

338589



PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

por "Un método de unión entre material elastomérico y metal latonado" -----

a favor de: PIRELLI, Società per Azioni, de nacionalidad italiana, domiciliada en Centro Pirelli, Piazza Duca d'Aosta, número 3, MILANO (Italia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método para unir entre sí material elastomérico y metal latonado por medio de una mezcla elastomérica perfeccionada apta de adherirse directamente al metal latonado en asiento de vulcanización, según una unión sólida y extremadamente estable.

En la producción de artículos de goma, cuales por ejemplo cubiertas neumáticas, correas o cintas transportadoras con elementos metálicos de refuerzo, tubos armados con cordones o hilos metálicos y en general en la producción de todos los artículos de goma en los que se recurre a reforzar la goma con metal, es necesario conseguir entre el metal y la mezcla elastomérica una unión lo más sólida y estable posible, con el fin de que sean garantizadas la eficacia y la duración útil de los artículos así



338589

constituídos.

2 Se conocen diversos métodos para realizar tal adhesión, ba-
sados en el tratamiento de las superficies del metal o de la mez-
5 cla de goma destinadas a ser unidas, o bien en el empleo de parti-
culares ingredientes que, añadidos a la mezcla de goma, hacen po-
sible la unión al metal en asiento de vulcanización sin que sean
necesarias previas operaciones. En este último caso un tipo de
10 ingrediente, normalmente empleado, está constituido por sales or-
gánicas de cobalto, que conducen a que haya una fuerza de adhesión
entre mezcla de goma y metal tal de hacer mantener que la duración
útil del artículo compuesto así obtenido sea extremadamente lar-
ga. Se ha encontrado a su vez que en tales artículos compuestos,
particularmente en aquellos que son sometidos durante el ejercicio
a frecuentes e intensas sollicitaciones mecánicas, se verifica un
15 decaimiento de la unión con consiguiente inservilidad de los
artículos mismos.

 Es sabido que una de las mayores funciones de la goma, en ta-
les estructuras compuestas, es la de absorber las vibraciones y
atenuar sacudidas y golpes; y es también sabido que la aplicación
20 de sollicitaciones lleva, por efecto de la histéresis del material
elastomérico, a un aumento de la temperatura de la zona sollicita-
da. Se deduce que el decaimiento de la fuerza de adhesión comproba-
da en el artículo compuesto, cuando éste viene sometido a sollici-
taciones mecánicas, sea atribuido directamente a tal aumento de
25 temperatura y a la consiguiente extravulcanización de la mezcla
de goma base de tal artículo.

 La solicitante ha en efecto encontrado que los métodos nor-
malmente adoptados para la unión directa entre una mezcla elastomé-
rica y metal basados, como se ha dicho, en el empleo de particula-



res ingredientes, cuales los compuestos orgánicos de cobalto, se manifiestan extremadamente insuficientes, por cuanto los altos valores iniciales de adhesión decaen netamente en caso que se prolongue el tiempo normal de vulcanización de la mezcla elastomérica misma.

Ahora se ha encontrado que la sílice, generalmente conocida como carga reforzante de la goma, es un compuesto que añadido en cantidad determinada a una mezcla elastomérica, permite obtener una unión directa suficientemente sólida y extremadamente estable, en asiento de vulcanización, entre tal mezcla elastomérica misma y el metal, particularmente si el metal está latonado.

Forma por consiguiente el objeto de la presente invención un método de unión entre material elastomérico y metal latonado que emplea para este fin una composición elastomérica vulcanizable, que produce dicha unión de manera sólida y extremadamente estable. Tal composición elastomérica comprende sílice en cantidad superior al 5% y preferiblemente comprendida entre 10 y 40 partes en peso, respecto a 100 partes de material elastomérico, además de los ingredientes normales y aditivos cuales plastificantes, antioxidantes, azufre como agente vulcanizante, acelerantes y coadyuvantes de vulcanización, cargas inertes o reforzantes.

La presencia de la sílice resulta extremadamente eficaz, principalmente por cuanto se refiere a la estabilidad de la unión, porque el decaimiento de ésta, en las condiciones en que se verifica la extravulcanización de la mezcla elastomérica, viene notablemente retenido. La solidez de la unión de una mezcla tal, valorada a base de los valores de unión iniciales, es suficientemente elevada; ésta viene naturalmente acrecentada en caso que se añada a la mezcla una sal orgánica de cobalto, cuya influencia negativa so-



bre la estabilidad de la unión viene netamente atenuada por la presencia concomitante de la sílice.

