



PATENTE DE INVENCIÓN

=====

Docket Nº 3688-2

337317

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA
DE ELASTOMEROS UTILIZABLE PARA FORMAR
LOS COSTADOS DE UNA LLANTA NEUMÁTICA".

Solicitante: UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en: 1230 Avenue of the Americas, New York 20, NEW YORK, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a nuevas composiciones para llantas neumáticas. En la manufactura de llantas neumáticas se presenta un problema particular en cuanto a la provisión de una composición para el costado de la carcasa que resista el

5.

337317

BUENOS AIRES 1951

- resquebrajamiento bajo la influencia de factores adversos como son la exposición a agentes atmosféricos especialmente en una atmósfera que contenga ozono en cantidad apreciable y, en especial, en condiciones de flexión dinámica a la que se ven sometidos de la llanta durante su uso. El proporcionar una mejor resistencia a la rotura y al mismo tiempo una buena resistencia a la abrasión y buena adherencia a las partes subyacentes de la llanta, ha constituido siempre un problema particularmente difícil.

- Según el invento, una composición que se puede usar para fabricar los costados de una llanta neumática comprende una mezcla de terpolímero de dos alfa-monocolefinas diferentes y dicitlopentadieno, con uno o más de otros elastómeros, conteniendo de 10 a 35 partes en peso de terpolímero por cada 100 partes en peso del total de los elastómeros.

- Las composiciones elaboradas, según el invento, dan productos de bandas blancas y cubrejuntas negras que resultan notablemente resistentes a la rotura producida por ozono, además de proporcionar otras cualidades deseables en las composiciones para bandas blancas y cubrejuntas. Los resultados mejorados que se consiguen con el invento no se obtienen con todos los terpolímeros basados en dos alfa-monocolefinas diferentes junto con una composición de dieno conocida comúnmente con la designación genérica de EPDM. Los resultados se obtienen solamente con terpolímeros que comprendan dicitlopentadieno y los dienos

337317



alternativos, como por ejemplo, 1,4-hexadieno, o norborneno de metileno, no proporcionan mezclas que resistan la rotura producida por el ozono. Por lo tanto, se ha descubierto que son esenciales los terpolímeros en los que el tercer monómero sea dicitlopentadieno para conseguir los fines de obtener una mezcla elastómera que ofrezca una resistencia excepcional a la rotura producida por ozono.

5.

10.

15.

20.

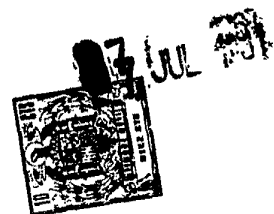
25.

30.

Las composiciones típicas del invento para bandas blancas están compuestas de una mezcla elastómera que contiene, en 100 partes en peso de elastómeros de 15 a 35 partes de terpolímero de etilenpropilen-dicitlopentadieno y, de una forma correspondiente, de 85 a 65 partes de otro elastómero, normalmente una goma de polímero de dieno conjugado, tanto una goma de homopolímero como es el poliisopreno (caucho natural o poliisopreno sintético) o polibutadieno (solución o emulsión polimerizadas), como un copolímero que contenga una mayor proporción de un dieno conjugado, como son los copolímeros de butadieno con estireno, acrilonitrilo, vinilpiridina y monómeros similares monoetílicamente insaturados copolimerizables solos o mezclados.

En otra forma del invento, la composición para bandas blancas comprende, en 100 partes del elastómero, de 10 a 30 partes de terpolímero de etilenpropilen-dicitlopentadieno, de 10 a 30 de goma de policloropreno, de 10 a 30 partes de elastómero de polietileno clorosulfonado y de 30 a 70 partes de otro elastómero que sea una goma de polímero de dieno

337317



conjugado, según se ha descrito.

- Estas composiciones para bandas blancas se hallan desprovistas, como es lógico, de negro de humo y pueden contener los diversos ingredientes de mezcla tradicionales de las composiciones para bandas blancas, principalmente agentes vulcanizantes, como son el azufre o vulcanizantes que cedan azufre, aceleradores, plastificantes o aditamentos de elaboración, pigmentos blancos, como son el óxido de cinc, sílice, o dióxido de titanio y otros. Es tan grande su resistencia a la acción del tiempo, incluyendo los efectos contrarios producidos por el ozono, que no es necesario añadir ningún antiozonante orgánico adicional como los necesarios en las composiciones tradicionales de bandas y cubrejuntas. La composición del invento, desprovista de antiozonantes orgánicos (naturalmente, los elastómeros empleados pueden contener pequeñas cantidades residuales de los estabilizadores que se añaden normalmente a los polímeros durante su manufactura) resulta económica a este respecto y elimina las dificultades de la decoloración que surgen con frecuencia de las composiciones tradicionales.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Las composiciones típicas para cubrejuntas, según el invento, están compuestas de mezclas elastómeras que contienen, en 100 partes en peso del elastómero, de 15 a 35 partes de terpolímero de etilenpropilen-diciclo-pentadieno, de 15 a 35 partes de goma de policloropreno y de 40 a 60 partes de otro elastómero, normalmente un elastómero de dieno conjugado, según se ha descrito con relación a la composición
- 25.
 - 30.

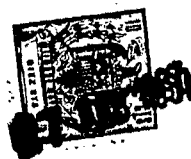
337317



5. para bandas blancas. La composición de la cubrejunta se distingue además porque contiene de 20 a 30 partes de negro de humo por cada 100 partes del peso total de los elastómeros. De nuevo, esta composición contiene además otros ingredientes de mezcla tradicionales, principalmente agentes vulcanizantes, como son el azufre o vulcanizantes que liberan azufre, aceleradores, plastificantes y aditivos de elaboración. Al igual que el material descrito anteriormente para
10. bandas blancas, el presente material de cubrejuntas, aunque carece del compuesto anti-ozono que se añade corrientemente (a pesar de que, como es lógico, pueda haber presente algo de residuo del estabilizador añadido en la manufactura de los polímeros), es notablemente resistente a la rotura producida por ozono
15. y otras formas de envejecimiento.

