

276366

P. 22.537.-

Tr. 4861



276366

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 11 de Abril de 1962, con el número 276.366

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:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES ADHESIVAS"

La presente invención se refiere a productos de goma, en particular cubiertas de neumático, y más particularmente a un método de asegurar a un armazón de cubierta una banda de rodadura estendida con aceite, y de modo específico a la naturaleza del adhesivo utilizado para asegurar el empalme de la banda de rodadura estendida con aceite contra toda separación antes y después de la vulcanización de la misma.

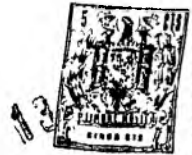
El empleo de goma alargada con aceite para la banda de rodadura de una cubierta de neumático, dió lugar a muchos



problemas para los fabricantes de cubiertas; por ejemplo, en la manufactura de una cubierta de neumático es esencial que el empalme de la banda de rodadura, a la que en general se denomina goma cruda, quede asegurado contra toda separación durante la manipulación de la cubierta, a fin de lograr con seguridad una adecuada unión adherente en el empalme o junta. Con el advenimiento de la goma alargada con aceite para cubiertas de neumático, en que el aceite se mezcla con la goma en proporciones que oscilan de 25 a 150 partes por cada 100 partes de goma, la superficie de los extremos sesgados de la banda, que constituyen el empalme, quedan cubiertos de aceite libre. Este aceite libre estorba o perjudica a la formación de un empalme firmemente unido. La sucesiva manipulación de la cubierta "cruda" hace que el empalme se separe, en particular cuando la cubierta en crudo es conformada y ensamblada con un saco de vulcanización. La operación de conformación da origen a tensiones en la banda de rodadura, y a menos que se haya hecho una firme unión en el empalme, los extremos de la banda de rodadura llegan a separarse. Por consiguiente, es importante habilitar un preparado adhesivos con el que se asegure la necesaria unión en el empalme durante el tiempo crítico anterior a la vulcanización, y se conserve la unión durante toda la vida de la cubierta de neumático. En relación con ésto, es esencial que el preparado adhesivo se formule adecuadamente, de modo que al envejecimiento posterior a la vulcanización, el módulo del componente de goma del adhesivo cambie de igual manera que el de la goma de la banda de rodadura.

Esto viene constituyendo un problema sumamente compli-

278366



oado, en particular en relación con el empleo de bandas de rodadura de goma alargada con 25 a 75 partes de aceite por cada 100 partes de goma. Hasta ahora, se utilizó goma natural como componente de goma preferido en el adhesivo, a causa de su aptitud para dar la glutinosidad tan necesaria para sujetar entre sí los extremos de la banda de rodadura de goma cruda hasta la vulcanización del empalme. Ahora bien, en el envejecimiento de la cubierta de neumático después de la vulcanización, la goma natural del empalme de la banda de rodadura se ablanda, debido a un cambio en la composición del adhesivo, posiblemente originado por migración de aceite hasta el área del empalme. La presencia del aceite origina un descenso en el módulo de la goma, en tanto que el módulo de la goma SBR alargada con aceite, de la banda de rodadura (goma anteriormente denominada GR-S, copolímero de alrededor de 75 partes de butadieno y 25 partes de estireno), aumenta en virtud de la formulación o preparación elegida para la materia prima de la banda de rodadura. Esta diferencia en la naturaleza física de la materia prima en el empalme ocasiona un desarrollo de fuerzas indelidos de cizalladura, origen a su vez del fallo del empalme y del consiguiente aflojamiento o desprendimiento de la banda de rodadura respecto del amazón, que conduce finalmente a la destrucción de la cubierta. Este fallo es acelerado a grandes velocidades, y se pone de manifiesto especialmente en los pasos de peaje, por la aparición periódica de goma de bandas de rodadura en el bordillo de la carretera.

Se ha descubierto ahora que la separación de empalmes, tanto antes como después de la vulcanización, puede reducirse grandemente merced al presente invento, en el cual la

276366



13

4
5
10
banda de rodadura de goma SBR alargada con aceite se une en el empalme por medio de la aplicación de un preparado de adhesivo que comprende goma SBR y componentes productores de glutinosidad y extraíbles con acetona, presentes en proporciones que bastan para mantener un equilibrio entre la cantidad de componentes extraíbles con acetona, presentes en el preparado de adhesivo, y los presentes en la materia prima de la banda de rodadura. La determinación de la cantidad de material extraíble con acetona se hace conforme al método de ensayo D297-55T de la ASTM. Este ensayo puede hacerse sobre la materia prima de goma tanto en crudo como vulcanizado.