5 La composición elastomérica vulcanizable, apta para adherirse directamente al metal latonado en asiento de vulcanización mediante una unión extremadamente sólida y suficientemente estable, empleada en el método de la presente invención, comprende sílice en la cantidad antes determinada juntamente con una sal orgánica de cobalto, esta última en cantidad tal que el cobalto resulte presente en la composición en porcentaje comprendido entre 0,2 y 1% en peso respecto a 100 partes de material elastomérico, además de los ingredientes normales y aditivos cuales antioxidantes, plastificantes, azufre como agente vulcanizante, acelerantes y coadyuvantes de vulcanización, cargas inertes y reforzantes.

15 El material elastomérico a base de la composición elastomérica según la presente invención puede estar constituido por goma natural y/o sintética, como copolímero butadieno-estireno, polibutadieno y poliisopreno. Tal material elastomérico viene adicionado de modo de por sí conocido de los ingredientes normales y aditivos en cantidades convencionales, como el previsto para la formación de una mezcla vulcanizable a base del elastómero preelegido. El empleo del azufre como agente vulcanizante se prefiere porqué tal ingrediente ha mostrado favorecer la unión entre la mezcla elastomérica y el metal latonado. Como carga reforzante se emplea preferiblemente negro de humo, por cuanto mejora las características propias de la mezcla; este viene elegido, entre 20 los varios tipos disponibles en el comercio, según la necesidad de empleo de la mezcla misma.

25 En tal mezcla elastomérica viene operada la inclusión de la sílice y, eventualmente, de la sal orgánica de cobalto; la



inclusión viene efectuada según los procedimientos normales, en general indiferentemente antes o después de añadir los otros ingredientes; en el caso en que se incluya la sal de cobalto, es preferible que su adición a la mezcla venga efectuada precedentemente a la del negro de humo.

La sílice empleada en el método de que se trata es elegida entre los varios tipos de sílices ultrafinas activas, cuales la "Ultrasil VN-3" de la Füllstoffe A.G., la "Vulcasil S" de la Farbenfabriken Bayer A.G., la "Hi Sil 233" de la Columbia Southern Chemical Corporation, la "Aerosil" de la Deutsche Gold-und Silberscheideanstalt.

La sal orgánica de cobalto es un compuesto de tal elemento con un ácido orgánico carboxílico, y es elegida entre el linoleato, el estearato, el oleato, el acetato, el nafteato, siendo este último el compuesto preferiblemente empleado.

El metal latonado a que se hace adherir la composición elastomérica puede ser acero o hierro, cuya superficie resulte revestida de un depósito de latón.

La mezcla elastomérica constituida según la presente invención viene aplicada directamente a la superficie de metal latonado sin que se hagan necesarios oportunos tratamientos de la superficie misma. El complejo constituido por la mezcla elastomérica y metal viene luego sometido a la vulcanización.

Las mejoras de las características de adhesión entre material elastomérico y metal, realizables empleando la composición elastomérica que hemos expuesto serán a continuación más claramente ilustradas por medio de algunos ejemplos.



que tienen carácter puramente ilustrativo y no limitativo del método de la presente invención.

EJEMPLO I

El presente ejemplo está específicamente dirigido a ilustrar las mejoras de la unión directa entre composiciones elastoméricas y metal latonado, obtenidas mediante el empleo de la sílice añadida a las composiciones mismas.

A tal fin se han preparado en composiciones elastoméricas a base de goma natural. De estas composiciones dos son de comparación, estando la primera constituida por una mezcla normal vulcanizable, es decir privada de los ingredientes tradicionales que pueden favorecer la unión al metal (Mezcla A); la segunda estando constituida por una mezcla vulcanizable, normalmente adoptada para la unión directa al metal, es decir que comprende un compuesto orgánico de cobalto (Mezcla B).

Las otras cuatro composiciones (Mezclas C, D, E y F) están constituidas análogamente a la Mezcla A, a la que ha sido añadida la sílice en cantidad de 10, 20, 30 y 40 partes, respectivamente, sobre 100 partes de material elastomérico.

