario	3	3	3	-
	Azufre	2,8	2,8	2,8	-
	Staybelite (resina de colofonia)	-	-	-	5
30.	Acido ftálico	-	-	-	2
	Tiuramo M	-	-	-	1
	Tetrona A (tetrasulfuro de dipenta-metilen-tiuramo)	-	-	-	1

- 7 - 267793<sup>30</sup>



El contenido de copolímero y de caucho natural en las mezclas está indicado en la Tabla 5.

TABLA 5.

Ingredientes	Composición de las mezclas					
	a	b	c	d	e	f
5. Copolímero de etileno/propileno	100	100	-	-	-	-
Copolímero de etileno/buteno	-	-	-	-	100	100
Caucho natural	-	-	100	100	-	-
10. Negro de carbón HAF	50	-	50	-	50	-
Negro de carbón IPC (canal de proceso intermedio)	-	50	-	-	-	50
ZnO	-	-	5	5	-	-
15. Durosil (sílice)	-	-	-	50	-	-
MgO	-	2	-	-	-	2
Santocure (ciclohexil-sulfamida)	-	-	1,2	1,2	-	-
Difenilguanidina	-	1	0,5	0,5	-	1
20. Azufre	0,3	0,3	2,5	2,5	0,3	0,3
Peróxido de cumilo-butilo terciario	2	2	-	-	2	2

El adhesivo se esparce en forma de capa muy fina sobre las superficies de contacto del copolímero y del caucho natural y la vulcanización se efectúa en una prensa a 160°C durante 40 minutos.

De las láminas así obtenidas se preparan algunas probetas; éstas se someten luego a pruebas de desprendimiento

267799

30



según la norma ASTM D 413-39. En la Tabla 6 figuran los resultados obtenidos, expresados en kg/cm y libras/pulgada.

TABLA 6.

Adhesivos	Valores de desprendimiento - mezclas asociadas					
	a - c		b - c		b - d	
	kg/cm	libras/pulgada	kg/cm	libras/pulgada	kg/cm	libras/pulgada
CS <sub>1</sub>	13	72,8	17	95,2	16	89,6
CS <sub>2</sub>	13	72,8	-	-	-	-
CS <sub>3</sub>	13	72,8	x	-	-	-
CS <sub>4</sub>	8	44,8	12	67,2	10	56,0

Símbolos: x la probeta se rompe fuera de la superficie de adhesión.

EJEMPLO 3.

Se emplea el adhesivo CS<sub>1</sub> de la Tabla 4 para unir mezclas de copolímero (véase la Tabla 5) y de tela revestida de caucho comercial. En las pruebas de tracción, no puede terminarse el valor de desprendimiento entre el copolímero y el caucho natural porque durante la tensión la unión más débil, o sea la del caucho natural a la tela, cede. Los resultados de estas pruebas figuran en la Tabla 7, donde se les compara con los de una prueba efectuada con un adhesivo a base de caucho natural y con los de una prueba en que la superficie del copolímero establece directamente contacto con la superficie del caucho natural.

El adhesivo a base de caucho natural se preparó disolviendo en heptano una mezcla de caucho natural de la com-



2677

posición siguiente:

- caucho natural 100
- negro de carbon HAF 50
- peróxido de cumilo-butilo terciario 2
- azufre 0,3

TABLA 7.

Adhesión a la tela revestida con caucho comercial

Adhesivo	Mezcla de copolímero empleada							
	a		b		c		d	
	kg/cm	lb/pul-gada	kg/cm	lb/pul-gada	kg/cm	lb/pul-gada	kg/cm	lb/pul-gada
10. CS <sub>1</sub>	12 <sup>x</sup>	67,2 <sup>x</sup>	12 <sup>x</sup>	67,2 <sup>x</sup>	12 <sup>x</sup>	67,2 <sup>x</sup>	12 <sup>x</sup>	67,2 <sup>x</sup>
15. Adhesivo de caucho natural	3	16,8	5	28,0	2	11,2	4	22,4
Sin adhesivo	no se adhiere	-	3	16,8	2	11,2	4	22,4

SIMBOLOS: x el caucho natural se desprende de la tela.