- El EPDM particular que se emplee en el invento es un factor crítico, según se ha indicado ya. En términos generales, se puede definir como un terpolímero vulcanizable al azufre, insaturado, con dos
20. alfa-monocolefinas diferentes, por lo menos, (normalmente etileno y propileno, aunque se pueden emplear otros pares de alfa-monocolefinas) con diciticlopentadieno como tercer monómero para conferir insaturación
25. y capacidad de vulcanización al azufre. La criticidad del uso de diciticlopentadieno-EPDM se pone de relieve por el hecho de que los EPDM en los que el tercer monómero no es diciticlopentadieno, por ejemplo, EPDM en el que el tercer monómero es 1,4-hexadieno
30. o EPDM en el que el tercer monómero es metilen nor-

337317



borneno, dan resultados insatisfactorios, según se demostrará en los ejemplos que se expondrán más adelante. Preferentemente, el EPDM empleado contiene del 45 al 70% de etileno combinado, del 30 al 55% de propileno combinado y del 2 al 12,5% de diciticlo-pentadieno combinado (correspondiente a un índice de yodo de 4 a 25).

5.

El EPDM empleado frecuentemente tiene una viscosidad del orden de 25 a 120 ML-4-100°C.

10.

El EPDM empleado puede ser diluido con aceite, con 15 a 100 o más partes de un aceite no decolorante, por 100 partes de EPDM, por ejemplo.

15.

Las composiciones del invento pueden prepararse del modo tradicional empleando la maquinaria normal para mezcla y formación. Los materiales mezclados, normalmente en forma de tiras extruídas o calandradas de tamaño apropiado, se aplican a la carcasa bruta del neumático, convenientemente mientras se sostiene la carcasa en el tambor normal de construcción de llantas, después de lo cual se dá forma y se vulcaniza el neumático en un molde en condiciones normales. Se comprenderá que la composición para bandas blancas se aplica normalmente a la carcasa de una forma directa, mientras que la cubrejunta se deposita sobre el material de la banda blanca. En el tipo de llanta neumática que tiene una banda blanca relativamente estrecha la cubrejunta cubre normalmente todo el costado de la llanta y después de la vulcanización se quita una banda de cubrejunta dejando al descubierto una banda del material blanco. Si se

20.

25.

30.

- 7 -
337317



- desea hacer un neumático con una amplia banda blanca, se suele aplicar una cubrejunta relativamente estrecha superpuesta solamente en una parte marginal del material blanco en la unión entre la banda blanca y el piso o banda de rodadura negra del neumático.
5. Después de la vulcanización del neumático, se rebaja parte del material de la cubrejunta superpuesto al material blanco para dejar una unión uniforme y limpia entre el material blanco y el negro.
10. A continuación se exponen algunos ejemplos del invento para más detalle y tomando los planos adjuntos como referencia, en cuyos planos:
- La figura 1, es un bosquejo hecho de una fotografía de muestras de prueba de composiciones para neumáticos de costados blancos después de someterlas a una prueba de flexión dinámica al aire libre.
15. La figura 2, es un bosquejo hecho de una fotografía similar de muestras de prueba de composiciones para cubrejuntas; y
20. La figura 3 es una vista esquemática en sección de una llanta neumática que incorpora un costado blanco y una cubrejunta, según el invento.
- Tomando el plano como referencia, en particular la figura 3, la modalidad representada del invento comprende un neumático que tiene una carcasa reforzada de tejido 10 (el tejido, naturalmente, recubierto con un material de carcasa normal) con una banda superpuesta de rodadura 11 y un costado negro 12 de composición de tipo tradicional en un lado.
25. En el otro lado, hay una capa de material blanco de
- 30.

337317⁸ -



5. costado 13 del invento cubierto en su mayor parte por material de cubrejuntas 14 del invento, a excepción de una zona relativamente estrecha 15 en la que el material de la cubrejunta ha sido rebajado para dejar al descubierto una banda de material blanco.

10. Los materiales de la superficie de rodadura, carcasa y costado negro, pueden combinarse de acuerdo con la práctica tradicional y están normalmente basados en elastómeros de dieno conjugado altamente insaturado, principalmente copolímero de butadieno-estireno, poliisopreno (natural o sintético) o polibutadieno (solución o emulsión).

15. Los ejemplos siguientes, en los que todas las partes se expresan en peso, servirán para ilustrar el invento con mayor detalle.

EJEMPLO 1 -

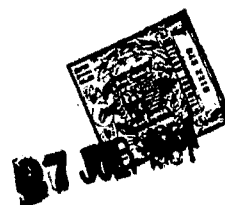
20. Se prepararon una serie de cuatro materiales blancos diferentes basados en caucho natural solo, o caucho natural mezclado con tres EPDMs diferentes, según se ilustra en la Tabla 1 siguiente. El material 1-A, a base de caucho natural solamente, se incluye como material de contrastación. El material 1-B, a base de caucho natural más EPDM elaborado con dicitropentadieno como tercer monómero, representa el
25. invento. El material 1-C y el material 1-D, a base de caucho natural más EPDMs elaborados con 1,4-hexadieno o metilen norborneno, respectivamente, están fuera del invento y se incluyen con fines comparativos. El EPDM de dicitropentadieno empleado en este
- 30.



