

280733

26 SEP. 1963



P.- 24.407  
Case nº D. 3605  
British Appln  
nº 13079/62

280733<sup>26</sup>

REHECHA I

286733

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 4 de Abril de 1963, con el nº 286.733

e n

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 FABRICACIÓN DE  
PREPARADOS DE CAUCHO VULCANIZADO "

-----  
Esta composición se refiere a composiciones de caucho vulcanizado y, especialmente, a composiciones de caucho vulcanizado para uso como bandas de rodamiento de cubiertas neumáticas.

5

De acuerdo con la presente invención, una composición de caucho vulcanizado comprende un aceite extendedor y un copolímero de un dieno conjugado con alfa-metil estireno en cantidad de, por lo menos, 30% en peso del copolímero, o con alfa-metilestireno y estireno, en la cual la cantidad total de alfa-metil estireno

10

286733

26



y estireno es de 30% en peso, por lo menos, del copolímero y en la cual la cantidad de alfa-metilestireno es de 15% por lo menos del peso del copolímero.

De acuerdo también con la presente invención, una cubierta neumática tiene por lo menos la parte de banda de rodadura, que comprende una composición de caucho vulcanizado de acuerdo con el párrafo inmediatamente precedente.

El copolímero debe comprender, por lo menos, un 15% en peso de alfa-metilestireno, y puede contener hasta un 70% en peso de estireno total (es decir, alfa-metil estireno y estireno (si está presente), considerados juntos). El copolímero debe contener, preferiblemente, más de un 20% en peso de alfa-metilestireno en un contenido de estireno total de 40 á 50% en peso del copolímero. Se prefiere, especialmente, que el copolímero contenga alfa-metilestireno sin estireno, en cantidad de 30 a 40% en peso del copolímero. El dieno conjugado puede ser una olefina alifática que contiene 2 enlaces no saturados y que es, preferiblemente, butadieno, pero que puede ser isopreno.

El aceite será generalmente uno de los tipos conocidos de aceites extendedores, tales como aceite mineral ligero, por ejemplo parafina líquida (de la viscosidad del producto medicinal vendido bajo este nombre) o una fracción aromática de aceite mineral, pero puede ser utilizado cualquier aceite que sea compatible con el copolímero y que comunique plasticidad a la composición. Tales aceites se caracterizan por una volatilidad baja y por una capacidad para disolverse en o pa-



ra mezclarse con caucho.

286733

Los aceites minerales preferidos son las fracciones parafínicas, nafténicas y aromáticas, que tienen una constante de peso específico-viscosidad mayor de 0,791. La constante peso específico-viscosidad puede ser obtenida a partir de la fórmula general:

$$C.P.E-V = \frac{G - 0,24 - 0,022 \log (V_2 - 35,5)}{0,755}$$

donde G = peso específico a 15,5°C, y  $V_2$  = viscosidad Saybolt a 99°C. Para más detalles véase "Industrial & Engineering Chemistry", 20, 1928, pág. 641.

La cantidad de aceite que se mezcla con el polímero puede ser de hasta un 50% en peso del copolímero, pero, en general, debe ser menor de 40% en peso y, preferiblemente, es de 15% a 30%. El aceite puede ser añadido al copolímero al ser fabricado éste, o puede ser añadido más tarde en un mezclador interno con otros ingredientes de la composición.

La composición de caucho, especialmente cuando ha de ser utilizada para formar la banda de rodadura de una cubierta neumática, debe contener preferiblemente una carga, tal como negro de humo, pudiéndose añadir, si se desean, otros ingredientes, tales como antioxidantes, antiozonizantes y agentes contra el cuarteado por flexión. La cantidad de negro de humo depende del uso al que se destina la composición, pero por lo general, será de 20 a 80% en peso del copolímero. Se obtienen resultados especialmente buenos, cuando la cantidad de negro de humo es de 40 a 60% en peso del copolímero.

280733



Las composiciones se vulcanizan de manera conocida, empleando agentes de vulcanización, tales como azufre y aceleradores de vulcanización. La cantidad de azufre que se utiliza afecta la blandura de la composición de caucho vulcanizado resultante y puede ser convenientemente de 0,5 por ciento a 4 por ciento en peso del copolímero. Para algunas aplicaciones es conveniente que la cantidad de azufre se mantenga en el mínimo posible, con el fin de que la composición sea tan blanda como sea posible. Un compuesto típicamente bueno puede ser obtenido utilizando un 1 por ciento en peso de azufre.