La fórmula de dichas mezclas se da en la Tabla I en la cual las partes de cada uno de los componentes se entienden en peso.

Tabla I

	Mezcla					
	A	B	C	D	E	F
Goma (smoked sheet) 2 (2,4 dinitrofenil)	100	100	100	100	100	100
mercaptobenzotiazol	1	1	1	1	1	1
Antioxidante	1	1	1	1	1	1
5 Naftenato de cobalto (^o)	-	5	-	-	-	-
Oxido de cinc	10	10	10	10	10	10
Negro MPC	40	40	40	40	40	40
Sílice	-	-	10	20	30	40
Alquitrán de pino	4	4	4	4	4	4
10 Azufre	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5

(^o) Preparado comercial que contiene el 10% de cobalto.

La dureza de dichas mezclas ha sido de 59; 66; 57; 68; 77; y 83 grados internacionales según la norma ISO, respectivamente.

15 Con cada una de las mezclas se han preparado unas muestras prismáticas similares, si bien de dimensiones mayores, a aquella indicada para efectuar la prueba de deshilamiento según el H-Test (cuyas modalidades son descritas en la revista "India Rubber World" de Mayo 1946, páginas 213-217). En particular, en cada una de ta-

20 les muestras se ha puesto un cordón para neumáticos en acero latonado, constituido por 38 hilos (una filástica de tres hilos rodeada de cinco filásticas de siete hilos), cada uno de dichos hilos teniendo un diámetro de 0,15 mm. Cada cordón resulta hundido en cada una de las muestras, por una longitud de 2 cm. en la

25 mezcla elastomérica todavía no vulcanizada.

Las muestras así constituidas han sido sometidas a un tratamiento de vulcanización, a una temperatura de 143°C por un perio-



do de tiempo de 80 minutos; condiciones éstas que corresponden a las óptimas para una correcta vulcanización de las mezclas.

Con tales muestras se ha procedido luego a las pruebas de tracción de deshilamiento en las que se ha medido la fuerza necesaria para deshilar: 2 cm. de cordón de la mezcla en la cual está inmerso. Los resultados obtenidos, expresados en Kg/2 cm. han sido los siguientes

Kg/2cm	Mezclas					
	A	B	C	D	E	F
	43	67	37	48	61	61

Con base a tales resultados, se desprende que, mientras la presencia del naftenato de cobalto, como es sabido, es decisiva a los fines de obtener elevados valores de unión iniciales entre material elastomérico y metal la presencia de sílice aporta una apreciable fuerza de adhesión solo si se añade en cantidad elevada.

Se han constituido seguidamente seis series de muestras, análogas a aquellas precedentemente descritas, cada una de las series a base de cada una de las mezclas antes indicadas.

Las muestras de tales series han sido todas vulcanizadas a 143°C durante 80 minutos, y seguidamente colocadas en caldera de vapor a 160°C, por periodos de tiempo variables de muestra a muestra de cada una de las series, de modo de obtener una extra-vulcanización más o menos impulsada de las mezclas elastoméricas. En particular, las muestras pertenecientes a cada una de las series han sido extraídas, respectivamente, después de 15, 30, 60, 120 y 240 minutos y sometidas a las pruebas de tracción de deshilamiento.



338589

Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

		Mezclas					
Tratamiento de		A	B	C	D	E	F
extravulcanización:							
	minutos	Kg/2cm	Kg/2cm	Kg/2cm	Kg/2cm	Kg/2cm	Kg/2cm
5	15	36	44	45	59	63	74
	30	37	40	44	59	61	74
	60	36	31	43	51	58	78
	120	31	24	40	53	58	77
	240	28	24	38	49	58	71

10 Del examen de los resultados se puede notar que, por cuanto se refiere a la mezcla que contiene naftenato de cobalto, se tiene un netísimo decaimiento de la unión, tal de alcanzar, a continuación del tratamiento de extravulcanización más impulsada, directamente valores inferiores a aquellos obtenidos, en las mismas condiciones, por la mezcla privada de ingredientes tradicionales de unión.

15 Por el contrario, para todas las mezclas que contienen sílice se verifica una mejora de la estabilidad de la unión, en el sentido que el decaimiento resulta netamente contenido.