EJEMPLO 4.

Se preparó un neumático de scooter (tamaño 4,00-8) a base de capas revestidas con caucho natural comercial y de bandas constituidas por la mezcla siguiente, a base de un copolímero no modificado de etileno/propileno:

- 25. copolímero 100
- negro de carbón HAF 50
- azufre 0,3
- peróxido de cumilo-butilo terciario 2

26778

30



Se cortaron las capas en ángulo de 60° y se colocaron por sus bordes sobre un tambor.

5. Luego se esparció adhesivo CS<sub>1</sub> sobre la base mayor de la banda extruída en forma trapezoidal y se aplicó encima una capa muy delgada (alrededor de 0,8 mm) de caucho natural, obtenida de la mezcla d de la Tabla 5.

10. La banda se colocó luego sobre las capas revestidas de caucho que estaban sostenidas por el tambor. El moldeo se llevó a cabo con la técnica empleada en la instalación del tipo "bag-o-matic", a 1-2 atmósferas aproximadamente y con vapor de agua. Luego se prosiguió la vulcanización durante 1 hora con vapor a 7 atmósferas dentro de la cámara y de 8 atmósferas fuera del molde. El neumático así preparado se sometió a prueba de 2000 kilómetros en una "rueda de ruta"

15. de superficie estriada que tenía un diámetro de 35 cm., con una carga axial de 160 kg y a una velocidad de 80 km/h. Durante la prueba, el neumático alcanzó una temperatura de 60°C aproximadamente en la superficie externa. Se efectuaron también pruebas más severas con cargas axiales mayores. Con una

20. carga de 250 kg se observó que las capas se rompían al cabo de pocas horas en relación con la zona de incurvación, pero no se observaba ninguna separación de la banda y las capas. Un neumático preparado de la misma manera, pero hecho enteramente de caucho natural, se conduce de modo completamente semejante en las pruebas con la rueda de ruta.

E J E M P L O 5.

30. Un neumático de coche de 5,20-14, ya usado, se raspó y recauchutó con una banda hecha de copolímero no modificado (mezcla como en el Ejemplo 4). Entre la banda y la carcasa se interpuso una capa subyacente de caucho natural (mezcla d,



30

267799

5. Tabla 5). El empleo de esta capa subyacente hace más fácil la aplicación de la banda a la carcasa. Se empleó adhesivo CS<sub>1</sub> (Tabla 4) para pegamento entre la capa subyacente de caucho natural y la banda de copolímero, mientras que para facilitar la unión de la capa subyacente a la carcasa, hecha de caucho natural ya vulcanizado, se empleó un adhesivo preparado disolviendo la mezcla d de la Tabla 5 en heptano.

10. La vulcanización se efectuó durante 1 1/2 hora bajo 8 atmósferas de vapor, con una presión de moldeo, obtenida con presión de agua, de 20 atmósferas aproximadamente. Ensayado en una "rueda de ruta" estriada de 88 cm de diámetro, para 2000 km a la velocidad de 60 km/h, con una carga axial de 500 kg, el neumático no presentó desprendimiento alguno.

15. Se destruyó luego el neumático y se comprobó, en relación con la zona de adhesión, un valor de desprendimiento de 18 kg/cm.

#### E J E M P L O 6.

20. Se preparó una cinta transportadora, de una anchura de 80 cm y un espesor de 0,9 cm, con telas revestidas de caucho comercial. Tres de estas telas se reunieron y luego se interpusieron entre dos hojas de copolímero que tenían un espesor de 3 y 2 mm respectivamente. Se esparció adhesivo CS<sub>1</sub> (véase Tabla 4) sobre las superficies de contacto del caucho natural y el copolímero.

25. Después de vulcanizar en una prensa, se cortaron de la cinta algunas probetas para emplearlas en ensayos de desprendimiento.

30. El valor de adhesión entre el caucho natural y el copolímero fue mayor que el valor de adhesión entre el caucho natural y la tela, y por consiguiente no pudo determinarse.

267799

30



Como copolímero se empleó la mezcla siguiente:

copolímero	100
negro de carbón ISAF	60
azufre	0,3
peróxido de cumilo-dibuti lo terciario	2

5.