Las composiciones de la presente invención son generalmente más blandas, tienen una velocidad de crecimiento del corte más baja y una resistencia a la abrasión más alta, que las composiciones similares preparadas a partir de copolímeros de butadieno y estireno. Las composiciones de la presente invención poseen también una elasticidad relativamente elevada y una baja pérdida de fuerza en el margen de temperatura de 30 a 80°C, lo que las hace eminentemente adecuadas para uso como bandas de rodadura para cubiertas. Las bandas de rodadura para cubiertas tienen una temperatura de funcionamiento más baja que las cubiertas usuales, poseyendo un comportamiento superior en condiciones húmedas.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos, en los que todas las partes se dan en peso:

#### EJEMPLO I

Se prepararon tres composiciones polímeras A, B y C, de acuerdo con la siguiente fórmula:



		<u>Parte (es)</u>
	Polímero	100
	Negro de humo SAF	50
	Aceite mineral	7
5	Acido esteárico	1
	Oxido de zinc	3
	Fenil beta-naftilamina	0,75
	6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína	0,75
	Azufre	1
10	Benzotiacil-2-monociclohexil sulfenamida	1

286733

La composición A se preparó a partir de un copolímero de butadieno y estireno, que contenía 41,7 por ciento en peso de estireno y que contenía 20 partes de un aceite para tratamiento de caucho. El aceite para tratamiento de caucho era un aceite nafténico, que tenía una constante de peso específico-viscosidad de aproximadamente 0,88 y una viscosidad Saybolt de aproximadamente 48 a 99°C.

La composición B se preparó a partir de un copolímero de butadieno y alfa-metil estireno, que contenía 34 por ciento en peso de alfa-metil estireno. Este se mezcló también con aceite, como el copolímero de la composición A.

La composición C fué preparada a partir de un copolímero de butadieno y alfa-metil estireno que contenía 40 por ciento de alfa-metil estireno y 20 partes de un aceite extendedor por 100 partes de copolímero, como se utilizó en la composición A.

Las composiciones se mezclaron cada una de

286733



ellas en mezcladores internos, y se vulcanizaron muestras a 148°C durante varios espacios de tiempo. Se ensayaron las muestras vulcanizadas y se determinaron sus propiedades físicas. Estas se relacionan abajo en la Tabla I.

5

T A B L A I

		Tiempo de curado	A	B	C
	Plasticidad Mooney a 120°C		51.5	72.5	53.5
	Carbonización (minutos)		93.0	105.5	124.0
10	Dureza British Standard (grados)	20	57.5	50.0	50.0
		40	60.0	55.0	54.0
		60	63.5	55.5	56.0
		80	63.0	57.0	58.5
	Elasticidad medida con el péndulo (% a 50°C)	20	40.0	49.0	44.0
		40	42.5	50.5	48.0
		60	43.5	52.0	49.0
		80	43.0	52.0	49.5
15	Resistencia al desgarre ASTM (kg/cinta) a 21°C.	50	16.2	14.6	12.6
	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	50	202	178	164
	Índice de resistencia a la abrasión: 2º de deslizamiento		100	118	
	2 3/4º de deslizamiento		100	134	
20	Módulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	50	74	71	63
	Alargamiento a la rotura (%)	50	696	514	534
	Velocidad de corte Gerke-Rainier (mm/hora) (por flexión en 70º a 300 c.p.m.)	50	0.206	0.162	0.157
25	Transición de 2º orden (Temp. °C) por dilatómetro	50	-48.5	-50	-60
	Densidad de reticulación (Mc <sup>-1</sup> x 10 <sup>4</sup> ) (por hinchamiento a equilibrio en tolueno)	60	1.11	1.18	1.11

Los resultados demuestran que las composiciones preparadas a partir de un copolímero de butadieno

30

286733



y un alfa-metil estireno, poseen una elasticidad más elevada para cualquier tiempo de curado dado, tienen una dureza más baja, y una velocidad de crecimiento de corte más baja que la composición A. En este caso, la composición B tenía un índice de resistencia a la abrasión más elevado de acuerdo con los ensayos de remolque en carretera (ver D.J.Walker y J.G.Smith, "Transactions of the Institution of the Rubber Industry", p.217, 1962).

Se midió la pérdida de fuerza de las tres composiciones para diversas temperaturas, utilizando la máquina de Bulgin-Hubbard como se describe en "Transactions of the Institution of the Rubber Industry", 34, p. 201 (1958) y los resultados demuestran que entre unos 30°C y 100°C las composiciones B y C tenían una pérdida de fuerza más baja que la composición A, cuando se vulcanizaron para obtener una pérdida de fuerza similar a unos 130°C. La pérdida de fuerza de las composiciones se muestra en el dibujo que se acompaña. Por debajo de 100°C, las composiciones B y C son más blandas que la composición A, vulcanizadas para obtener un módulo similar a 140°C.