20 Al fin de evidenciar mayormente tal mejoramiento, los resultados de las pruebas de deshilamiento, obtenidas de las muestras antes descritas, han sido aportados en el diagrama de la figura 1, en el cual en ordenadas están indicadas las cargas de deshilamiento obtenidas, expresadas en Kg/2cm, mientras en abscisas están indicados los distintos tiempos de extravulcanización, a los cuales han sido sometidas las muestras, en caldera de vapor a 160°C, partiendo de un valor, denominado "t_q", correspondiente al tiempo óptimo de vulcanización, o sea en el que



la extravulcanización resulta nula.

Las seis diversas mezclas que constituyen las muestras están indicadas, en correspondencia a las denominaciones ya asignadas, como A, B, C, D, E, y F.

5 Como se puede notar del examen de las curvas resultantes, la presencia de la sílice, en dosis oportunas es decisiva al fin de obtener una unión estable entre composiciones elastoméricas y metal latonado. Tal unión resulta también suficientemente sólida, siendo de poco inferior a aquella obtenida con una composición
10 elastomérica que contiene naftenato de cobalto.

Ejemplo II

El presente ejemplo ilustra los mejoramientos de la unión entre composiciones elastoméricas y metal latonado obtenidas mediante el empleo conjunto de sílice y de naftenato de
15 cobalto en adición a las composiciones mismas.

A tal fin se han preparado cuatro mezclas elastoméricas, a base de goma natural comprendiendo naftenato de cobalto, en cantidad definida, y sílice en cantidad, respectivamente, de 10, 20, 30 y 40 partes en peso sobre 100 partes de material elastoméri-
20 co.

La fórmula adoptada para tales mezclas es análoga a aquella indicada para las mezclas indicadas en el ejemplo I, al fin de hacer más fácil la confrontación de los resultados de las pruebas de unión efectuadas.

Tal fórmula es la siguiente:



Tabla 2

		Mezclas			
		G	H	I	L
	Goma (smoked sheet) 2(2,4-dinitrofenil)	100	100	100	100
5	mercaptobenzotiazol	1	1	1	1
	Antioxidante	1	1	1	1
	Naftenato de cobalto	5	5	5	5
	Oxido de cinc	10	10	10	10
	Negro LPC	40	40	40	40
10	Sílice	10	20	30	40
	Alquitrán de pino	4	4	4	4
	Azufre	3,5	3,5	3,5	3,5

La dureza de dichas mezclas ha sido de 69, 72, 73 y 87 grados internacionales según las normas ISO, respectivamente.

15 Con cada una de dichas mezclas se han preparado unas muestras análogas a aquellas precedentemente descritas; en tales muestras, después del tratamiento de vulcanización a 143°C por un periodo de tiempo de 80 minutos, se han efectuado las pruebas de deshilamiento.

Los resultados han sido los siguientes:

		Mezclas			
		G	H	I	L
20	Kg/2cm.	69	71	72	62

25 Del examen de tales valores, en particular confrontados con los correspondientes valores de las mezclas descritas en el ejemplo I, se ve que la presencia conjunta de la sílice y del naftenato de cobalto en las mezclas conduce a un mejoramiento de la solidez de la unión entre las composiciones elastoméricas mismas y el metal latonado.



Se han constituido por consiguiente cuatro series de muestras, según la modalidad descrita, cada una de las series a base de cada una de las mezclas antes indicadas. Las muestras de tales series han sido vulcanizadas a 143°C durante 80 minutos, y seguidamente colocadas en caldera de vapor a 160°C, por periodos de tiempos variables de muestra a muestra de cada una de las series de modo de obtener una extravulcanización más o menos impulsada de la mezcla elastomérica. En particular, las muestras pertenecientes a cada una de las series han sido extraídas después de 15, 30, 60, 120 y 240 minutos respectivamente, y cada uno de éstas sometida a las pruebas de tracción de deshilamiento.

Los resultados obtenidos están indicados en la tabla siguiente, donde, por comodidad de confrontación, están aportados los valores obtenidos con las muestras de la Mezcla B, que comprende solo naftenato de cobalto, indicados en el ejemplo I.