EJEMPLO 7.

Por una solución de copolímero de etileno/buteno en  $CCl_4$ , bajo radiación actínica, se pasó una corriente de cloro y bióxido de azufre. El copolímero tenía las características siguientes: contenido de etileno, 50 moles %; peso molecular, 130,000. Al final de la reacción (o sea al cabo de 1 hora aproximadamente), el copolímero tenía un contenido de cloro de 12% y un contenido de azufre de 1,8%. Con este copolímero clorosulfonado se prepararon las mezclas que figuran en la Tabla 4. Las diversas mezclas así obtenidas se disolvieron en heptano y los adhesivos obtenidos están indicados por CS en la Tabla 4.

10.

15.

La Tabla 5 da en las columnas c, d, e y f las diversas mezclas empleadas. El adhesivo se empleó tal como se ha descrito en el Ejemplo 2. La vulcanización y las pruebas de desprendimiento se efectuaron como en el Ejemplo 2. Los resultados, expresados en kg/cm y libras/pulgada, figuran en la Tabla 8.

20.

267799

30



TABLA 8.

Adhesivos	Mezclas asociadas					
	c - c		f - c		f - d	
	kg/cm	libras/ pulgada	kg/cm	libras/ pulgada	kg/cm	libras/ pulgada
CS <sub>1</sub>	14	78,4	16	89,6	16	89,6
CS <sub>2</sub>	14	4	-	-	-	-
CS <sub>3</sub>	14	4	-	-	-	-
CS <sub>4</sub>	10	56,0	13	72,8	10	56,0

5.

10.

Con los adhesivos de este Ejemplo pueden llevarse a cabo las mismas aplicaciones que se han descrito en los Ejemplos 3 a 6; se obtienen resultados semejantes a los obtenidos con los adhesivos de copolímero clorosulfonado de etileno/propileno.

15.

#### EJEMPLO 8.

##### Adhesión de copolímero de etileno/propileno a metales

20.

Se efectuaron pruebas según la norma ASTM D 429-56 T empleando planchas de acero al carbono. Sobre el metal se esparció una capa de resina de resorcinol/formaldehído; sobre la mezcla a no se esparció adhesivo o se esparció el adhesivo CS<sub>1</sub>; la prueba y los resultados figuran en la Tabla 9. Es evidente que el empleo del adhesivo mejora considerablemente la resistencia al desprendimiento. Análogos resultados se obtuvieron empleando los adhesivos CS<sub>2</sub>, CS<sub>3</sub> y CS<sub>4</sub>.

257799

30 M



TABLA 9.

Combinación	Resistencia al desprendimiento en kg/cm <sup>2</sup>
5. Metal - Resina de resorcínol/formaldehído - Mezcla <u>a</u>	20-25-23-30-26
10. Metal - Resina de resorcínol/formaldehído - CS <sub>1</sub> - Mezcla <u>a</u>	46-47-36-52-45

E J E M P L O 9.

Adhesión de copolímero etileno/propileno a las telas.

15. Una tela de rayón del tipo "Cord" tratada según un método conocido con una resina de resorcínol/formaldehído en un latex de caucho natural se inmergió en una solución heptánica de polímero sulfoclorado (mezcla CS<sub>2</sub> y CS<sub>4</sub>). Se exprimó convenientemente la tela y luego se la secó en una corriente de aire caliente. Se tomaron luego algunos hilos del cordón y se emplearon para efectuar algunas pruebas de adhesión a copolímeros de etileno/propileno (mezcla a) según el método de la "Prueba H". (Rubber Chem. and Technology - Vol. XX, Nº 1, 1947, página 268).

20. En la Tabla 10 figuran las condiciones de la prueba y los valores de adhesión entre la tela "Cord" y la mezcla de copolímero.

25. Los resultados muestran la mejora obtenida tratando previamente la tela con una solución de polímero sulfoclorado.

267799 30



TABLA 10.

5.