337317

- ejemplo contiene un 62% de etileno, un 33% de propileno y un 5% de dicitlopentadieno (índice de Iodo 10); tiene una viscosidad Mooney de 53 ML-4-100°C. El EPDM de 1,4-hexadieno empleado contiene aproximadamente un
5. 46% de etileno, 47% de propileno y un 7% de 1,4-hexadieno (índice de Iodo 12); tiene una viscosidad Mooney de 82 ML-4-100°C. El EPDM de metilen norborneno empleado contiene aproximadamente un 55 % de etileno, 42,5% de propileno y un 2,5% de metilen norborneno
10. (índice de Iodo 6); tiene una viscosidad Mooney de 90 ML-4-100°C. Las muestras moldeadas de los materiales se vulcanizaron durante 30 minutos a 160°C y después se sometieron a una prueba de flexión dinámica al aire libre en Naugatuck, Connecticut, así como a
15. una prueba en caja con atmósfera de ozono (a un 12,5% de alargamiento; una concentración de ozono de 50 partes por cien millones; y una exposición total de 636 horas) y también a una prueba de envejecimiento estático en Naugatuck, Connecticut (29 días en total),
20. obteniéndose los resultados expuestos en la Tabla 1. En la tabla, VVS representa resquebrajamiento ligerísimo, VS representa resquebrajamiento muy ligero, S representa resquebrajamiento ligero y O representa resquebrajamiento normal; OK indica que no hubo rotura alguna.
- 25.

337317



T A B L A 1.

Costados Blancos.

	<u>1-A</u>	<u>1-B</u>	<u>1-C</u>	<u>1-D</u>
Caucho natural	100.00	80.00	80.00	80.00
Diciclo-pentadieno EPDM	-	20.00	-	-
1,4-hexadieno EPDM	-	-	20.00	-
Metilen norborneno EPDM	-	-	-	20.00
Dióxido de titanio	35.00	35.00	35.00	35.00
Oxido de cinc	35.00	35.00	35.00	35.00
Acido esteárico	2.00	2.00	2.00	2.00
Aceite ligero de elaboración	5.00	5.00	5.00	5.00
Cera	5.00	5.00	5.00	5.00
N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida	0.35	0.35	0.35	0.35
Azufre	3.50	3.50	3.50	3.50

Flexión Dinámica al Aire Libre (Kilociclos).

VVS	774	1671	1671	1671
VS	1671	-	1913	-
S	-	-	-	-
C	1913	-	-	1913
Estado a 2000 KG:	C	VVS	VS	C

Caja de Ozono (Horas)

VVS	4	-	4	8
VS	-	-	8	18
S	-	-	18	-
C	-	-	180	-
Estado a 636 horas:	VVS	OK	C	VS

Exposición Estática al Exterior (Días)

VVS	-	-	-	-
VS	-	-	-	-
S	-	-	-	-
C	29	-	-	-
Estado al cabo de 29 días:	C	OK	OK	OK



337317

- Observando la Tabla 1 y examinando la figura 1, en la que se representa una fotografía de las muestras de flexión dinámica después de 2.000 kilociclos, se verá que el material 1-B de diciticlo-pentadieno EPDM muestra un estado de resquebrajamiento ligero solamente, mientras que los otros materiales de EPDM 1-C y 1-D se resquebrajaron casi como el material de caucho natural de contrastación 1-A. Puesto que el área del costado de los neumáticos se halla normalmente bajo una constante flexión dinámica y esfuerzo dinámico, debemos hacer hincapié en los datos de las pruebas dinámicas. Esta prueba ha coincidido con las experiencias reales realizadas con materiales del invento.
5. EJEMPLO 2 -
10. Se prepararon una serie de cuatro materiales diferentes para cubrejuntas a base de caucho natural solo con neopreno, o caucho natural/neopreno más tres EPDMs diferentes, según se ilustra en la
15. Tabla 2 siguiente. El material 2-A, a base de caucho natural-neopreno, se incluye como material de contrastación. El material 2-B, a base de caucho natural, neopreno y EPDM elaborado con diciticlo-pentadieno, representa el invento. Los materiales 2-C y 2-D, a base de caucho natural-neopreno más EPDMs elaborados
20. con 1,4-hexadieno o metilen norborneno, respectivamente, están fuera del invento y se incluyen con fines comparativos. El diciticlo-pentadieno EPDM, el 1,4-hexadieno EPDM y el metilen norborneno EPDM, son
25. los mismos que los indicados en el ejemplo 1. Las
- 30.

337317



5. formulaciones y resultados de las pruebas sobre muestras vulcanizadas durante 30 minutos a 160°C se ilustran en la Tabla 2, para una prueba de flexión dinámica al aire libre realizada en Naugatuck, Connecticut (3500 kilociclos en total), una prueba en caja de ozono (50 partes por cien millones, de ozono; 12,5% de alargamiento; total exposición 816 horas), y una prueba estática al aire libre en Naugatuck, Connecticut (26 días en total).

337317

- 13 -

T A B L A 2

Gubrejuntas.