Tabla III

Tratamiento de extravulcanización	Mezclas				
	B	G	H	I	L
minutos	Kg/2cm	Kg/2cm	Kg/2cm	Kg/2cm	Kg/2cm
15	44	50	70	69	74
30	40	46	54	62	70
60	31	40	45	51	65
120	24	29	40	47	64
240	24	25	31	39	55



Por el exámen de tales resultados, se nota que la presencia de la sílice en las mezclas elastoméricas que comprenden naftenato de cobalto es esencial al fin de contener el decaimiento de la unión, garantizando en consecuencia la estabilidad.

5

Al fin de evidenciar mayormente la influencia de la sílice y del naftenato de cobalto sobre la eficiencia de la unión entre composiciones elastoméricas y metal latonado, los resultados de las pruebas de deshilamiento, obtenidas de las muestras antes descritas, han sido aportados en el diagrama de la figura 2 construido análogamente al de la figura 1.

10

Las cuatro distintas mezclas están indicadas en correspondencia de las denominaciones ya establecidas, como G,H,I, y L. Para comodidad de confrontación, se han aportado en el diagrama también los valores obtenidos de las muestras a base de la mezcla E, indicados en el ejemplo I.

15

Del exámen de las curvas obtenidas, resulta todavía más evidente como la presencia de la sílice mejora tanto la solidez de la unión entre metal y una mezcla elastomérica que comprende naftenato de cobalto, como la estabilidad de la unión misma, atenuándose de modo singular el decaimiento.

20

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un método de unión entre material elastomérico y me-



tal latonado, por medio de una composición elastomérica vulcanizable apta de adherirse directamente al metal latonado en asiento de vulcanización, según una unión sólida y extremadamente estable, esencialmente caracterizado por el hecho que la composición elastomérica empleada comprende sílice en cantidad comprendida entre 10 y 40 partes en peso respecto a 100 partes del material elastomérico, además de los ingredientes normales y aditivos, plastificantes, antioxidantes, agentes vulcanizantes, acelerantes y coadyuvantes de vulcanización, cargas inertes y reforzantes.

2.- Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho que dicha composición elastomérica, apta de adherir directamente un metal latonado en asiento de vulcanización, según una unión sólida y estable, comprende sílice en cantidad comprendida entre 10 y 40 partes en peso sobre 100 partes del material elastomérico, y un compuesto orgánico de cobalto en cantidad tal que el cobalto resulte presente en la composición en porcentaje comprendido entre 0,2 y 1% en peso respecto a 100 partes del material elastomérico, además de los normales ingredientes y aditivos, plastificantes, antioxidantes, agentes vulcanizantes, acelerantes y coadyuvantes de vulcanización, cargas inertes y reforzantes.

3.- Un método, tal como el especificado en 1 y 2, caracterizado por el hecho que el material elastomérico es elegido entre goma natural, polibutadieno, poliisopreno sintético, copolímero butadieno-estireno.

4.- Un método, tal como el especificado de 1 a 3, caracte-



- 15 - 338589

rizado por el hecho que el agente vulcanizante está constituido por azufre.

5 5.- Un método, tal como el especificado de 1 a 4, caracterizado por el hecho que las cargas están a lo menos en parte constituidas por negro de humo.

6.- "Un método de unión entre material elastomérico y metal latonado".

Consta la presente memoria descriptiva de quince hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 11 de Marzo de 1967.

