

26 ABR. 1963

P.- 24.082.-

Case No
D. 3579



284761

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 1 de Febrero de 1963, con el núm. 284.761

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DUNLOP RUBBER COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en 1, Albany Street, Londres, Inglaterra, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE NEUMATICOS PARA VEHICULOS DE CARRETERA".-

Esta invención se refiere a los neumáticos para los vehículos que circulan por carreteras.

Las composiciones que se emplean en las bandas de rodadura de los neumáticos destinados a los vehículos que circulan por carretera con frecuencia están basadas actualmente en copolímeros cauchoides del butadieno y estireno y según nuestra experiencia las composiciones vulcanizadas de copolímeros cauchoides fabricados con un 23% de estireno o cosa parecida y también con 77% de butadieno o cosa parecida con o sin aceite extendedor pueden producir ban-

284761

26



das de rodadura para neumáticos que tengan buenas propiedades de adherencia a la carretera y también buenas características de trabajo a baja temperatura: El trabajo a baja temperatura a que nos referimos aquí es la circulación en invierno en países de clima frío, por ejemplo Suecia o Canadá. También tenemos experiencia de que las composiciones vulcanizadas de copolímeros cauchoides del butadieno y estireno que contienen proporciones relativamente altas de estireno por ejemplo 42% o 48% pueden producir bandas de rodadura de neumáticos que tengan una adherencia a la carretera todavía mejor, aunque hasta ahora la mejora en sus propiedades de adherencia a la carretera al parecer lleva consigo el inconveniente de que los neumáticos ya no se pueden recomendar para un empleo general sino solamente para su uso en países en los que no aparecen temperaturas muy bajas.

Una de las finalidades de esta invención es la de suministrar neumáticos para vehículos de carretera cuyas bandas de rodadura sean comparables si hablamos ampliamente en lo que respecta a sus propiedades de adherencia a la carretera con los fabricados con los copolímeros de gran proporción de estireno de que hemos hablado antes pero que sin embargo, son apropiados para un empleo general sin tener en cuenta las temperaturas del invierno.

Hemos hallado que esta finalidad puede conseguirse fabricando las bandas de rodadura con una composición vulcanizada de un copolímero butadieno estireno procedente de un 30% a un 55% de estireno y que tenga una proporción suficiente de aceite de hidrocarburos que haya sido añadido antes de coagularse en látex con que se ha fabricado el co

284761



polímero (el peso de este aceite que se añade a 100 partes en peso del copolímero está dentro del intervalo de 0 a 50 partes) con el fin de conseguir una temperatura de transición de segundo orden del copolímero diluido con aceite --
5 y/o de la composición vulcanizada que sea menor de menos - 35°C.

Por lo tanto, según la invención actual un neumático para vehículo de carretera tiene por lo menos su parte que forma la banda de rodadura fabricada con una composición -
10 vulcanizada de goma sintética formada por un copolímero de butadieno y estireno que contiene una proporción de estireno del 30 al 55% en peso y correspondientemente un contenido de butadieno de 70 a 45%, en peso, teniendo el copolímero una proporción suficiente de aceite de hidrocarburos --
15 que se ha mezclado antes de coagularse el látex del que -- procede el copolímero siendo el peso de aceite que se añade a 100 partes en peso del copolímero dentro del intervalo de 0 a 50 partes con el fin de conseguir una temperatura de transición de segundo orden en el copolímero diluido
20 con aceite y/o de la mezcla vulcanizada que sea menor de -35°C. La temperatura de transición de segundo orden a que nos hemos referido se debe considerar que es la temperatura a la que el material que se describe pasa de un estado semejante al vidrio a otro parecido a la goma: se puede determi--
25 nar usando varios métodos, pero en esta memoria los valores de la temperatura de transición de segundo orden que se estudian son los obtenidos por el procedimiento "estático" de hacer un gráfico que exprese una propiedad del material que dependa de la temperatura tal como su dilatación
30 térmica la cual se compara con la temperatura y se ve en -

284761

26 APR



el gráfico donde aparece un punto de discontinuidad situado entre los dos trozos que forman la curva. La temperatura de transición de segundo orden del copolímero diluido con aceite y/o de la mezcla vulcanizada para los neumáticos de la invención actual queda dentro del intervalo de -
5 menos 35°C a menos 48°C.