15
20
25
30
Se viene observando que, cuando en la goma SBR de banda de rodadura se emplean aproximadamente de 40 a 50 partes de un aceite extraíble con acetona por cada 100 partes de goma, unas cantidades o proporciones esencialmente iguales (más o menos 10 partes) de un componente productor de glutinosidad y extraíble con acetona agregado al adhesivo que contiene SBR, desarrollarán la necesaria tenacidad de junta para mantener unido el empalme en crudo hasta la vulcanización de éste y, al propio tiempo, el total de componentes extraíbles con acetona, en el adhesivo, permanecerán en equilibrio con el total de material extraíble con acetona, presente en la goma de la banda de rodadura. De modo inesperado, este adhesivo asegura también el empalme contra separación durante la vida útil de la cubierta, también a causa de que los componentes extraíbles con acetona, del adhesivo y de la goma de la banda de rodadura, permanecen en equilibrio entre sí, esto es, la proporción total de material extraíble con acetona permanece sensiblemente constante en

276366



la capa de adhesivo y en las capas alargadas con aceite que se unen o empalman entre sí.

De no utilizarse la presente invención, predominan las separaciones de empalmes, en particular después de los seis meses o más de trabajo útil de la cubierta. En la composición química del adhesivo se producen cambios cuando la cantidad de componente extraíble con acetona se deja variar desde una determinada cantidad originariamente establecida en el adhesivo. Si se permite que tengan lugar estos cambios, los fallos de empalmes se hacen más frecuentes. A no ser que se establezca un equilibrio según el cual el total de componente extraíble con acetona se conserve en la misma proporción total originariamente presente y prevista, la composición del adhesivo se alterará. Como consecuencia, las propiedades de envejecimiento de la goma del adhesivo varían hasta el punto de que el módulo de la goma puede disminuir, si emigra al área del adhesivo más cantidad de material extraíble con acetona, o aumentar si, por el contrario, abandona el área de adhesivo parte del material extraíble con acetona, originándose un ablandamiento o endurecimiento de la goma, según el caso, en el empalme, y el consiguiente fallo de éste por los esfuerzos de cizallamiento desarrollados en esta junta.

Un problema semejante se plantea en relación con la adherencia de la banda de rodadura al armazón, y en especial a la última capa del armazón, cuando el aceite de la banda de rodadura tiende a emigrar a la capa contigua y producir un ablandamiento de la goma en la zona interfacial de la banda de rodadura y la capa contigua, produciéndose finalmente el fallo por pérdida de la banda de rodadura a grandes

276300 13



5 velocidades. La aplicación del preparado de adhesivo arriba indicado impide la acumulación de aceite en este área, a causa del equilibrio mantenido entre los componentes extraíbles con acetona de cada área. En lugar de ablandarse la goma o reducirse el módulo de la goma del armazón junto a la banda de rodadura y aumentar el módulo de la goma de la banda de rodadura, tanto la goma de la banda de rodadura como la de la capa se endurecen en un grado semejante y con ello desarrollan un cuerpo de goma homogéneo y de simple efecto, más capaz de resistir los esfuerzos desarrollados en la cubierta de neumático al trabajar a grandes velocidades.

15 Asimismo, en la manufactura de goma para renovación de bandas de rodadura (recauchutado) para la reparación de cubiertas gastadas, se aplica a la cara inferior de la goma de banda de rodadura postiza, alargada con aceite, una delgada capa de goma de relleno. En la banda postiza de reparación puede haber aceite en cantidades hasta de 65 partes, en tanto que la goma de relleno puede contener tan solo de 5 a 20 partes de aceite por cada 100 partes de goma. En un período relativamente breve emigran a la goma de relleno casi de 35 a 40 partes de aceite por cada 100 partes de goma, y los ensayos de determinación de aceite en la materia prima tanto de banda de rodadura como de relleno ponen de manifiesto que cada una de éstas contiene aproximadamente un 26% de material extraíble, una vez alcanzado el equilibrio. Esta migración de aceite a la goma de relleno de origen a un ablandamiento de la goma de relleno y a una reducción del módulo, en tanto que el módulo de la goma de banda de rodadura aumenta. Aquí también, esta diferen-

276366



cia de propiedades físicas de las capas contiguas de goma ori-
gina finalmente la separación de la banda de rodadura respecto
de la cubierta, y la destrucción de la cubierta de neumático.