E. LAVIN REYNALDO
p. p.

028287
PIRELLI S.p.A.

NOVA DOBLE UNICA

338589



338589

FIG.1

338589

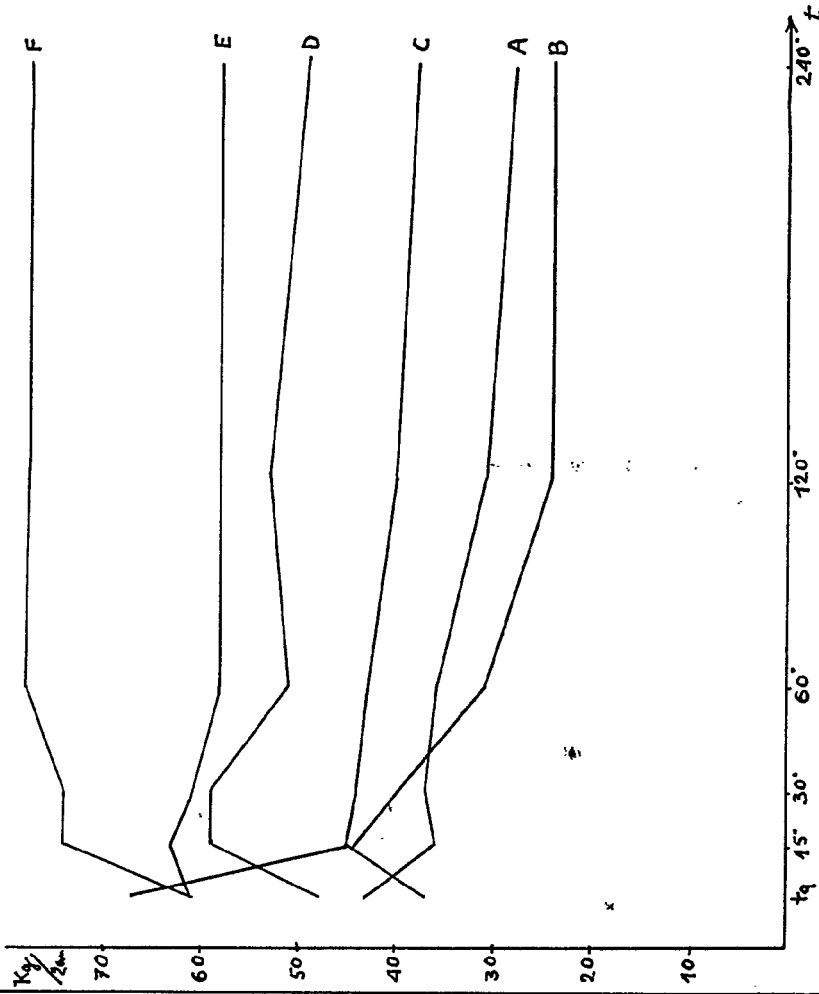
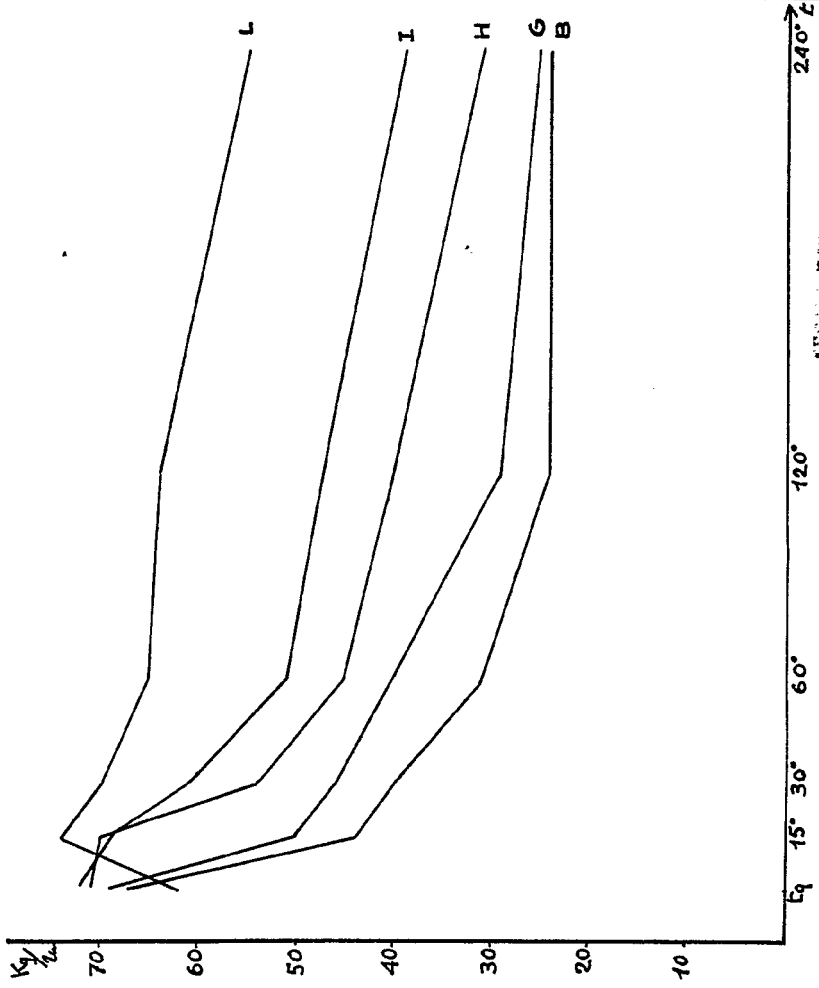