Un grupo concreto de composiciones para bandas de rodadura que son muy útiles y que se pueden citar aquí con el fin de suministrar un ejemplo práctico, son las que proceden de una goma sintética fabricada con copolímeros del
10 butadieno y estireno que tenga una proporción de estireno del $36 \pm 2\%$ en peso y en correspondencia una proporción de butadieno de $64 \pm 2\%$ en peso, siendo el peso de aceite de hidrocarburos que se añade a cada 100 partes en peso de
15 copolímero antes de coagularlo de 30 ± 10 partes. Las temperaturas de transición de segundo orden para estas composiciones se pueden rebajar hasta las proximidades de menos 45°C empleando como aceite de dilución el "Sinclair 1559A" (véase a continuación) o su equivalente. (Deberá entenderse
20 se que la influencia de la adición de una cierta proporción de aceite en la disminución de la temperatura de transición de segundo orden puede ser distinta según sea la naturaleza del aceite que se emplea).

La mezcla de composiciones para bandas de rodadura -
25 destinadas a los neumáticos de la invención actual generalmente puede seguir los principios normales en los que se refiere a la naturaleza y proporciones de las sustancias vulcanizadoras, aceleradores de la vulcanización, antioxidantes, sustancias de carga reforzadoras, etc., que estén
30 de acuerdo con lo que se recomienda en la descripción que

284 761



citamos a continuación y siempre que las características
esenciales que hemos citado antes se tengan en cuenta al
preparar la mezcla. Sin embargo, se deben entender que el
aceite de hidrocarburo que esté contenida en la mezcla --
5 puede comprender además de las 0 a 50 partes en peso que
se añaden por cada 100 partes de copolímero antes de coa-
gular el látex del que procede el copolímero se suele aña-
dir una proporción suplementaria de aceite, que contenga
o no alquitrán y que se vierte cuando se mezcla el copolí-
10 mero coagulado (por ejemplo 5% a 10% en peso de aceite o
bien aceite más alquitrán, respecto al peso de copolímero
más aceite de dilución que se haya añadido anteriormente).
El aceite que se añade antes de la coagulación puede ser
de cualquiera de las calidades que se venden en el comer-
15 cio con el nombre de aceites apropiados para diluir polí-
meros y que tienen unas viscosidades Mooney altas, y cita-
mos como ejemplo concreto de un aceite de dilución que --
puede adquirirse en el comercio y que nos ha dado muy buen
resultado el "Sinclair 1559A". Como se hace siempre en las
20 mezclas para bandas de rodadura de neumáticos, se les pue-
de añadir una cantidad considerable de negro de humo a tí-
tulo de carga reforzadora, por ejemplo 45% a 75% en peso
(referido al peso del copolímero más aceite de dilución --
añadido antes de coagular). Una calidad de negro de humo
25 que preferimos es la llamada negro de humo de horno super
resistente a la abrasión, pero también se pueden obtener -
buenos resultados con negro de humo de horno con resisten-
cia mediana a la abrasión y con negro de humo de horno muy
resistente a la abrasión.

30 Como hemos dicho antes, no es necesario que todo el

284761



neumático esté fabricado con una mezcla de la clase que -
hemos citado: porque las zonas distintas de la banda de -
rodadura pueden fabricarse con mezclas de goma natural o
bien con las mezclas corrientes de copolímeros de butadie
5 no estireno (por ejemplo), ya que estas mezclas se adhie-
ren muy bien a las que se emplean para las bandas de roda
dura de neumáticos del grupo a que nos referimos.

Los copolímeros de butadieno y estireno que se em--
plean en las mezclas para bandas de rodadura de neumáti--
10 cos que estén de acuerdo con la invención actual, se pue-
den conseguir fabricar fácilmente empleando los procedi--
mientos corrientes que se usan para obtener los copolíme-
ros ordinarios de butadieno estireno haciendo las varia--
ciones que sean necesarias para obtener los distintos pro
15 ductos que se desee conseguir.

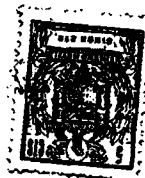
El copolímero en su estado no preparado es convenien
te que tenga una viscosidad Moonay ("ML-4") a 120°C de 30
a 65 (la determinación de las viscosidades Moonay se expli
ca en la Memoria de Mr. Moonay en Industrial and Engineer-
20 ing Chemistry (Analytical Edition) 1934, tomo 6, página --
147). Se prefiere especialmente que el copolímero en bruto
tenga una viscosidad Moonay ("ML-4") a 120°C de 35 a 55.