	<u>2-A</u>	<u>2-B</u>	<u>2-C</u>	<u>2-D</u>
Caucho natural	50.00	50.00	50.00	50.00
Diciclopentadieno EPDM	-	20.00	-	-
1,4-hexadieno EPDM	-	-	20.00	-
Metilen norborneno EPDM	-	-	-	20.00
Neopreno	50.00	30.00	30.00	30.00
Negro de humo (FEF)	25.00	25.00	25.00	25.00
Oxido de cinc	3,50	3.50	3.50	3.50
Acido esteárico	2.00	2.00	2.00	2.00
Aceite ligero de elaboración	3.00	3.00	3.00	3.00
Disulfuro de 2-benzotiacil	0.50	0.50	0.50	0.50
Difenil guanidina	0.35	0.35	0.35	0.35
Azufre	1.30	1.30	1.30	1.30

Flexión Dinámica al Aire Libre (Kilociclos)

VVS	379	-	492	492
VS	1705	-	1705	1705
S	-	-	-	-
C	3554	-	3327	3559
Estado a los 3500 KC;	C	OK	C	C

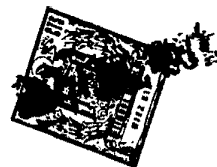
Caja de Ozono (horas)

VVS	32	-	144	-
VS	48	-	384	-
S	96	-	684	-
C	144	-	-	384
Estado al cabo de 816 horas:	C	OK	S	C

Exposición Estática al Aire Libre (días)

VVS	7	-	-	-
VS	14	-	-	-
S	-	-	-	-
C	-	-	-	-
Estado al cabo de 26 días:	VS	OK	OK	OK

337317



- Observando la Tabla 2 y examinando la figura 2, en la que se representa una fotografía de las muestras de la prueba dinámica a los 3500 kilociclos, se verá que el material 2-B de dicitlopentadieno EPDM se halla libre de roturas mientras que la muestra de contrastación 2-A y los otros materiales 2-C y 2-D se resquebrajaron gravemente (de hecho, los materiales 2-C y 2-D se hallaban en peor estado que la muestra de contrastación 2-A). La exposición en la caja de ozono demuestra que el dicitlopentadieno EPDM proporciona una protección completa mientras que otros polímeros de EPDM fallaron en las cubrejuntas.
- 5.
- 10.

- Es particularmente notable el hecho de que esta resistencia a la rotura elevadamente mejorada se consigue al par que se mantiene una adherencia satisfactoria entre materiales y a los materiales que componen la carcasa y costados del neumático.
- 15.

EJEMPLO 3 -

- Este ejemplo ilustra la práctica del invento con terpolímeros de etilen-propilen-dicitlopentadieno con diversas viscosidades, diversos índices de Iodo y diversas proporciones de etileno/propileno. Se prepararon cuatro materiales para costados de banda blanca, según la formulación 1-B del ejemplo 1, a base de 80 partes de caucho natural y 20 partes de EPDMs de dicitlopentadieno, con las viscosidades, índices de Iodo y proporciones de etileno/propileno que se indican en la Tabla 3. Igualmente, se prepararon cuatro materiales para cubrejuntas, de acuerdo con la formulación 2-B de la tabla 2, usando los
- 20.
- 25.
- 30.

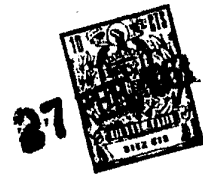
337317



- cuatro dicitopentadienos EPDMs ilustrados en la tabla 3. Se indican las propiedades físicas de los materiales después de su vulcanización en diversos períodos de tiempo a una temperatura de
5. 176,6°C. Asimismo, se ilustran los resultados de las pruebas de envejecimiento de las muestras vulcanizadas durante 30 minutos a 176,6°C. Dichas pruebas comprendieron la flexión dinámica al aire libre y la exposición estática al aire libre en
10. Naugatuck, Connecticut, así como una prueba en caja de ozono (50 partes por cien millones, de ozono; 12,5% de alargamiento).

337317

T A B L A 3.



Efecto de la viscosidad - Índice de Iodo - Proporción de etileno/propileno

Propiedades del EPDM	Banda Blanca				Cubre juntas				
	<u>3-A</u>	<u>3-B</u>	<u>3-C</u>	<u>3-D</u>	<u>3-E</u>	<u>3-F</u>	<u>3-G</u>	<u>3-H</u>	
ML-4 a 100°C	88	55	90	64	88	55	90	64	
Índice de Iodo	12.5	10	10	18	12.5	10	10	18	
Proporción de E/P	52/48	65/35	65/35	71/29	52/48	65/35	65/35	71/29	
Vulcanizado a 176,6°C									
Módulo 300%, kg/cm ²	15'	23'9	25'3	22'5	21'	63'2	65'4	68'2	61'8
	30'	21'0	25'3	21'0	20'3	67'5	63'2	65'4	67'5
	45'	17'58	18'98	17'58	17'58	66'8	62'6	64'6	59'7
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	15'	137'1	144	144	144	165'2	165'9	165'9	168'7
	30'	114'6	130	130	114	160'3	165'2	151'2	164'5
	45'	96'5	97	92'8	97	149'1	152'5	139'2	141'3
Alargamiento, %	15'	710	710	740	740	550	550	510	540
	30'	750	770	750	740	500	530	500	520
	45'	790	780	770	780	500	500	480	480
Flexión dinámica al aire libre Kilociclos hasta la fisuración de la muestra	12,194	8316	7308	6804	Aún OK después de 13.664				
Exposición estática al aire libre	Aun OK al cabo de 57 días				Aun OK al cabo de 57 días				
Caja de Ozono	Aun OK al cabo 1000 horas				Aun OK al cabo 1000 horas				

337317



- Por los datos de la Tabla 3 es notorio que la duración contra la rotura producida por la flexión hasta el estado de resquebrajamiento se halla muy por encima de los 1913 kilociclos registrados para la muestra de contrastación de caucho natural solamente para costados de neumáticos 1-A descrita previamente en el Ejemplo 1, y que todos los materiales de la Tabla 3 se hallan libres de resquebrajamiento producido por la acción del ozono al cabo de una exposición de 1000 horas.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 4 -

- La Tabla 4 ilustra el invento con mezclas de EPDM tipo dicitlopentadieno, NR y SBR (materiales 4-C y 4-D), en comparación con materiales de contrastación a base de NR solamente (material 4-A) y mezcla de NR-SBR (material 4-B). El EPDM empleado es igual que el material 1-B del Ejemplo 1.
- 15.