Datos de dureza de la máquina de Bulgin-Hubbard

T A B L A 2 Deflexión (mm)  
a 20 kg

<u>Temperatura, °C.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
0	0.52	0.65	0.60
20	0.93	1.25	1.14
40	1.59	1.80	1.82
60	2.07	2.20	2.28

286733



T A B L A 2 (Cont.)

	<u>Temperatura, °C.</u>	<u>Deflexión (mm)</u> <u>a 20 kg</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
5	80	2.27	2.42	2.72
	100	2.70	2.62	3.00
	120	2.95	2.75	3.12

T A B L A 3

	<u>Temperatura, °C.</u>	<u>Módulo de compresión</u> <u>Dinámica</u> <u>kg/cm<sup>2</sup></u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10	20	129.2	107.1	113.0
	50	75.5	67.5	61.0
15	80	57.8	51.3	43.5
	110	47.6	44.3	45.8
	140	44.2	42.6	45.8

EJEMPLO II

20

Se prepararon de acuerdo con la fórmula siguiente, seis composiciones polímeras D, E, F, G, H e I.

	<u>Parte (es)</u>
Polímero	100
25 Negro de humo SAF	50
Aceite mineral	7
Acido esteárico	1
Oxido de zinc	3
Fenil beta-naftilamina	0.75
30 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína	0.75



EJEMPLO II (Cont.)

286733

	<u>Parte (es)</u>
Azufre	1
Benzotiacil-2-monociclohexil sulfenamida	1

5 La composición D se preparó a partir de un copolímero de butadieno y estireno, que contenía 42 por ciento en peso de estireno, y que contenía 20 partes de un aceite para tratamiento de caucho.

10 La composición H se preparó utilizando una parte de la misma tanda de copolímero, la cual había sido extendida con 30 partes de un aceite para tratamiento de caucho. El aceite para tratamiento de caucho era un aceite nafténico que tenía una constante de peso específico-viscosidad de aproximadamente 0,88, y una viscosidad Saybolt de aproximadamente 48 a 99°C.

15 Las composiciones E e I se prepararon a partir de una tanda de copolímero de butadieno y alfa-metil estireno que había sido dividida y extendida con 20 y 30 partes respectivamente del aceite. Esta tanda de copolímero contenía 39 por ciento en peso de alfa-metilestireno.

20 La composición F fué preparada después de copolimerizar con la misma relación básica de carga de monómero 50/50 que para las composiciones E e I, pero con estireno y alfa-metil estireno mezclados, como único componente de la carga, y en las proporciones de 25/25 de estireno a alfa-metilestireno. Para preparar la composición F, se extendió el terpolímero con 20 partes en peso del aceite para tratamiento de caucho.

30 La composición G fué obtenida después de

286733

26 S



copolimerizar, utilizando la misma relación básica de carga de monómero 50/50 que para las composiciones E e I, pero con estireno y alfa-metil estireno mezclados, como único componente de la carga, siendo las proporciones de 35/15, para obtener menos de 15 partes de alfa-metil estireno por peso de polímero. Para preparar la composición G se extendió el terpolímero con 20 partes en peso de aceite para tratamiento de caucho.

Las composiciones se mezclaron cada una en mezcladores internos, y se vulcanizaron trozos de ensayo a 148°C. durante 50 minutos. Se ensayaron los trozos de ensayo vulcanizados y se determinaron sus propiedades físicas. En la Tabla 4 a continuación se enumeran los resultados para los copolímeros extendidos con 20 partes de aceite:

T A B L A 4

	D	E	F	G
20 Plasticidad Mooney a 120°C	69	69	56	80
Tiempo de carbonización (minutos)	62	75	54	64
Elasticidad (% de rebore a 50°C con péndulo de Dunlop/Healey)	52	54	52	54
25 Resistencia al desgarre ASTM a 21°C. (kg/cinta)	17.2	16.0	15.3	13.6
a 100°C.	11.7	10.8	10.9	8.5
Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	244	222	219	195
Módulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )	85	73	76	85
Alargamiento a la rotura (%)	570	560	580	490
30 Dureza British Standard (grados)	56	55	53	57
Velocidad de crecimiento de corte de Gerke-Rainier (mm/hora) (por flexión a 70° a 300 c.p.m.)	0.33	0.22	0.21	0.32

286733



Los resultados arriba indicados solo demuestran una ventaja para las composiciones E y F en cuanto a su resistencia al crecimiento de corte, pero las Tablas 5 y 6 muestran a continuación propiedades dinámicas superiores, y la resistencia superior al crecimiento de corte está completamente de acuerdo con los resultados de la Tabla 1. En la Tabla 4, la resistencia al crecimiento de corte superior de las composiciones preparadas a partir de copolímeros con una proporción de alfa-metil estireno, no es apreciable para la composición G, la cual tiene menos de 15 partes de alfa-metil estireno.