Las gomas alargadas con aceite que usualmente se emplean
en la construcción de cubiertas de neumáticos de todos los
tipos, incluyendo las de uso en vehículos de pasajeros, camio-
nes y para todo terreno, pueden ser del tipo expuesto en la
patente canadiense 603.874 y en las patentes U.S. 2.964.083,
2.217.918 y 2.945.833.

Una fórmula típica utilizada en la preparación de una
materia prima de banda de rodadura, de goma sintética SBR
alargada con aceite, es la que se expone en la tabla siguien-
te:

TABLA 1

Componentes	Límites de variación del número de partes (en peso)			Nº partes preferido
Goma SBR	100			100
Negro de humo - HAF	55	a	95	60
Acido esteárico	1	a	3	2
Oxido de cinc	3	a	8	5
Azufre	1,5	a	3	2
Acelerador de vulcanización:				
1) Disulfuro de benzotiazol	1,5	a	2	1
2) Difenilguanidina	0,25	a	2	0,5
Alargador (esto es, aceite o plastificante compatible con gomas diénicas, en par- ticular con goma SBR)	15	a	150	25

Los alargadores típicos que pueden emplearse son cuales-

276366



quiera de los indicados en la tabla 1 de la patente U.S. 2.964.083, o expuestos en la tabla 1 de la patente canadiense 603.874. Estos alargadores pueden designarse genéricamente como aceite de tratamiento compatible con gomas diénicas. Los alargadores compatibles con gomas diénicas incluyen los aceites minerales y aceites de alquitrán de hulla, que pueden identificarse también como aceites nafténicos, aceites aromáticos y aceites altamente aromáticos. Todos estos aceites son útiles como alargadores para las gomas sintéticas del tipo de dienos conjugados, y dan origen al mismo problema respecto a la separación de empalmes.

Las gomas sintéticas diluidas con los alargadores arriba mencionados son polímeros resultantes de la polimerización de los dienos conjugados, incluidos el butadieno, isopreno, dimetilbutadieno, etc., que tienen de preferencia menos de 8 átomos de carbono, y copolímeros de los mismos con monoolefinas copolimerizables tales como los monómeros arílicos olefínicos, que incluyen el estireno, alfa-metil-estireno, 2,5-dicloro-estireno, 3,4-dimetil-estireno, y las cetonas polimerizables insaturadas, que incluyen la metil-isopropil-cetona y la metil-vinil-cetona, en las cuales el componente de dienos conjugados se halla presente al menos en un 50% en peso del copolímero, así como los aductos elastoméricos del tipo indicado en la patente canadiense 603.874, que son productos de adición elastoméricos resultantes de la reacción de un monomercaptano alifático y un latex de goma sintética diénica. Cuando estos copolímeros se diluyen con alargadores del género arriba indicado, se reduce naturalmente el índice de Mooney de la goma. Por consiguiente, estas gomas se preparan de manera tal que son polimerizadas a un índice de Mooney compren-

276366

13 JU



5
10
dido entre 75 y 200 (rotor grande) de modo que cuando con la goma de alto índice de Mooney se mezclan de 25 a 150 partes del alargador, la goma alargada resultante tiene un índice de Mooney comprendido aproximadamente entre 50 y 90, según, desde luego, la cantidad de aceite empleada y el índice de Mooney de la goma original alargada. Cuanto mayor sea el índice de Mooney de la goma original, mayor es la cantidad de alargador que puede utilizarse. Los componentes relacionados en la tabla 1 anterior pueden mezclarse de cualquiera de las maneras usualmente empleadas en la preparación de materias primas de goma para bandas de rodadura.

15
Los ejemplos que siguen ilustran las ventajas y los superiores resultados obtenidos en la prevención de la separación de los empalmes hechos en una goma de banda de rodadura, alargada con aceite, antes y después de la vulcanización. Todas las partes indicadas son en peso, a menos que se indique lo contrario.