337317

T A B L A 4



Mezclas de EPDM de dicitlopentadieno con NR/SBR - Costados de banda blanca

		<u>4-A</u>	<u>4-B</u>	<u>4-C</u>	<u>4-D</u>
Caucho natural		100.00	75.00	65.00	55.00
SBR 1551		-	25.00	15.00	25.00
EPDM		-	-	20.00	20.00
Dióxido de titanio		35.00	35.00	35.00	35.00
Oxido de cinc		35.00	35.00	35.00	35.00
Acido esteárico		2.00	2.00	2.00	2.00
Cera (mejorada a prueba de la acción del sol)		5.00	5.00	5.00	5.00
Aceite de elaboración (Aceite ligero Circo)		5.00	5.00	5.00	5.00
N-ciclohexil-2-benzotiazol Sulfenamida		0.35	0.35	0.35	0.35
Azufre		3.50	3.50	3.50	3.50
	Vulcanizado a 160°C				
Módulo 300%, kg/cm ²	15'	21'0	21'0	23'2	22'0
	30'	16'1	25'3	24'6	25'3
	60'	14'0	22'5	21'0	21'0
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	15'	188'4	165'2	131'5	120'9
	30'	143'4	131'5	108'3	108'3
	60'	109'7	122'3	88'6	91'4
	Vulcanizado a 160°C				
Alargamiento, %	15'	700	740	750	750
	30'	740	670	670	680
	60'	780	690	690	670
MI-4 mezclado a 100°C		31	35	34	34
Pruebas de vulcanizados en 30 minutos:					
Flexión dinámica al aire libre en Nagatuck - kilociclos al punto de resquebrajamiento		3780	10724	13664	13664
Estática al aire libre - días		Aún OK al cabo de 57 días			
Caja de ozono - vuelta doblada, horas (exposición total 1000 horas)		427(S)	427(VS)	OK	OK

337317



EJEMPLO 5 -

5. En la Tabla 5, el material 5-B representa la práctica del invento con una mezcla de terpolímero de etilen-propilen-diciclopentadieno (descrito en el ejemplo 1 con relación al material 1-B), caucho de policloropreno, elastómero de polietileno clorosulfonado y caucho natural. El material 5-A de la Tabla 5 es una muestra de contrastación de la que se ha omitido el EPDM, con fines de comparación.

- 20 -
337317

17 FEB 1951

**EPDM de dicitlopentadieno en mezclas de NR/neopreno/polietileno
sulfonado - costados blancos**

	5-A	5-B
Polietileno clorosulfonado	20.0	20.0
Crepé pálido	40.0	40.0
Neopreno W	40.0	20.0
EPDM	-	20.0
Dióxido de titanio	50.0	50.0
Oxido de cinc	50.0	50.0
Acido esteárico	1.0	1.0
Disulfuro de 2-benzotiacil	0.5	0.5
2-mercaptoimidazolina	0.5	0.5
Azufre	2.0	2.0

Vulcanizado a 160°C

Módulo 300%, kg/cm ²	15'	60'5	55'5
	30'	74'5	60'5
	60'	74'5	64'7
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	15'	174'4	134'3
	30'	157'5	113'2
	60'	102'0	99'8
Alargamiento, %	15'	580	570
	30'	520	480
	60'	400	420
ML-4 mezclado a 100°C	49	55	
Pruebas en vulcanizado durante 30 minutos:			
Flexión dinámica al aire libre en Naugatuck - kilociclos	VVS	1764	3780
	VS	3276	5544
	S	5292	6804
	C	6804	7308
Flexión Dinámica al aire libre en Los Angeles - kilociclos	VVS	4300	6060
	VS	8060	
	S C	8980	

Prueba estática al aire libre

Aun OK al cabo de 57 días

337317



TABLA 5 (Continuación)

EPDM de dicitlopentadieno en mezclas de NR/neopreno/
polietileno sulfonado-costados blancos

		5-A	5-B
Caja de ozono - vuelta doblada 50 pp100m (horas)	VVS	54	OK al cabo de 1000 horas de exposición
	VS	211	
	S	307	
	C	427	
Caja de ozono - 12- $\frac{1}{2}$ de alar- gamiento 50 pp100m (horas)	VVS	79	OK al cabo de 1000 horas de exposición
	VS	307	
	S	663	
	C	759	

Por la tabla 5 se verá que el material 5-B del invento, dió una resistencia a la flexión dinámica y al resquebrajamiento por la acción del ozono después de 1000 horas de exposición grandemente mejorada.

5. EJEMPLO 6 -

Este ejemplo demuestra la práctica del invento con poliisopreno como elastómero de dieno conjugado, tanto en materiales para bandas blancas, como materiales para cubrejuntas, según se ilustra en la

10. Tabla 6. Se emplearon tres EPDMs, descritos en el Ejemplo 1. Los materiales 6-B y 6-F, elaborados con dicitlopentadieno EPDM representan el invento. El material 6-E son muestras para contrastación sin EPDM. Los materiales 6-C y 6-G están fuera del invento y emplean 1,4-hexadieno EPDM; igualmente, los materiales

15. 6-D y 6-H que emplean metilen norborneno EPDM están fuera del invento. Por la tabla 6 se puede comparar la superioridad de los materiales 6-B y 6-F.