La pérdida de fuerza de las composiciones D, E, F, G, H, e I, se midió utilizando la máquina de Bulgin-Hubbard. La composición de cadenas de copolímero cauchoide tiene un efecto relativamente pequeño sobre las propiedades a temperaturas de aproximadamente 130°C, cuando los resultados obtenidos se determinan más por el peso molecular y el grado de reticulación. Las variaciones en el último pueden evitar que resulte claramente evidente a bajas temperaturas, cualquier diferencia debida a la composición del polímero. Por esta razón, fué necesario expresar todos los resultados como porcentaje del resultado obtenido a una temperatura alta. Los resultados de la Tabla 5 a continuación, están expresados todos de esta manera como si todas las composiciones tuvieran una pérdida de fuerza común para una carga de 20 kilos, de 100 julios por revolución a 130°C.

286733



TABLA 5

Temperatura °C.	Pérdida de fuerza en julios/revolu- ciones para 20 kg de carga			
	D	E	F	G
5				
20	164	127	130	155
40	131	115	114	139
60	132	108	108	122
10	80	124	107	110
100	112	107	105	109
120	104	100	101	102
130	100	100	100	100

Estos resultados demuestran que la pérdida de fuerza de las composiciones E y F preparadas a partir de copolímeros con una proporción sustancial de alfa-metil estireno, es más baja que para la composición D, pero que esta ventaja es despreciable en el caso de la composición G, la cual tiene menos de 15 partes de alfa-metil estireno.

Los resultados de la Tabla 5 se refieren todos a copolímeros que contienen solamente 20 partes de aceite por peso de copolímero. La siguiente Tabla 6 demuestra que los copolímeros con alfa-metil estireno en lugar del estireno, producen también composiciones con una pérdida de fuerza relativamente baja cuando se extienden con 30 partes en peso de aceite.

286733



T A B L A 6

Temperatura, °C	Pérdida de fuerza en julios/revolu- ciones para 20 ki los de carga	
	H	I
5		
20	173	150
40	142	143
60	137	127
80	128	114
10	100	105
120	107	100

Esta solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Gran Bretaña el 5 de Abril de 1962, bajo el  
nº 13079/62, se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

25

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

30

1.- Mejoras introducidas en la fabricación  
de preparados de caucho vulcanizado caracterizados porque  
los mismos comprenden un aceite extendedor y un copolímero

286733



de un dieno conjugado con alfa-metilestireno en proporción de al menos 30% en peso del copolímero, o con alfa-metilestireno y estireno en el que la proporción total de alfa-metilestireno y estireno es de al menos 30% en peso del copolímero, y en el cual la proporción de alfa-metilestireno es de al menos 15% en peso del copolímero.

2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, según las cuales la proporción total de alfa-metilestireno y estireno (si lo hay) es hasta del 70% en peso del copolímero.

3.- Mejoras de acuerdo con el vulcanizado del punto 1 ó 2, según las cuales la proporción de alfa-metilestireno es de al menos 20% en peso en un contenido total de estireno de 40 a 50% en peso del copolímero.

4.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque dichos preparados comprenden un aceite extendedor y un copolímero de un dieno conjugado con alfa-metilestireno en proporción de 30% a 40% en peso del copolímero en ausencia de estireno.

5.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, según las cuales el dieno conjugado es butadieno.

6.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, según las cuales el dieno conjugado es isopreno.

7.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, según las cuales el aceite extendedor tiene una constante de densidad y viscosidad (tal como se define en lo antecedente) mayor de 0,791.

8.- Mejoras de acuerdo con el punto 7,

286733



según las cuales la proporción de aceite extendedor es hasta de 50% en peso del copolímero.

5 9.- Mejoras de acuerdo con el punto 8, según las cuales la proporción de aceite extendedor es menor del 40% en peso del copolímero.

10 10.- Mejoras de acuerdo con el punto 9, según las cuales la proporción de aceite extendedor es tá comprendida entre 15% y 30% en peso del copolímero.