20
Los preparados adhesivos que siguen se hicieron con el propósito de determinar su aptitud para producir una fuerte unión en el empalme de la banda de rodadura de goma alargada con aceite, antes de la vulcanización de la goma, y la aptitud para mantener el empalme contra toda separación después de la vulcanización.

276366



TABLA 2

Fórmulas de pegamento

Ejemplo	<u>1</u> Adhesivo normal	<u>2</u> Adhesivo SBR
5		
Goma natural	100,00	—
SBR (copolímero 75 butadieno/25 estireno)	—	100,00
Pigmento de refuerzo (negro humo HAF)	45,00	45,00
Activador:		
10		
1) Acido oleico	1,00	1,00
2) Oxido de cinc	3,00	3,00
Aglutinante (productor de glutinosidad) resinoso:		
1) Amberol ST-137X (1)	19,00	28,00
2) Koresin (2)	5,00	8,00
15		
Azufre	2,75	2,75
Acelerador (disulfuro de benzotiazonl)	0,75	1,50
Difenilguanidina	0,75	1,50

- 20 (1) "Amberol ST-137X" - Preparado por reacción de 1 mol de un fenol con sustitución hidrocarbura-da en posición para (concretamente para-terc-but-il-fenol) con poco menos de 1 mol de un agente de metileno o aldehido (concretamente formalde-hido) en presencia de un catalizador ácido para dar un polímero resinoso con grupos terminales no reactivos, comúnmente designado como "novolac", en contraste con los "resoles" que poseen grupos terminales reactivos de metilol.
- 25
- 30 (2) "Koresin" - Preparado por reacción de 1 mol de un fenol sustituido con hidrocarburo en posición

276366



para (concretamente para-terbutil-fenol) con acetileno, catalizado en presencia de una sal de cinc con un ácido orgánico como, por ejemplo, oleato de cinc, estearato de cinc, etc.

5 El adhesivo normal se hace moliendo cada uno de los componentes arriba citados hasta obtener una mezcla homogénea, después de lo cual se mezcla el material molido con un disolvente, tal como nafta, benceno, tolueno, metiletilcetona y sus sales, en proporción suficiente para obtener un pegamento que tenga un 8% en peso de materia sólida. El adhesivo SBR se hace de la misma manera, con la excepción de que se prescinde del 50% de los agentes de pegajosidad resinosos durante la operación de molturación. El resto de estos agentes se agrega luego, en el momento de añadir el disolvente.

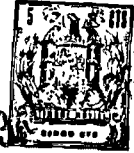
10

15

Se llevaron a cabo ensayos de adherencia, oprimiendo entre sí dos capas de goma una vez cubiertas las superficies que habían de ponerse en contacto con una solución al 8% del adhesivo, preparado de la manera arriba indicada, y después de dejarlo secar para eliminar el disolvente. Las dos capas de goma constan del material de goma alargada con aceite antes indicado. A continuación se prueban las dos capas de goma así unidas, tanto curadas como sin curar, de la manera que se detalla a continuación:

20

25



276366

TABLA 3

Adherencia a tracción por tiras (kg)

Ejemplo	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>			
	Adhesivo normal		Adhesivo SBR		Sin adhesivo (contacto goma/goma recién cortada)			
	<u>a 12m</u>	<u>a 24m</u>	<u>a 12m</u>	<u>a 24m</u>	<u>a 12 m</u>	<u>a 24 m</u>		
5								
10	(1) Curado a 135°C. Probado sin envejecer, a temp. ambiente		52,1	85,3	75,7	87,5	79,3	78,9
	(2) Curado a 135°C. Probado sin envejecer, a 135°C		5,0	17,2	44,0	43,6	49,0	51,3
15	(3) Curado como (1) pero probado a los 4 días de envejecimiento a 90°C		78,0	78,5	74,9	88,5	80,8	80,8
	(4) Curado como (2) pero probado a los 4 días de envejecimiento a 90°C		2,36	3,77	5,08	22,6	22,6	30,8

20 Los datos de la tabla 3 se obtuvieron sometiendo unas tiras de 25,4 mm de ancho por 102 mm de largo a una tracción estática ejercida sobre cada capa de goma (de las cuales se había protegido una parte de 25,4 mm con un trozo de holanda para prevenir la adhesión) en sentidos opuestos entre sí y a 90° respecto a un plano que pasa por la junta de adhesivo.