337317
T A B L A 6

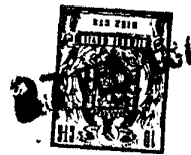
7 JUL



Comparación de mezclas de EPDM que contienen poliisopreno.

	<u>Banda blanca</u>				<u>Cubre juntas</u>				
	<u>6-A</u>	<u>6-B</u>	<u>6-C</u>	<u>6-D</u>	<u>6-E</u>	<u>6-F</u>	<u>6-G</u>	<u>6-H</u>	
Goma de poliisopreno (Natsym 2200)	100	80	80	80	50	50	50	50	
Diciclopendieno EPDM		20				20			
1,4-hexadieno EPDM			20				20		
Metilen norborneno EPDM				20				20	
Neopreno W					50	30	30	30	
Dióxido de titanio	35	35	35	35					
Oxido de cinc	35	35	35	35	3.5	3.5	3.5	3.5	
Negro de FEF					25	25	25	25	
Acido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	
Aceite ligero de elaboración	5	5	5	5	3	3	3	3	
Cera	5	5	5	5					
Disulfuro de 2-mercaptobenzotiacil	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
Disulfuro de tetrametiltiuram	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
Azufre	3.5	3.5	3.5	3.5	1.3	1.3	1.3	1.3	
Vulcanizado a 160°C									
Módulo, 300%, kg/cm ²	15'	21'0	19'7	13'4	21'0	41'5	44'3	45'7	44'3
	30'	21'0	21'0	13'4	21'0	57'0	55'5	69'6	58'4
	60'	17'5	20'4	13'4	20'4	63'3	63'3	66'8	69'6
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	15'	161'7	31'6	140'6	56'2	193'3	161'7	153'3	154'7
	30'	168'7	42'1	118'8	52'7	221'5	168'0	156'8	168'0
	60'	130'1	28'1	109'0	38'6	235'5	156'1	161'7	147'7
Alargamiento, %	15'	680	430	870	530	710	640	620	610
	30'	720	480	920	500	660	600	550	570
	60'	710	400	980	480	630	540	520	490
ML-4 a 100°C		33	32	36	35	42	48	49	42

- 23 -
337317



T A B L A 6 (Continuación)

Comparación de mezclas de EPDM que contienen poliisopreno.

	<u>Banda blanca</u>				<u>Cubre juntas</u>				
	6-A	6-B	6-C	6-D	6-E	6-F	6-G	6-H	
Pruebas después de 30 minutos de vulcanizado.									
Flexión dinámica al aire libre en Naugatuck - kilociclos	VVS	1512	1512	-	1512	504	4788	504	252
	VS	1764	2520	1512	1764	3276	6804	-	1761
	S	2268	8519	1764	6804	5040	8568	-	-
	C	3780	9989	2520	8519	8568	10080	3276	3276
Flexión dinámica al aire libre en Los Angeles - kilociclos	VVS	900	900	900	-				
	VS	2660	4300	1960	-				
	S	3400	6060	2660	-				
	C	3600	6360	4300	900				
Prueba estática al aire libre - días	VVS	15	OK	OK	OK	OK al cabo de 27 días			
	VS	29							
	S								
	C								
Caja de ozono - vuelta doblada; 50 pp 100 m - 1000 horas, exposición total	VVS					88	OK	104	167
	VS					126		307	734
	S					151		379	
	C					451		499	
Caja de ozono - 12-1/2% de alargamiento - 50 pp100m - 1000 horas exposición total	VVS	2	OK	2	2	130	OK	OK	OK
	VS	1000		54	54	351			
	S			251	251	734			
	C			1000	519	830			

EJEMPLO 7 -

Se repitió el Ejemplo 6, con un poliisopreno diferente disponible en el mercado, empleando la formulación representada en la Tabla 7. La superioridad de los materiales 7-B y 7-F del invento es manifiesta por los datos expuestos en la Tabla 7.



Comparación de mezclas de EPDM conteniendo poliisopreno (Isopreno Shell)

	<u>Banda blanca</u>				<u>Cubrejuntas negro</u>				
	<u>7-A</u>	<u>7-B</u>	<u>7-C</u>	<u>7-D</u>	<u>7-E</u>	<u>7-F</u>	<u>7-G</u>	<u>7-H</u>	
Poliisopreno (Isopreno Shell)	100	80	80	80	50	50	50	50	
Diciclo-pentadieno EPDM		20			20				
1,4-hexadieno EPDM			20			20			
Metilen norborneno EPDM				20				20	
Neopreno W					50	30	30	30	
Dióxido de titanio	35	35	35	35					
Oxido de cinc	35	35	35	35	3.5	3.5	3.5	3.5	
Negro de FEF					25	25	25	25	
Acido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	
Aceite ligero Circo	5	5	5	5	3	3	3	3	
Cera mejorada contra la acción del sol	5	5	5	5					
Disulfuro de 2-mercapto benzotiacil	0.7	0.7	0.7	0.7					
Difenilo guanadina	0.3	0.3	0.3	0.3	0.35	0.35	0.35	0.35	
Monosulfuro de tetra-metiltiuram	0.1	0.1	0.1	0.1					
Monosulfuro de N-ciclohexil-2-benzotiazol					0.6	0.6	0.6	0.6	
Azufre	1.5	1.5	1.5	1.5	2	2	2	2	
Flexión dinámica al aire libre en Naugatuck - kilociclos	VVS VS S C				1512 4788 8316 8519	OK	2268 9989 12194	756 1764 - 4788	
Flexión dinámica al aire libre en Los Angeles - kilociclos	VVS VS S C	900 1960 - 2660	900 3160 4800 6060	900 1300 1960 2660	900 3400 4800 5060				
Prueba estática al aire libre - días	VVS VS S C	57	OK	OK	OK	18	OK	28	OK
Caja de Ozono - vuelta doblada - 50 pp100m - 1000 horas, exposición total	VVS VS S C	2 203 419 515	12 - - 775	28 203 323 419	12 203 375 679	16 159 323 375	375	4 48 74 159	2 48 54 70
Caja de ozono - 12-1/2% de alargamiento - 50 pp100-m 1000 horas exposición total	VVS VS S C	4	OK	183	4	20 111 159 371	OK	32 111 159 203	OK

EJEMPLO 8 -

Se repitió el Ejemplo 7, empleando la formulación ilustrada en la Tabla 8 con los resultados que se dan a continuación.