Los ejemplos que citamos a continuación explican la
invención. Todas las "partes" que se citan en estos ejem--
25 plos son partes en peso.

EJEMPLO 1E:

El copolímero de butadieno estireno diluido con acei
te que se empleó tenía una relación butadieno: estireno de
30 64:36 (en peso). 33 partes de aceite de dilución (Sinclair

284761



1559A) por cada 100 partes del copolímero se han añadido-
antes de coagular. La viscosidad Moonay (ML-4 a 120°C) del
copolímero diluido con aceite era de 45 ± 10 .

El copolímero se mezcló como sigue:

5	Copolímero (incluyendo el aceite)	100 partes
	Azufre	1,75 "
	Mercaptobenzotiazol	1,0 "
	Acido esteárico	1,0 "
	Oxido de zinc	1,0 "
10	Antioxidante ("Nonox HFN")	0,75 "
	Antioxidante ("Santoflex AW")	0,75 "
	Aceite mineral	7,0 "
	Negro de humo (negro de humo de horno muy resistente a la abrasión)	50,0 "

15 La composición vulcanizable que acabamos de citar se
empleó en las bandas de rodadura de neumáticos que se endu-
recieron con presión de vapor de 50 libras por pulgada cua-
drada (3,5 atmósferas) durante 15-30 minutos.

EJEMPLO 22:

20

El procedimiento que se siguió fué muy semejante al
del ejemplo primero excepto en que se emplearon 60 partes
de negro SAF en lugar de 50 de HAF y solamente se añadió
una parte de azufre y la mitad de las 7 partes de aceite
25 mineral fueron sustituidas por alquitrán de pino.

25

Las propiedades de adherencia a la carretera de los
neumáticos que tienen bandas de rodadura fabricadas de --
acuerdo con la invención (que se hicieron realmente usan-
do el procedimiento con poco azufre del ejemplo 22 que --
30 acabamos de citar), se comparan en el cuadro 1, que cita-

30

284761



mos a continuación a una temperatura normal (1220) por --
una parte con unas bandas de rodadura corrientes que hacen
de testigo, y cuyas bandas se han fabricado con un copolí-
mero ordinario al 23:77 de estireno-butadieno diluido con
-5 37,5 partes de aceite respecto a cada 100 partes del copo-
límico propiamente dicho, y por otra parte con otros neumá-
ticos testigo cuyas bandas de rodadura estén fabricadas --
con un copolímero al 42:58 de estireno-butadieno diluido -
con 20 partes de aceite por cada 100 partes del copolímero
10 propiamente dicho, (estos últimos neumáticos testigo eran
los Dunlop "Elite" de la fabricación normal de 1961).



284761

C U A D R O 1

<u>Neumático de la invención</u>	<u>Neumático testigo con</u>	<u>Neumático testigo con</u>
<u>(Ejemplo 2)</u>	<u>45% de estireno.</u>	<u>25% de estireno.</u>
Propiedad Deceleración el frenar con las ruedas bloqueadas sobre una su- perficie de asfalto húmedo (uni- dades arbitrarias)	109	100
Agarre de costado sobre una su- perficie de asfalto húmedo (uni- dades arbitrarias)	124	100
Resistencia al giro de las rue- das sobre una superficie de pie- dras de Dorset húmedas (unida- des arbitrarias)	121	100

284761



5 Como puede verse la mejora en cuanto a propiedades -
de adherencia a la carretera de las bandas con 42% de estireno sobre las bandas con 23% de estireno se conserva a --
temperaturas ordinarias si hablamos ampliamente en el caso
de las bandas que se fabriquen de acuerdo con esta inven--
ción.

10 Las mejoras que las bandas fabricadas de acuerdo con
esta invención tienen sobre las que contienen un 42% de es-
tireno que se citan en el cuadro 1, en lo que se refiere a
su comportamiento a bajas temperaturas se hace resaltar en
el cuadro 2, que viene a continuación y que presenta los -
números de esfuerzo de tracción sobre el enganche de remol-
que para neumáticos que son parecidos a los anteriores en
otros aspectos comparándolos con estas dos clases de ban--
15 das mediante ensayos hechos en Suecia en invierno.