25 Utilizando 36 partes de Amberol ST-137X en el adhesivo de SBR del ejemplo 2, por poner ocho partes del Amberol ST-137X en lugar de las 8 partes de Koresin, se obtienen esencialmente los mismos resultados convenientes que se indican en la

30 tabla 3 para el adhesivo del ejemplo 2. Los mismos resultados

276366 13



deseables pueden obtenerse poniendo 28 partes de Koresin en lugar de las 28 partes de Amberol ST-137X utilizadas en el adhesivo del ejemplo 2.

La unión ideal de goma se desarrolla vulcanizando una superficie de goma recién cortada en contacto con otra superficie de goma recién cortada sin el auxilio ni la presencia de preparado adhesivo alguno aplicado a la superficie de la goma antes de la vulcanización, como se pone de manifiesto por el ejemplo 3 de la tabla 3. Infortunadamente, el contacto de superficie con superficie de goma recién cortada, en el caso de gomas alargadas con aceite, no es realizable en la práctica de la producción. En el mejor de los casos, las superficies llevan cortadas ya de 3 a 5 días, antes de ser unidas entre sí. Un empalme hecho en estas condiciones no produce adherencia o unión suficiente para impedir la separación del empalme durante la sucesiva manipulación de la cubierta en crudo. El adhesivo de SBR arriba indicado ha dado una unión inesperadamente robusta, de tenacidad que se aproxima a la obtenida en aquellas condiciones en las que no se utiliza adhesivo alguno en la zona interfacial del empalme como se indica más arriba, y muy superior a la de la unión efectuada por medio de un adhesivo normal de los usualmente empleados en la industria.

Un material de recauchutado ("camelback") de SBR, que contenía 65 partes de un aceite por cada 100 partes de hidrocarburo elastomérico, se dispuso en láminas superpuestas hasta formar una materia prima de relleno de goma SBR que contenía 13 partes de un aceite por cada 100 partes del hidrocarburo elastomérico. El material de banda de rodadura es el 95% del volumen total del recauchutado, y el material de relleno

276186



el 5% del volumen total. Al cabo de 6 meses de envejecimiento, del material de banda de rodadura habían pasado por migración al material de relleno 40 partes de aceite por cada 100 partes del hidrocarburo elastomérico, provocando la reducción del módulo del material de goma de relleno desde 850 a 250, y la reducción de la dureza desde 57 a 38. Los componentes extraíbles con acetona en ambos materiales, de relleno y de banda de rodadura, habían alcanzado el equilibrio al final del periodo de seis meses, en el que los componentes extraíbles con acetona en ambos materiales, de relleno y de banda de rodadura, habían alcanzado un valor de 26%. Esto representa una elevada velocidad de migración, y constituye ejemplo típico de hasta que punto se produce la migración de aceite desde una goma alargada con aceite.

El módulo y la dureza se miden conforme a las normas ASTM de designación D412-51T (módulo y resistencia a la tracción) y D676-55T (dureza Shore). El término "garra" o glutinosidad, se utiliza aquí en el sentido de aptitud para mantener sujetas entre sí dos superficies de goma cruda una vez apretadas en contacto una contra otra, y para resistir la separación por esfuerzos y tensiones como los que normalmente se producen en una cubierta de neumático "cruda" en el proceso de su manufactura.

Es conveniente, para producir empalmes satisfactorios en el material de goma de banda de rodadura empleado en la fabricación de cubiertas de neumático, utilizar un adhesivo que contenga un componente de goma similar al componente de goma usado en el material de la banda de rodadura. Por consiguiente, uno de los requisitos esenciales para que un pre-