337317



T A B L A 8.

Comparación de mezclas de EPDM conteniendo poliisopreno

	<u>Bandas blancas</u>				<u>Cubrejuntas negro</u>			
	<u>8-A</u>	<u>8-B</u>	<u>8-C</u>	<u>8-D</u>	<u>8-E</u>	<u>8-F</u>	<u>8-G</u>	<u>8-H</u>
Poliisopreno (Isopreno Shell)	100	80	80	80	50	50	50	50
Diciclopentadieno EPDM		20				20		
1,4-hexadieno EPDM			20				20	
Metileno norborneno EPDM				20				20
Neopreno W					50	30	30	30
Dioxido de titanio	35	35	35	35				
Oxido de cinc	35	35	35	35				
Negro de FEF					25	25	25	25
Acido estearico	2	2	2	2	2	2	2	2
Aceite ligero Circo	5	5	5	5	3	3	3	3
Cera mejorada contra la accion del sol	5	5	5	5				
Monosulfuro de N-ciclohexil-2-benzotiazol	0.35	0.35	0.35	0.35				
Disulfuro de 2-mercapto benzotiazol					0.5	0.5	0.5	0.5
Difenil guanidina					0.35	0.35	0.35	0.35
Azufre	3.5	3.5	3.5	3.5	1.3	1.3	1.3	1.3
Flexión dinámica al aire libre en Naugatuck - kilociclos	VVS VS S C	744 1671 - 1913	1671 1913 - 1913	744 1671 - 1913	- 1705 - 3559	3327	492 1705 3327 3559	492 739 3327 3559
Prueba estática - días	VVS VS S C	7 - - 29	OK - - -	OK - - -	OK - - -			
Caja de ozono - vuelta doblada - 50 pp100m	VVS VS S C					6 96 384 648	OK 48 72 96	4 8 24 32
						Exposición total 816 horas		
Caja de ozono - 12-1/2% de alargamiento 50 pp100m	VVS VS S C	2 4 6 8	OK - - -	4 8 10 14	8 18 180 468	48 144 - 384	OK - - 384	144 - - 384

- 2 6 -
337317



- En el caso de que se trate de neumáticos de banda negra la composición del cubrejuntas puede constituir, como es lógico, el costado total del neumático, o bien la composición del cubrejuntas puede aplicarse como una delgada capa de recubrimiento sobre una composición de tipo tradicional para costados de banda negra.
- 5.

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
15. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 4 de marzo de 1966, bajo el Nº Ser. 531.726, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
20. del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA DE ELASTOMEROS UTILIZABLE PARA FORMAR LOS COSTADOS DE UNA LLANTA NEUMÁTICA"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª.- Procedimiento para preparar una mezcla de elastómeros utilizable para formar los costados de una llanta neumática, caracterizado porque comprende formar una mezcla de 10 a 35 partes en peso y preferentemente de 15 a 35 partes en peso de un terpolímero
30. de dos alfa-monoclefinas diferentes, tal como un ter-

337317



5. polímero de etilen-propilen-diciclo-pentadieno, con 90 a 65 partes en peso y preferentemente de 80 a 65 partes en peso de uno o más elastómeros, tal como caucho natural, poliisopreno sintético o una mezcla de caucho natural y copolímero de butadieno estireno, estando libre la mezcla formada de agente antiozonozante adicional.

10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende mezclar de 15 a 35 partes en peso de terpolímero etilen-propilen-diciclo-pentadieno, con 15 a 35 partes en peso de goma de neopreno, con 40 a 60 partes en peso de caucho natural o poliisopreno sintético, y con 20 a 30 partes en peso por cada 100 partes en peso de los elastómeros, de negro de humo.

15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende mezclar de 10 a 30 partes en peso de terpolímero de etilen-propilen-diciclo-pentadieno, con 10 a 30 partes en peso de goma de policloropreno, con 10 a 30 partes en peso de elastómero de polietileno clorosulfonado y con 30 a 70 partes en peso de un elastómero de dieno conjugado.

20. 4ª.- "Procedimiento para preparar una mezcla de elastómeros utilizable para formar los costados de una llanta neumática"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos que se acompañan.



337317

Esta Memoria consta de veintiocho hojas,
escritas a máquina por una sola copia

Madrid,

22 FEBRU 1967

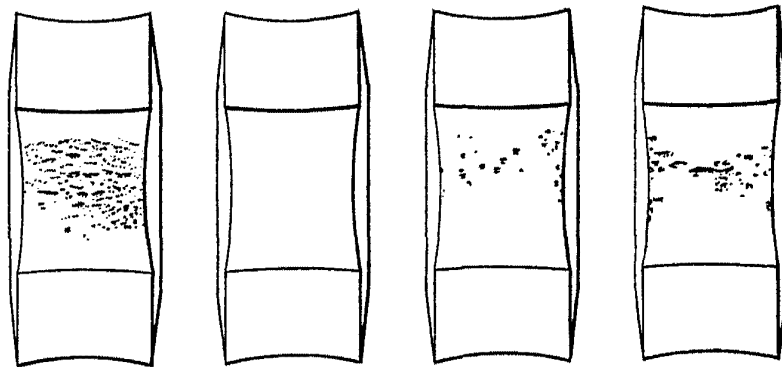
UNITED STATES RUBBER COMPANY,
GÓMEZ ACEB

Firmado: F. Hernández Ruiz

337317



Fig. 1.