FIG.2



PIRELLI S.p.A.
19 JUN 1957

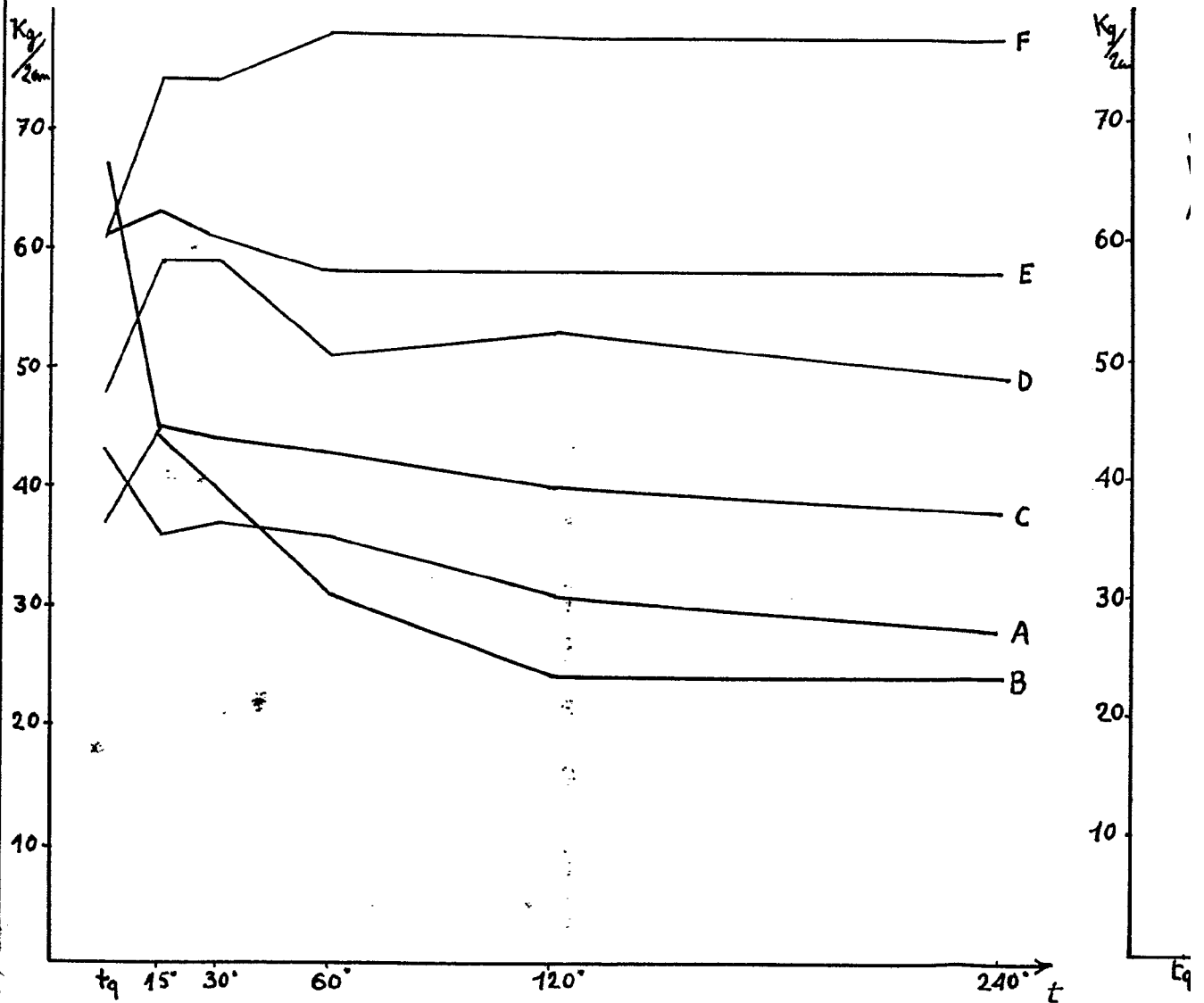
E. P.
[Signature]

338,589
PIRELLI S.p.A.