C U A D R O 2

20	<u>Ensayo</u>	<u>Neumático de la invención</u> <u>(como en el ejemplo 2)</u>	<u>Neumático testigo</u> <u>con 42% de estire</u> <u>no.</u>
	(a)	231	199
	(b)	74	49,5

25 Las figuras que se citan son las tracciones medias en el en-
ganche de remolque en kg. obtenidas en 6 ensayos para cada -
caso. El ensayo (a) fué uno de tracción dinámica sobre el --
hielo a -182C en el cual, un vehículo que llevaba los neumá-
ticos que se estudian remolcó a otro vehículo que se iba fre-
nando gradualmente: el número que se cita era la tracción má-
30 xima en el enganche precisamente antes de que las ruedas tra

284761



seras del vehículo tractor, comenzasen a patinar. El ensayo (b) era un ensayo de patinamiento estático sobre hielo a -20°C en el cual, un vehículo provisto de dichos neumáticos, estaba "atado" a un poste por medio de un aparato que registraba la tracción con el que se midió el esfuerzo que hacía el gancho de remolque, en el momento de que las ruedas empezaban a patinar a baja velocidad, y en una forma continua.

Finalmente podemos citar cuáles son las temperaturas mínimas a las que funcionan satisfactoriamente las tres -- clases de bandas de rodadura que se estudian. Para las bandas testigo con 42% de estireno de los cuadros 1 y 2, la temperatura mínima para que funcionen satisfactoriamente es de -15°C, pero para ambas bandas testigo, con 25% de estireno que se citan en el cuadro 1, y las bandas de la invención las temperaturas mínimas para que funcionasen satisfactoriamente, eran menores de -24°C (esta fué la temperatura mínima a la que se hicieron ensayos).

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 14 de febrero de 1962, bajo el número 5649/62, se acoge a los beneficios del artículo 51 -- del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

12. - Mejoras introducidas en la fabricación de neu-

284761



máticos para vehículos de carretera caracterizadas porque los mismos tienen por lo menos su parte de banda de rodadura compuesta de una composición vulcanizada de un caucho sintético copolímero de butadieno-estireno que tiene un --
5 contenido de estireno de 30% a 55% en peso y correspondientemente un contenido de butadieno de 70% a 45% en peso, teniendo el copolímero un contenido suficiente de aceite hidrocarbonado incorporado antes de la coagulación del látex del cual se deriva el copolímero, estando el peso de este
10 aceite añadido a 100 partes en peso del copolímero dentro de la gama de 0 a 50 partes para dar una temperatura de -- transición de segundo orden del copolímero extendido con - aceite y/o de la composición vulcanizada menor de -35°C.

22. - Mejoras según el punto 1, según las cuales la
15 temperatura de transición de segundo orden mencionada está dentro de la gama de -35°C a -48°C.

32. - Mejoras según los puntos 1 o 2 según las cuales la composición mencionada se deriva de un copolímero - que tiene un contenido de estireno de $36 \pm 2\%$ en peso y, -
20 correspondientemente, un contenido de butadieno de $64 \pm 2\%$ en peso, siendo de 30 ± 10 partes el peso del aceite hidrocarbonado añadido a 100 partes en peso del copolímero antes de la coagulación.

42. - Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales el aceite hidrocarbonado presente en la composición mencionada incluye, aparte del aceite incorporado antes de la coagulación del látex del cual se deriva el copolímero, aceite con o sin alquitrán que asciende a 5% - 10% en peso (referido al peso del copolímero más el
30 aceite extendedor ya incorporado) incorporado cuando se es-

284761



tá preparando el copolímero coagulado.

52. - Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores según las cuales la composición mencionada contiene de 45% a 75% en peso referido al peso del copolímero más aceite extendedor incorporado antes de la coagulación, de negro de humo.

62. - Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores según las cuales la composición mencionada se deriva de un copolímero que en su estado no preparado tiene una viscosidad Mooney "MI-4" a 120°C de 30 a 65.

72. - Mejoras según el punto 6, según las cuales la composición mencionada se deriva de un copolímero que en su estado no preparado tiene una viscosidad Mooney "MI-4" a 120°C de 35 a 55.

82. - Mejoras introducidas en la fabricación de neumáticos para vehículos de carretera.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

26 ABR. 1963

P.A.

Alberto de Eizaburu