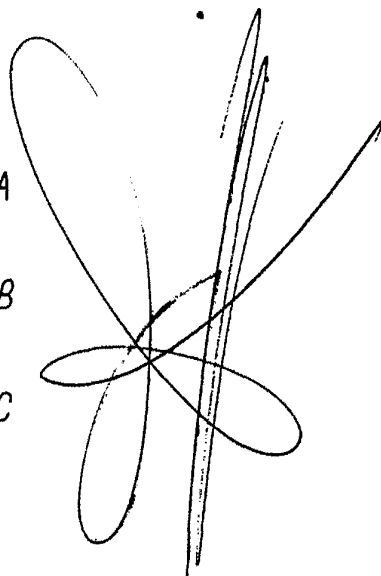
NR	100	80	80	80
EPDM-A	-	20	-	-
EPDM-B	-	-	20	-
EPDM-C	-	-	-	20

ESCALA
VARIABLE

EPDM-A

EPDM-B

EPDM-C



87 FEB 1967
87 JUL 1967

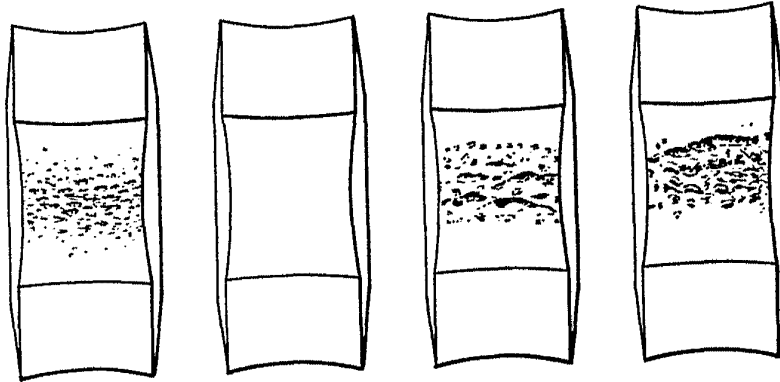
Made in

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmados F. Hernández Ruiz

337317



Fig.2.



NR	50	50	50	50
CR	50	30	30	30
EPDM-A	—	20	ESCALA VARIABLE	
EPDM-B	—	—		
EPDM-C	—	—	—	20

EPDM-A

EPDM-B

EPDM-C

27 FEB 1967

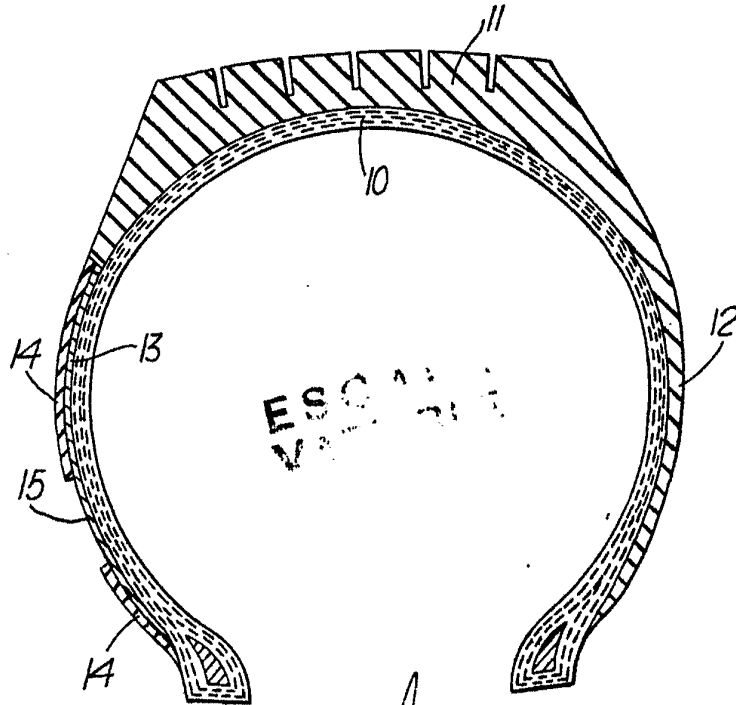
J. GÓMEZ ACEDO Y MODER
P. p. Firmados F. Hernández Ruiz



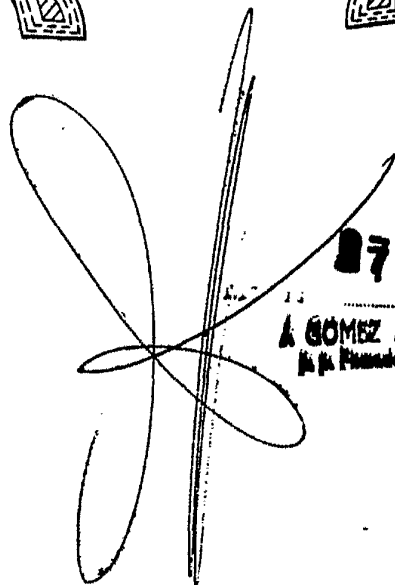
337317

27 FEB 1907

Fig. 3.



ESCUELA
VIAJEROS



27 FEB 1907

A GOMEZ ACEBO Y MODRY
Ingenieros F. Hernandez Ruiz