338589

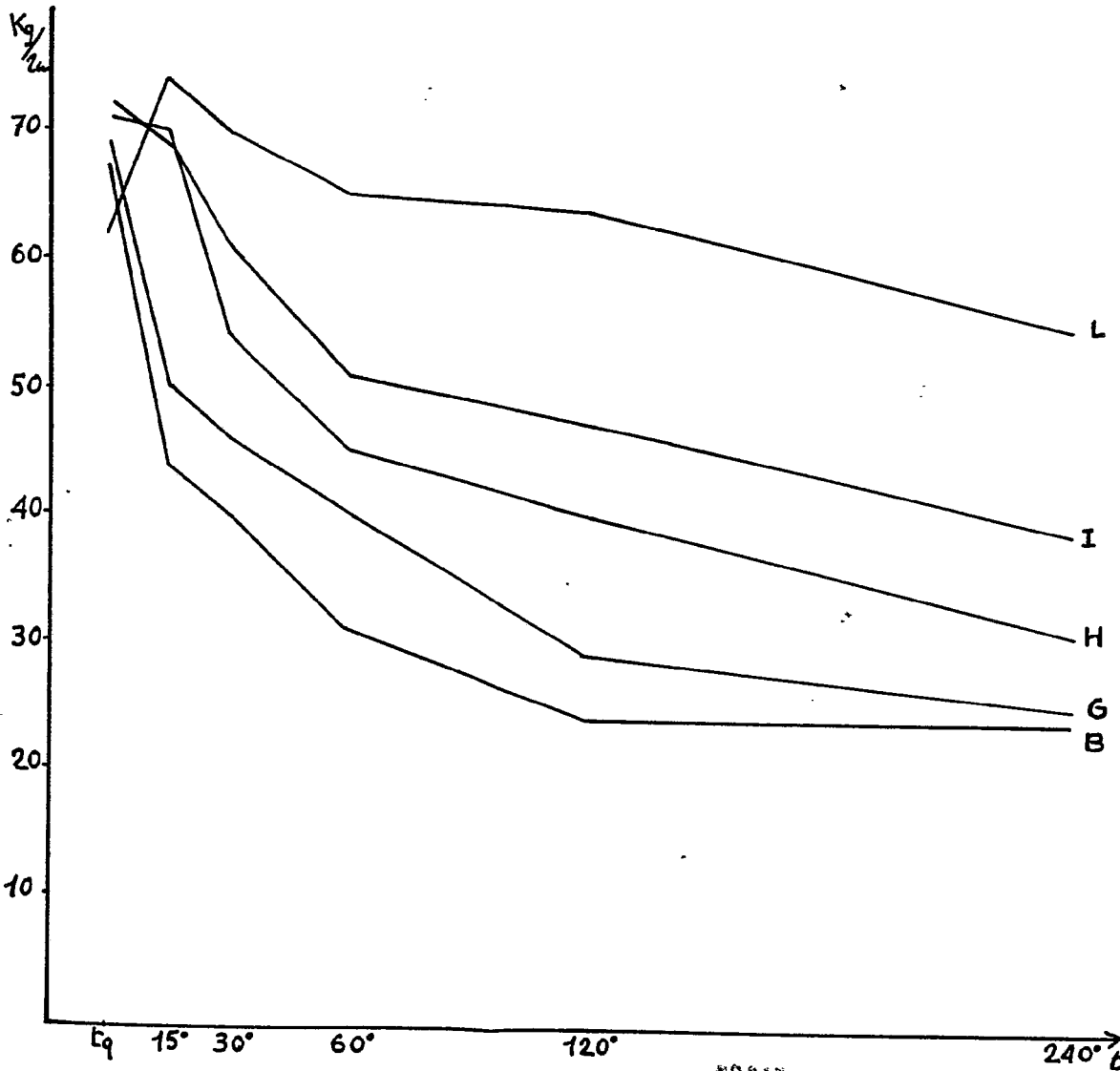
FIG. 1



338589



FIG 2



BOA... MENTEN...

11 VII 1957

E. LAY...
p...