276366



parado adhesivo a utilizar en la manufactura de cubiertas de
neumáticos asegure una unión adecuada del empalme de la
banda de rodadura, o una unión adecuada entre la banda de ro-
dadura y la goma de relleno o el armazón de la cubierta,
5 consiste en el empleo, en el preparado adhesivo de un compo-
nente de goma, de naturaleza semejante a la del componente
de goma de la banda de rodadura o el armazón de la cubier-
ta, al cual haya de hacerse la unión. En la mayoría de los
casos, como en la banda de rodadura de la cubierta se emplea
10 goma SBR, es conveniente utilizar la misma goma SBR o simi-
lar en el preparado adhesivo. Pero hasta la presente inven-
ción, fué necesario utilizar goma natural en el adhesivo. Asi-
mismo, antes del presente invento, no se utilizaban agluti-
nantes en proporciones mayores de alrededor de un 10%. La di-
15 lución del componente de SBR con goma natural representará
una detracción o desviación respecto de la unión de empalme,
más próxima a la ideal, obtenida cuando se utilice en el ad-
hesivo un 100% de goma SBR. Sin embargo, puede tolerarse la
dilución por mitad (al 50%) con goma natural, aun cuando
20 esto no se prefiere.

Como en las bandas de rodadura usuales actualmente em-
pleadas se utilizan grandes cantidades de material alarga-
dor de la naturaleza arriba indicada, en proporciones que os-
cilan entre 25 y 150 partes, y de preferencia de 35 a 65 par-
25 tes, por cada 100 partes de goma, se ha descubierto según
la presente invención que un segundo componente esencial del
preparado adhesivo es un componente extraíble con acetona que
actúa dando "garra", bien por sí solo o utilizado con otro
componente productor de "garra" que, usado solo o en combina-
30 ción con otro componente extraíble con acetona, debe emplearse

276366



en una cantidad total que se aproxima a la cantidad de material extraíble con acetona presente en el material de goma de banda de rodadura, y hasta no menos de alrededor del 10% o hasta no más de alrededor del 10%.

5 Los aglutinantes usados en esta invención son los ésteres de ácidos mono o policarboxílicos esterificados con un alcohol polihídrico. Son ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados y útiles para la reacción de esterificación el etilenglicol, propilenglicol, dietilglicol, alfa-butilenglicol, beta-butilenglicol, tetrametilenglicol, trietilenglicol, hexametilenglicol, difenilpropanodiol, glicerol, eritritol, pentaeritritol, ribitol, sorbitol, alitol, inositol, escilitol, etc. Durante la esterificación puede haber presentes alcoholes que contengan sólo un grupo hidroxil por molécula, pero estos monohidroxi alcoholes no habrán de exceder de alrededor de un 5% en peso del total de alcoholes. Son ejemplos de tales monohidroxi alcoholes el alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol sec-butílico, alcohol terc-butílico, alcohol isoamílico, alcohol octílico, alcohol miristílico, alcohol bencílico, ciclohexanol, alcohol de furfurilo, etc.

15 Como ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados se incluyen los ácidos de resinas, tales como el abiético, y los ácidos de resinas desproporcionados y modificados por el calor. Entre otros ácidos carboxílicos adecuados se incluyen los ácidos monocarboxílicos saturados e insaturados, los ácidos dicarboxílicos, los ácidos tricarboxílicos, los ácidos mono y policarboxílicos aromáticos, etc. Son de particular valor los ácidos de resinas vegetales. Otros ejemplos de ácidos adecuados incluyen los ácidos maleico, fumárico, itacó-

270356



nico, citracónico, mesacónico, etilmaleico, metileilmaleico, dietilmaleico, glutacónico, alfa-metilglutacónico, alfa-alfa'-
dimetilglutacónico, beta-metilglutacónico, alfa-alfa-dietil-
glutacónico, alfa-beta-gamma-tributilglutacónico, 1,2-di-
5 hidromucónico, 2-octenodioico, 2-heptenodioico, 2-pentadeceno-
dioico, etc. Pueden utilizarse ácidos modificantes, hasta
un 25% del total de ácidos; son ejemplos de tales ácidos mo-
dificantes los ácidos ftálico, tereftálico, melítico, tricar-
balílico, fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico,
10 valérico, caprílico, paraliónico, cáprico, mirístico, esteárico,
araquídico, oleico, arílico, etacrílico, benzoico, tolúico,
salicílico, etc.