11.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque dichos preparados contienen negro de humo.

12.- Mejoras de acuerdo con el punto 11, según las cuales la proporción de negro de humo es de 20% a 80% en peso del copolímero.

15 13.- Mejoras de acuerdo con el punto 12, según las cuales la proporción de negro de humo es de 40% a 60% en peso del copolímero.

14.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE PREPARADOS DE CAUCHO VULCANIZADO.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

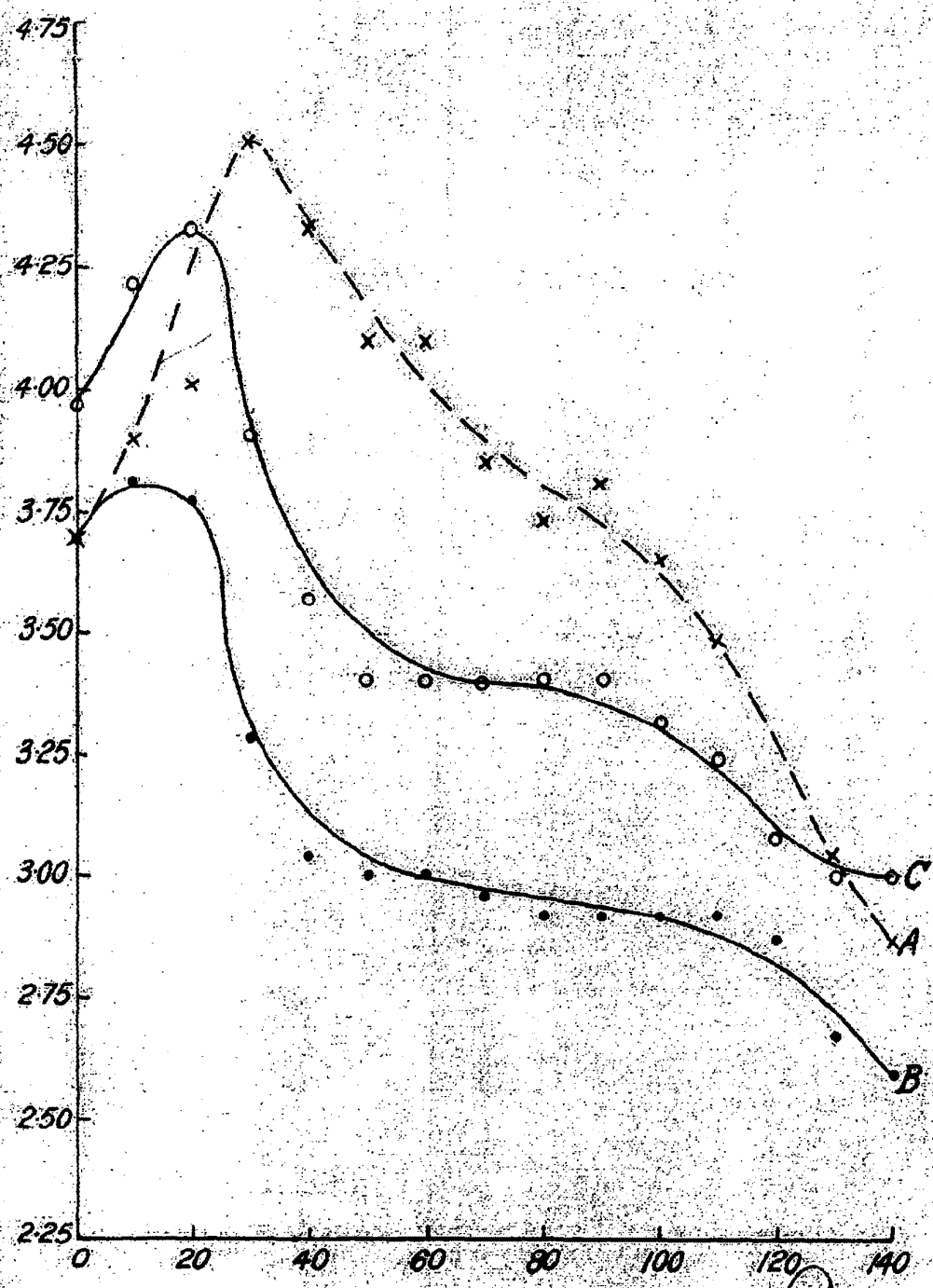
Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 26 SEP. 1963

P. A.

Alberto de Elizaburt  
C. O. S. S.

286733



*Handwritten signature*