<u>Condiciones de la prueba</u>		
diámetro del hilo		0,47 mm
longitud de trabajo del hilo		9 mm
superficie de adhesión del hilo		0,133 cm <sup>2</sup>
velocidad a la tracción		300 mm/minuto
<u>Resultados:</u>		
Resistencia al desprendimiento kg/cm <sup>2</sup>	Valor promedio	Observaciones
10. 52,5 - 71,5 - 36,0 49,0 - 67,5 - 46,5 64,0 - 50,0 - 41,0 41,0	51,9	Tela tratada con una solución de polímero sulfo-clorado (CS <sub>1</sub> )
15. 47,3 - 57,1 - 45,1 45,1 - 53,9 - 52,6	50,19	Tela tratada con una solución de polímero sulfo-clorado (CS <sub>4</sub> )
30 - 28,6 - 22,6 24,8 - 28,1 - 27,8 26,3	26,7	Tela no tratada con solución de polímero sulfo-clorado

EJEMPLO 10.

20.

En el ejemplo que sigue se señala otra ventaja característica del empleo del copolímero clorosulfonado en el recauchutaje de neumáticos grandes o en el recauchutaje integral de neumáticos normales; en estos casos se combinan una tira central, dos piezas tensadas con sección triangular y dos láminas u hojas calandradas, pero durante la operación de moldeo el substrato de caucho natural, que es más plástico, penetra por deslizamiento entre las piezas de cobertura cons-

25.

267799



tituidas por copolímero y crea zonas débiles de ataque precisamente allí donde son elevados los esfuerzos externos. Este inconveniente puede verse procediendo de la manera siguiente:

Después del raspado, se recauchuta un neumático de

5. 12,00-20 con un recubrimiento obtenido esparciendo la mezcla (1) siguiente:

- copolímero de etileno/propileno 100 partes
- negro de carbón HAF 50 "
- peróxido de cumilo 2,5 "
- 10. - azufre 0,3 "

(1) Copolímero que contenía etileno/propileno en la proporción de 1:1, con un peso molecular de 100,000 aproximadamente y una plasticidad Mooney (1+4 a 100°C) de 50.

Un lado del recubrimiento se esparce con un adhesivo

15. obtenido dispersando en heptano la mezcla (2) siguiente:

- copolímero sulfoclorado de etileno/propileno (contenido de azufre, 1%; contenido de cloro, 10%) 100 partes
- caucho natural 20 "
- 20. - Durosil (ácido silícico) 50 "
- TiO<sub>2</sub> 20 "
- MgO 2 "
- DPG (difetilguanidina) 1,0 "
- Azufre 2,8 "
- 25. - Peróxido de cumilo-butilo terciario 3,0 "

Luego se preparó una mezcla (3) de caucho natural que tenía la composición siguiente:

- caucho natural 100 partes
- antioxidante 2246 1 "
- 30. - Durosil (sílice blanca) 50 "
- ZnO 5 "

30



- DPG (difetilguanidina) 0,5 partes
- Santocure 1,2 "
- Azufre 2,5 "

5. Esta mezcla blanca (3) se estira en forma de una hoja de 0,8 + 1 mm de espesor y se aplica sobre el lado de la banda en que se ha esparcido previamente el adhesivo (2) antes mencionado de copolímero clorosulfonado.

10. La banda provista con este substrato de caucho natural blanco (3) se enrolla sobre la carcasa, embadurnada con un adhesivo comercial del tipo empleado normalmente por los recauchutadores.

El tamaño de la banda es de 230 x 16 mm y por lo tanto únicamente se recauchuta la zona central de la carcasa.

15. De la mezcla (1) de copolímero se preparan luego dos piezas tensadas de sección triangular y se las provee de un substrato según la técnica antes mencionada. A continuación se las aplica a la carcasa para conectar el substrato central con las paredes laterales del neumático.

20. Seguidamente se mantiene el neumático a 170°C durante 2 horas. Terminada la vulcanización, se retira del molde el neumático y se observan las infiltraciones hacia el lado externo del substrato, en las zonas de contacto de las piezas tensadas triangulares usadas para el recauchutaje.

25. A continuación se emplea el neumático en pruebas de abrasión en carretera. Al cabo de pocos kilómetros de marcha, se observa un desprendimiento en relación con las infiltraciones antes mencionadas.

30. Procediendo ahora según la técnica especial siguiente, se elimina el inconveniente anterior y se obtienen neumáticos bien recauchutados.



267799

30

Para recauchutar un neumático de 12,00-20 se inserta una hoja de una mezcla negra, de la misma composición que la banda o recubrimiento de mezcla 1, entre el mencionado recubrimiento y el substrato blanco de mezcla (3) de caucho natural.

5.

El substrato, constituido así por una hoja de caucho natural blanco (3) y una hoja de copolímero negro (1) unidas entre sí por una capa de mezcla (2) de adhesivo clorosulfonado, se aplica directamente a la carcasa.

10.

A continuación se aplica a la carcasa, por este orden, la tira central de la banda y las dos piezas tensadas de sección triangular (para conectar la tira central de la banda con las paredes laterales del neumático).

15.

Terminada la vulcanización, no se nota ninguna infiltración blanca. Sometido a las pruebas de carretera, el neumático presenta las características de un neumático recauchutado con una banda que se comporta como una pieza extruída de una sola vez.

20.

Esta técnica es particularmente ventajosa porque, una vez que el adhesivo sulfoclorado establece la adhesión entre los dos substratos constituidos por la mezcla negra a base de copolímero y por una mezcla blanca a base de caucho natural, es posible eliminar cualquier otro inconveniente y efectuar el recauchutaje aplicando más de una hoja tensada sobre la carcasa.

25.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.



NOTA 267799

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades británicas núms 19 235/60 del 31 de Mayo de 1960, 30 544/60 del 5 Septiembre 1960 y 6477/61 del 22 de Febrero de 1961, existiendo en ellas unidad de invención:

5. 1. Un método para vulcanizar un copolímero olefínico amorfo saturado, en particular un copolímero de etileno con una alfa-olefina, sobre un soporte, el cual método se caracteriza por el hecho de emplearse, como adhesivo entre el soporte y el copolímero no modificado, una capa, por lo menos, de un producto clorosulfonado del mismo copolímero.
10. 2. Un método en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que ambos copolímeros olefínicos son copolímeros de etileno/propileno.
15. 3. Un método en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que ambos copolímeros olefínicos son copolímeros de etileno/butileno.
20. 4. Un método en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el soporte está constituido por caucho natural.
25. 5. Un método en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el soporte es de metal.
6. Un método en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el

267799

30



hecho de que el soporte es de tela de rayón tratada.

5. 7. Un método para unir un copolímero de etileno al caucho natural, caracterizado por aplicarse un adhesivo, que comprende un copolímero de etileno clorosulfonado con aditivos vulcanizantes, entre los materiales que han de unirse y por calentar luego los materiales, bajo presión, de manera conocida para la vulcanización.
10. 8. Un método para unir un copolímero a un metal, caracterizado por el hecho de aplicarse un adhesivo, que comprende un copolímero de etileno clorosulfonado con aditivos vulcanizantes, entre los materiales que han de unirse y calentar luego los materiales, bajo presión, de manera conocida para la vulcanización.
15. 9. Un método en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el adhesivo comprende un copolímero de etileno clorosulfonado y caucho natural.
20. 10. Un método en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que el adhesivo comprende un copolímero de etileno clorosulfonado y una resina de fenol/formaldehído.
25. 11. Un método en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que el adhesivo comprende un copolímero de etileno clorosulfonado y una resina a base de colofonia.
30. 12. Un método en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se usa un agente vulcanizante que comprende entre 0,3 y 1,5 átomos-gramo de azufre por mol de peróxido.
13. Un método en conformidad con lo definido en



267799 30 M

cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se usa un agente vulcanizante que comprende 1 átomo-gramo de azufre por mol de peróxido.

5. 14. Un método en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el copolímero olefínico clorosulfonado contiene hasta 35% de cloro y hasta 5% de azufre.

10. 15. Un método en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el copolímero olefínico clorosulfonado contiene hasta 25% de cloro y hasta 3% de azufre.

16. Un método para vulcanizar un copolímero olefínico amorfo saturado.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Mayo de 1961.

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. e.

J. DIEZ KATZMANN  
P. P.

tr: sb  
R/rm.