Los aglutinantes específicos son: el abietato de penta-
eritritol, conocido bajo la designación de "Pentalinas", que
15 son un grupo de ésteres de resinas vegetales que constan esen-
cialmente del producto de esterificación del ácido abiético y
el pentaeritritol. El Pentalyn A tiene un punto de fusión de
112 a 115°C, un índice de acidez de 12 a 16 y una densidad
de 1,08. El Pentalyn C es el éster de pentaeritritol con una
20 resina vegetal modificada (condensada o parcialmente polimeri-
zada) y tiene las siguientes propiedades: punto de fusión,
136°C; índice de acidez, 15; y densidad, 1,09. El Pentalyn H
es el éster de pentaeritritol con resina vegetal hidrogenada.
Entre otros aglutinantes se incluyen: la resina terpeno-fenó-
25 lica (Newport S, patente U.S. 2.897.960), la resina polimérica
de betapineno (Piccolite S-115, patente U.S. 2.894.925); resi-
na vegetal hidrogenada (Stabelite, patente U.S. 2.866.731);
resinas de cumarona-indeno (patente U.S. 2.673.845); resina de
madera y resina de madera hidrogenada (patente U.S. 2.673.845);
30 ftalato de dihidro-abietilo (patente U.S. 2.664.378); resinas

276366



de hidrocarburos aromáticos policíclicos, de pesos moleculares comprendidos entre 500 y 2000 (patente U.S. 2.664.378);
gomas de ésteres modificados con anhídrido maleico (patente U.S. 2.664.378); ésteres de glicerol con resina de madera
5 polimerizada (patente U.S. 2.664.378); Polypale 10, producto de esterificación de glicerol y resina vegetal parcialmente polimerizada, que tiene un punto de fusión de 113°C, un índice de acidez de 6 y una densidad de 1,085; goma de éster de Vinsol, ester obtenido por esterificación de resina
10 de Vinsol con glicerol, siendo la resina de Vinsol el residuo que queda después de someter a extracción la resina vegetal con disolventes de petróleo, y que tiene un punto de fusión de aproximadamente 115°C, en tanto que la goma de éster de Vinsol tiene un punto de fusión comprendido entre 144° y
15 148°C; alquitranes de pino, oleorresinas, aceites tálicos, resinas de alquitrán de hulla, resina de estireno de bajo peso molecular, resinas de urea-formaldehído, resinas de fenol-formaldehído y resinas de fenol-acetileno.

Se hicieron cubiertas de neumáticos usuales de 4 capas, en las cuales la banda de rodadura tenía la fórmula indicada en la tabla 1 anterior, si bien usando el adhesivo de SBR hecho de la manera arriba indicada para procurar la adherencia de empalme de la banda contra toda separación. Estas cubiertas se probaron en condiciones normales de uso en carretera (siendo de pavimento firme el 85% del recorrido, y de grava el 15% restante) y a una temperatura de aproximadamente
25 29 a 35°C, durante 16.000 km. Se observó que de cuatro cubiertas hechas con el adhesivo normal se desarrolló un total de 17,8 cm. de aberturas de empalme de la banda de rodadura,
30 en tanto que de cuatro cubiertas hechas con el adhesivo de

276366



SBR no se desarrolló abertura alguna de empalme de la banda de rodadura en las mismas condiciones de uso.

Se sobrentiende que el componente extraíble con acetona,
- del preparado de adhesivo a utilizar en la obtención de
5 uniones de goma de banda de rodadura con goma de banda de rodadura en el empalme puede comprender cualquier preparado resinoso capaz de producir glutinosidad o "garra", y cuando no sea capaz de producirla, se utilizará en combinación con un componente que la produzca. En estas condiciones, tanto el
10 componente productor de glutinosidad como el componente que no la produzca han de usarse en cantidad suficiente para mantener el equilibrio entre los componentes extraíbles con acetona, tanto en el adhesivo como en la goma de banda de rodadura. El uso de mayores proporciones de estos componentes
15 sería antieconómico, y no es necesario para obtener el resultado que se desea. Ahora bien, se prefiere utilizar una cantidad que se aproxime a la cantidad de alargador empleada en la materia prima de la banda de rodadura, ya que, según se ha descubierto, los componentes extraíbles con acetona, pre-
20 sentes en esta proporción, poseen la inesperada propiedad de proteger el adhesivo contra el ablandamiento y el consiguiente fallo.

La presente invención se basa en el concepto de que un
preparado adhesivo, productor de glutinosidad o "garra", pue-
25 de hacerse con un polímero diénico elastomérico como ingrediente principal, compuesto de modo que origine la curación o endurecimiento del polímero hasta alcanzar un módulo e índice de dureza similares a los desarrollados para una goma diénica alargada con aceite que haya de ser pegada o unida por dicho
30 adhesivo, teniendo en cuenta una condición en la que el preparado

276366



adhesivo, en el primer caso, no posea suficiente materia-
les extraíbles con acetona para prevenir una variación en la
cantidad de materiales extraíbles con acetona que finalmente
se acumulan en la capa de adhesivo en el momento de estable-
5 cerse el equilibrio de materiales extraíbles con acetona.

Si la banda de rodadura de goma alargada con aceite
ha de contener 100 partes de un aceite extraíble con acetona,
y se hace un adhesivo que contenga tan sólo 50 partes de ma-
teriales extraíbles con acetona, el adhesivo será preparado
10 con unos componentes que le hagan curar de manera tal como si
en el preparado adhesivo hubiera 100 partes de material extraí-
ble con acetona desde el principio, de modo que cuando se es-
tablezca un equilibrio de componentes extraíbles con acetona,
se habrá curado la capa de adhesivo lo suficiente para dar el
15 mismo módulo y la misma dureza obtenidos en la capa de goma
pegada por el mismo.

Si bien se han presentado ciertas formas de realiza-
ción y detalles representativos, con el propósito de ilus-
trar el invento, es evidente para aquellas personas enten-
20 didas en la materia que pueden efectuarse diversos cambios
y modificaciones en los mismos sin por ello apartarse del es-
píritu ni del ámbito de la invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los
Estados Unidos de América el 9 de Mayo de 1961, bajo el nú-
25 mero 108.731, se acoge a los beneficios del art. 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

276366



- N O T A -

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:

1.^o.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones adhesivas que producen pegajosidad y que contienen un polímero cauchoide de dieno, compuestas para desarrollar por envejecimiento un módulo de un valor similar al desarrollado en un caucho de dieno predeterminado para ser unido por medio de dicha composición adhesiva y conteniendo cada uno de ellos componentes susceptibles de ser extraídos con acetona en una cantidad de desde aproximadamente 25 partes hasta aproximadamente 150 partes por cada 100 partes de caucho.

2.^o.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque dichas composiciones contienen un polímero cauchoide de dieno y componentes susceptibles de ser extraídos por acetona presentes en una cantidad suficiente para evitar una acumulación o pérdida de componentes susceptibles de ser extraído con acetona en o desde una capa cauchoide de dieno que ha de ser unida por medio de la composición adhesiva, conteniendo dicha capa materiales susceptibles de ser extraídos con acetona en una cantidad de desde aproximadamente 25 partes hasta aproximadamente 150 partes por cada 100 partes de caucho.

3.^o.- Mejoras de acuerdo con el punto 2, caracterizadas porque dicho polímero está dispersado en disolvente, dichos componentes del adhesivo son pegajosos y producen

276366



componentes resinosos y dichos componentes de la capa cauchoide están normalmente constituidos por material oleoso.

4º.- Un método para unir una capa de un caucho de dieno-estireno consigo misma o con un segundo material, el cual comprende utilizar una composición adhesiva que produce pegajosidad y que contiene un copolimero cauchoide de dieno-estireno dispersado en disolvente y un componente que se puede extraer con acetona y que produce pegajosidad presente en una cantidad substancialmente igual a la cantidad de material extendedor extraíble con acetona y normalmente líquido migratorio en dicha capa de caucho, representando dicha cantidad por lo menos 25 partes por cada 100 partes de caucho aproximadamente.

5º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones adhesivas que contienen un copolimero cauchoide de butadieno-estireno dispersado en nafta y una resina extraíble con acetona presente en una cantidad suficiente para evitar una acumulación de componentes extraíbles con acetona en dicha composición de una capa de caucho de butadieno-estireno cuando se une dicha capa por medio de la composición adhesiva, conteniendo dicha capa aceite extraíble con acetona en una cantidad de desde aproximadamente 25 partes hasta aproximadamente 150 partes por cada 100 partes de caucho.

6º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones adhesivas.

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

276366



13

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

Madrid, 13 JUN 1962

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder