

380306

27



P.- 44.833

GT-524

MEMORIA DESCRIPTIVA

|                       |
|-----------------------|
| SECCION INTERNACIONAL |
| CLASIFICACION         |
| CLASE <u>C08</u>      |
| SUBCLASE <u>C</u>     |

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en One General Street, Akron, Ohio, Estados Unidos de América;

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN METODO PARA PRODUCIR UNA ESTRUCTURA COMPUESTA VULCANIZADA DE ALTO MODULO" (Clase Internacional C08c)

23.11.72

- 1 -

380306

2

JUN



Antecedentes de la invención

La invención se refiere a productos elastóm-  
ricos reforzados, y más particularmente a productos elastó-  
méricos vulcanizados reforzados por fibras relativamente  
cortas, o discontinuas.

5

Es sabido que ciertas propiedades de los vul-  
canizados de cauchos naturales o sintéticos pueden mejo-  
rarse incorporando en ellos pequeñas fibras. El grado de  
mejora depende usualmente de si las fibras están presentes  
como carga o como refuerzo. Cuando están presentes como  
carga, las fibras muestran poca o ninguna adhesión al com-  
puesto de caucho que les rodea. Así pues, las fibras  
como carga, aunque son útiles en muchos productos, no re-  
fuerzan realmente al caucho actuando integralmente con él,  
sino que actúan de modo relativamente independiente. Cuan-  
do se emplean como refuerzo, las fibras se fijan o adhie-  
ren a la matriz de caucho, y actúan integralmente con la  
misma. Así, las especiales propiedades físicas de las fi-  
bras contribuyen directamente a la matriz de caucho en  
la que están contenidas.

10

15

20

En el campo de los productos reforzados por  
fibras, se ha comprobado que los productos elastoméricos  
con fibras uniformemente dispersas muestran propiedades  
físicas mucho mejores en comparación con los vulcanizados  
que no contienen este refuerzo. Por medio de variaciones  
en los tipos y proporciones de las fibras, se han descu-  
bierto nuevos e interesantes usos de estos compuestos de  
fibra-caucho. Se han conseguido perfeccionamientos, por  
ejemplo, en cubiertas de neumáticos empleando estos com-  
puestos, algunos de los cuales han sido descritos en las

25

30

27.5.70

380306

2



Solicitudes de Patentes de los EE.UU. de N<sup>o</sup> de serie 708.006, presentada el 26 de febrero de 1968, y de N<sup>o</sup> de serie 749.713, presentada el 26 de julio de 1968, solicitudes ambas cedidas al mismo cesionario de la presente invención.

5

Como se ha sugerido anteriormente, para que las fibras actúen como un verdadero refuerzo cuando son dispersadas en toda la masa de la composición elastomérica, es necesario que las fibras se fijen o adhieran a la composición elastomérica. La necesidad de esta adhesión es particularmente evidente si el compuesto ha de ser sometido a tensiones y deformaciones dinámicas variables, como por ejemplo en una cubierta de neumático.

10

15

Algunas fibras se adhieren en cierto grado al caucho por sus especiales características. Por ejemplo, las fibras de algodón y de algunos tipos de rayón tienden a mostrar un bajo grado de adhesión en una matriz de caucho, y por tanto se ha comprobado que son efectivas cuando estos grados de adhesión son adecuados. Se considera que la adhesión es efectiva en estos casos por las características superficiales relativamente rugosas de estas fibras y quizás a la naturaleza de las fibras.

20

25

Sin embargo, la mayoría de las fibras requieren usualmente un tratamiento especial para favorecer la adhesión o unión con el caucho. Como ejemplo, las fibras de vidrio capaces de adherirse al caucho se preparan usualmente cortando o rompiendo mechas o filamentos de vidrio que han sido sumergidos, o revestidos y/o impregnados de otro modo, con una sustancia particular que se adhiere al caucho, o que reacciona con el caucho para formar un en-

30

27.5.70

380306

2

JU



lace o unión entre el caucho y la fibra.

5 No es práctico intentar revestir o impregnar una masa de pequeñas fibras, ya que es difícil el tratamiento uniforme de todas las fibras, y, además, las fibras tienden a aglomerarse formando grupos o terrones. Por ello, como norma práctica, los tipos de fibras cortas o pequeñas empleadas para el reforzado de cauchos se han limitado normalmente a fibrillas de mechas o hebras revestidas o impregnadas. Los materiales textiles recuperados de recortes de carcasas de cubiertas han demostrado ser una fuente económica de suministro de estas mechas o hebras revestidas o impregnadas.

10 Recientemente se ha desarrollado una técnica interesante para unir mechas o cables de refuerzo a una matriz elastomérica. Esta técnica, denominada algunas veces "fijación o unión en seco", permite conseguir una unión entre un refuerzo del tipo de mecha o cable continuo y matrices de caucho, por medio de un producto de reacción in situ causada calentando ciertos 'agentes de unión' usualmente presentes en el caucho durante la vulcanización. Los agentes de unión o fijación, usualmente en forma de un sistema dispersable, pueden ser añadidos y mezclados con el compuesto elastomérico antes de su vulcanización, y, durante la vulcanización, estos agentes reaccionan formando una fuerte unión, o enlace, entre el refuerzo particular y el compuesto con el que ha sido combinado. Este enlace in situ puede emplearse para fijar mechas no tratadas (es decir que no tienen ningún recubrimiento o impregnación aplicado previamente) o como enlace suplementario para mechas pretratadas.



Esta técnica ha conducido a posteriores desarrollos con los que ahora se considera posible unir al caucho ciertas fibras no tratadas o desnudas, empleando una reacción in situ de agentes de unión seleccionados en presencia de sílice durante la vulcanización. Evidentemente, esto ahorra el tiempo y el coste del revestimiento o impregnación preliminar hasta ahora necesarios. Estos tipos de sistemas de unión en seco contienen normalmente tres materiales básicos, dos agentes de enlace o unión, y sílice. Uno de los agentes comprende un compuesto, tal como resorcinol o un donador de resorcinol, que reacciona con un compuesto, usualmente formaldehído o un donador o formador de formaldehído, puesto en libertad por el calentamiento del otro agente. El producto de esta reacción en presencia de sílice une las fibras al elastómero que las rodea. Aun cuando ha habido discordancias en cuanto a la naturaleza exacta de la reacción y del enlace resultante, hay un notable acuerdo en que la clave del éxito de la técnica es la interacción de los tres materiales.

Aunque este método diferente de unir pequeñas fibras a una matriz elastomérica ha facilitado la fabricación de elastómeros reforzados con pequeñas fibras, los tipos de fibra empleados han continuado siendo esencialmente los mismos. Aún son populares los tipos textiles de materiales en fibras, tales como el algodón, rayón, nylon y poliésteres. También son comunes las fibras de vidrio y las metálicas. Pero incluso con el mayor número de técnicas de adhesión de que se dispone actualmente, no se ha hecho ningún intento de salir de la situación convencional en los que se refiere a los tipos de fibras

380306

2



de refuerzo.

RESUMEN DE LA INVENCION.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto elastomérico reforzado con fibras, nuevo y perfeccionado, en el que el componente fibroso está constituido por una gran cantidad de pequeñas fibras de amianto fijadas al componente elastomérico.

10 Otro objeto es proporcionar un método nuevo y perfeccionado de fabricar vulcanizados de alto módulo reforzados con fibras, empleando técnicas de unión in situ o en seco para unir o fijar una pluralidad de fibras de amianto a una matriz elastomérica.

15 Otro objeto más es proporcionar perfeccionamientos en cubiertas de neumáticos y otros productos de caucho vulcanizado, por medio del empleo de vulcanizados elastoméricos que contienen fibras de amianto dispersadas unidas o fijadas a los vulcanizados.

20 En pocas palabras, la invención se basa en el descubrimiento de que se obtienen perfeccionamientos en productos elastoméricos de alto módulo reforzados con fibras, si el refuerzo de las fibras comprende una proporción seleccionada de fibras de amianto relativamente cortas uniformemente dispersas en toda la masa de la matriz elastomérica, y fijadas a la misma. El producto perfeccionado se prepara mezclando perfectamente fibras de amian  
25 to de un intervalo seleccionado de tamaños, con un compuesto elastomérico vulcanizable. A la mezcla se añaden agentes de enlace o unión, y la composición final es vulcanizada, reaccionando los agentes de unión para formar  
30 un fuerte enlace entre las fibras y el compuesto vulca-



nizado que las rodea. Los agentes de unión utilizados pueden introducirse con o sin sílice, considerándose necesaria a esta última hasta ahora. Se ha comprobado que en algunos casos se consigue mejor adhesión entre el amianto y el caucho si no hay presente sílice. El compuesto resultante es útil en muchos productos en los que han de someterse vulcanizados elastoméricos de alto módulo a tensiones y deformaciones dinámicas variables. Estos cauchos reforzados con amianto son particularmente útiles en cubiertas de neumáticos y en productos industriales elastoméricos, tales como mangueras, correas transportadoras, correas trapezoidales, etc.

#### MEMORIA DESCRIPTIVA DETALLADA.

Una parte importante de la presente invención reside en el descubrimiento de que es posible unir fibras de amianto a muchos de los cauchos utilizados en el comercio, y que estas fibras unidas o fijadas proporcionan un refuerzo excepcionalmente efectivo para estos cauchos. Se ha descubierto también que los vulcanizados de caucho así reforzados son, en muchos aspectos, superiores, o más deseables en otros aspectos, que los vulcanizados reforzados de modo similar con las fibras más típicas utilizadas actualmente.

Para los fines de esta Memoria descriptiva, la expresión "vulcanizar" ha de considerarse sinónima de la expresión "curar" o reticular. Algunas veces "vulcanizar" se restringe a la reticulación del polímero por medio de azufre. Sin embargo, "vulcanizar", tal como se utiliza en la Memoria, incluye también la reticulación por cualquiera de los demás agentes de curado conocidos en presen-

380306<sup>2</sup>



cia de calor. De lo anterior se deduce que los derivados de la palabra "vulcanizar", tales como "vulcanización", "vulcanizado", etc., han de interpretarse también en este sentido amplio.

5 El amianto tiene ciertas características que le hacen un candidato deseable para su empleo como refuerzo para el caucho; tales como una resistencia a la tracción relativamente alta, juntamente con una flexibilidad y elasticidad favorables. Las fibras de amianto pueden resistir altas temperaturas con poca o ninguna pérdida en su resistencia. El amianto es una fibra natural fácilmente obtenible, lo que determina un coste inferior en comparación con muchas de las fibras reforzantes utilizadas actualmente. Además, una fibra de amianto tiene básicamente una sección transversal más fina comparada con algunas de las fibras corrientes, lo que puede ser muy deseable en ciertos casos de refuerzo.

10

15

La fijación o unión antes citada entre las fibras de amianto y una composición elastomérica se consigue empleando técnicas de unión en situ o en seco, en las que un sistema de agente de unión es mezclado uniformemente en toda la masa del concentrado elastomérico, juntamente con una proporción previamente determinada de fibras de amianto de un intervalo de tamaños seleccionado. La composición elastomérica particular, así como la cantidad y tamaño de las fibras de amianto, son parámetros cuidadosamente seleccionados, que dependen del uso previsto para el producto final. El sistema de agentes de unión comprende un agente o agentes capaces de reaccionar, al ser calentados, uniendo las fibras de amianto

20

25

30

380306

2



a la matriz elastomérica en cuya masa están dispersas. El mezclado del compuesto elastomérico, los agentes de unión , y las fibras, ha de continuar hasta que se asegure una dispersión uniforme de los agentes. La dispersión de las fibras puede variar y pueden cambiarse los procedimientos de mezcla para proporcionar una dispersión de las fibras tan uniforme como se desee.

5

10

15

20

Después de un mezclado completo, la mezcla es tratada después usualmente con respecto a su uso previsto. Por ejemplo, puede ser transformada por calandrado en una plancha o lámina del espesor deseado, para su uso como hoja de carcasa de una cubierta de neumático. Por otro lado, podría extruirse dándole una forma particular, para su empleo como material para la banda de rodadura o la lateral de neumáticos. Cualesquiera que sean las operaciones adicionales de tratamiento necesarias, la mezcla es finalmente vulcanizada, bien separadamente o como parte de una pieza completa no vulcanizada. El calor de vulcanización hace que reaccionen los agentes de unión, para producir el enlace entre las fibras y la composición que hace de matriz.

25

30

Muchos de los sistemas de unión conocidos utilizados ahora en relación con otros materiales, por ej. los empleados en la fijación en seco de mecha textil al caucho, han demostrado también ser altamente efectivos para unir fibras de amianto a muchos cauchos. Por esta razón, se entiende que los sistemas particulares de unión no se consideran, per se, críticos para la presente invención. Sin embargo, es de importancia fundamental el hecho de que estos sistemas han demostrado ser muy

27.5.70

380306

2



útiles en la fabricación del tipo de compuestos de amianto-caucho que se exponen en la presente Memoria.

5 Quizás los tipos más prácticos de sistemas de agentes de unión in situ son los que básicamente comprenden dos agentes, uno de los cuales es normalmente resorcinol, o algún otro benceno meta-di-sustituído o derivado del mismo, en el que cada uno de los sustituyentes es un grupo funcional OH, NH<sub>2</sub>, ó OCOCH<sub>3</sub>. El otro agente comprende un material que, cuando es calentado juntamente con  
10 el primer agente, es capaz de reaccionar produciendo un material resinoso o termoestable de tipo fenólico. En lugar del resorcinol o los otros bencenos del tipo descrito, puede emplearse 1,5-naftalenodiol o una resina de resorcinol-formaldehído hecha reaccionar parcialmente.

15 Un ejemplo de un sistema práctico es uno que comprende resorcinol y hexametilenotetramina. También se han conseguido uniones excepcionalmente fuertes de amianto a ciertos cauchos utilizando los sistemas corrientemente conocidos, que comprenden 2,4,4-trimetil-2',4',7-trihidroxiflavina (un formador de resorcinol) y 1-azo-5-metilol-  
20 3,7-dioxabicyclo (3,3,0)octano (un donador o formador de metileno). Este último sistema puede añadirse a la mezcla madre elastomérica, bien en seco o en forma de una disolución al 90% en agua, y mezclarse con el mismo.

25 Se consideran algo menos prácticos, pero sin duda efectivos, los sistemas de un sólo agente que usualmente comprenden un silano particular con función vinílica. En este caso la reacción del silano sólo, durante la vulcanización, produce un enlace entre el amianto y la composición de caucho que le rodea. Son ejemplos  
30

380306



de estos silanos con función vinílica el viniltriclorosilano, viniltrietoxisilano, vinil-tris(beta-metoxi etoxi)silano, viniltriacetoxisilano, y viniltrimetoxisilano.

5                    Pueden prepararse matrices típicas de caucho, adecuadas para la dispersión de fibras de amianto fijadas, a partir de composiciones vulcanizables de caucho natural o caucho sintético de polímeros de diolefinas conjugadas, o mezclas de ellos, incluyendo sus recuperados. Son ejemplos  
10 de estos cauchos sintéticos de polímeros de diolefinas conjugadas el polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de butadieno-estireno y los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo. Las composiciones contienen también ingredientes adecuados de mezcla y vulcanización.

15                    Como se ha indicado anteriormente, la cantidad y tamaño de la fibra de amianto empleada en la presente invención depende primordialmente del uso previsto para el producto final. En la mayoría de los casos, se ha comprobado que una proporción inferior a aproximadamente  
20 0,2 partes en peso de la composición elastomérica, incluyendo los agentes de unión, es relativamente ineficaz, particularmente para conseguir un aumento en el módulo. Asimismo, en la mayoría de los intervalos de tamaños, una proporción mayor de aproximadamente 60 partes en peso por  
25 100 de composición, incluyendo los agentes de unión, parece dar como resultado un compuesto muy rígido, que es difícil de mezclar y de tratar. No obstante, empleando fibras muy pequeñas, se han preparado compuestos satisfactorios en los que la proporción era de cerca de 80 partes en peso.  
30

380306

2



5 Con respecto al tamaño, se ha comprobado que son preferibles las fibras en un intervalo de desde 2000 angstroms a 2,5 cm. de longitud, tanto desde el punto de vista de su manejo como de la dispersabilidad. Las fibras mayores de 2,5 cm. tienen tendencia a rizarse o curvarse, y en el vulcanizado final parecen actuar como impureza, más que como refuerzo. A medida que la longitud de la fibra disminuye en el intervalo preferido, el módulo del producto disminuye, para proporciones iguales de fibras. A tamaños muy pequeños, es decir apreciablemente inferiores a 2000 angstroms, la presencia de las fibras no causa una mejora importante.

15 En general, el perfeccionamiento más importante resultante de la incorporación de fibras de amianto unidas a la masa de una matriz elastomérica, es el de un mayor módulo. Los vulcanizados flexibles de alto módulo son muy deseables en productos elastoméricos expuestos a tensiones y deformaciones dinámicas variables, como por ejemplo cubiertas, mangueras de caucho reforzado, 20 correas transportadoras, correas trapezoidales, diafragmas, etc. Los compuestos vulcanizados fabricados según la presente invención son particularmente útiles en este tipo de producto. Se efectuaron varios ensayos experimentales para ilustrar este hecho, y la discusión que sigue hace 25 resaltar muchos de los datos más importantes de estos ensayos. En la discusión, las varias proporciones se indican bien por "phc" ó por "phr", que representan bien las partes en peso por cien partes en peso de un compuesto, ó partes en peso por cien partes en peso de caucho en un compuesto, respectivamente.

30

27.5.70

380306

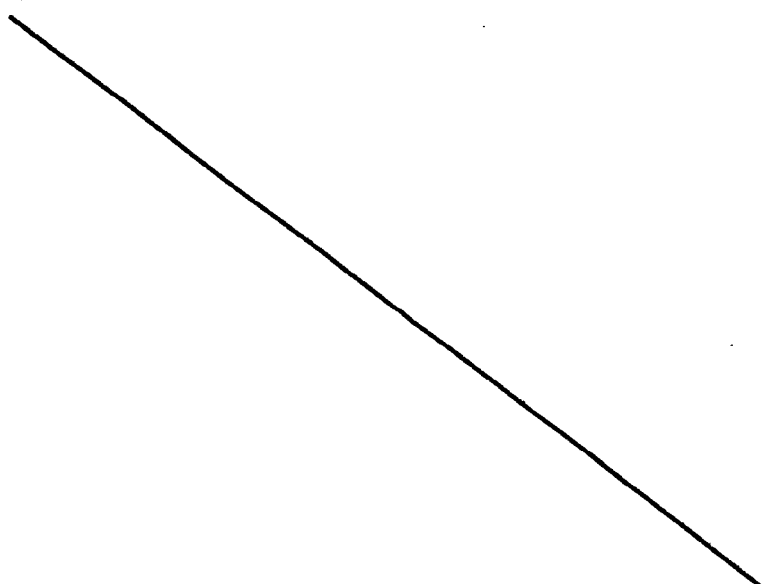
2



En las siguientes Tablas I y II se demuestra la importancia de proporcionar agentes de unión en relación con estos compuestos de amianto-caucho.

5 Para los fines de estos ensayos se seleccionó un compuesto de "espuma" típico en hoja compuesta, que en general comprende 50 phr de caucho natural, 50 phr de copolímero de estireno-butadieno, y 35 phr de negro de humo. Este compuesto, denominado en adelante "Compuesto A", incluye también una cantidad adicional de varios ingredientes convencionales de mezcla, tales como agentes de vulcanización, antioxidantes, acelerantes, etc.

10 En la tabla I se representan varios valores del módulo de vulcanizados del Compuesto A en el que se incorporan diferentes concentraciones de fibras de amianto dispersadas uniformemente, y específicamente, 5, 10, 15 y 25 phc de amianto.



380306

TABLA I

Propiedades de compuesto de caucho con carga de fibra de amianto (Compuesto A)

|  |       |       |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Compuesto A, partes                          | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| Fibras de amianto                            |       | 5     | 10    | 15    | 25    |       |
| Propiedades de fracción<br>(51 cm/min)       |       |       |       |       |       |       |
| *M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>       | 19,25 | 50,75 | 63,0  | 85,7  | 101,5 | 101,5 |
| *M <sub>300</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>       | 94,5  | 112,0 | 101,5 | 120,7 |       |       |
| Resist. a la tracción,<br>Kg/cm <sup>2</sup> | 232,7 | 185,5 | 148,7 | 134,7 | 108,5 |       |
| Alarg., %                                    | 520   | 440   | 450   | 310   | 230   |       |
| Deformac. residual, %                        | 18,7  | 37,5  | 62,5  | 68,7  | 65,6  |       |
| Shore A                                      | 56    | 64    | 67    | 74    | 76    |       |
| Módulo de tracción*<br>(5,1 cm/min)          |       |       |       |       |       |       |
| M <sub>10</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>         | 3,8   | 8,7   | 13,65 | 41,0  | 45,9  |       |
| M <sub>20</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>         | 5,8   | 13,44 | 24,4  | 58,9  | 68,2  |       |



TABLA I (cont.)

|                                       |       |      |       |       |      |
|---------------------------------------|-------|------|-------|-------|------|
| M <sub>30</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>  | -     | 18,9 | 32,55 | 64,05 | 75,6 |
| M <sub>50</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>  | 11,5  | 27,0 | 38,3  | 67,0  | 81,2 |
| M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup> | 19,2  | 42,2 | 42,35 | 69,1  | 86,1 |
| M <sub>150</sub> , Kg/cm <sup>2</sup> | 29,75 | 49,3 | 45,5  | 71,4  | 90,3 |

\* - Tensión (M) a la deformación indicada en tanto por ciento por el subíndice.

380306

2



380306

2



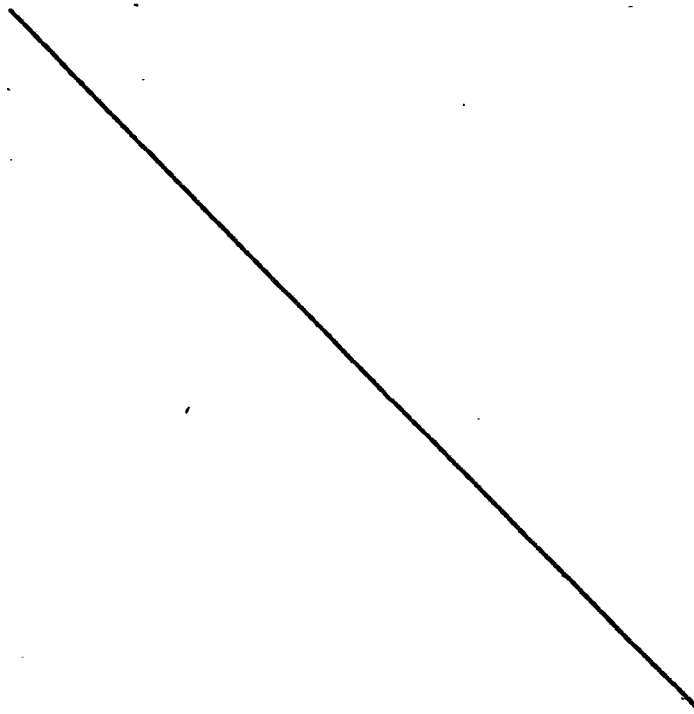
5

De los datos de la Tabla I se observa que el módulo aumenta al aumentar las proporciones de fibra de amianto, no siendo tan grande el grado de aumento del módulo a las concentraciones superiores (es decir 15 a 25 phc) como a los valores inferiores de concentración (5 a 10 hasta 15 phc).

10

En la Tabla II se representan los varios valores del módulo de vulcanizados del Compuesto A modificado por un sistema de agentes de unión y en los que se incorporan varias concentraciones de fibras de amianto dispersadas uniformemente. El Compuesto A fué modificado sustituyendo 15 phr de negro de humo por 15 phr de sílice, 6 phr de 2,4,4-trimetil-2',4',7-trihidroxi flavina (un donador de resorcinol) y 3 phr de 1-azo-5-metilol-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano (un donador de metileno).

15



380306



TABLA II

Efecto de los agentes de unión sobre los compuestos con carga de fibra de amianto

| Compuesto A modificado                        | 100   | 100    | 100    | 100    | 100   |
|---|-------|--------|--------|--------|-------|
| Amianto                                       | -     | 5      | 10     | 15     | 25    |
| Propiedades de tracción<br>(5,1 cm/min)       |       |        |        |        |       |
| *M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>        | 22,75 | 75,25  | -      | -      | -     |
| *M <sub>300</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>        | 84,0  | 122,5  | -      | -      | -     |
| Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup> | 183,7 | 131,25 | 127,75 | 134,75 | 168,0 |
| Alargamiento, %                               | 520   | 330    | 50     | 20     | 50    |
| Deformación residual, %                       | 25,0  | 25,0   | 3,1    | 3,1    | 6,2   |
| Shore A                                       | 61    | 75     | 79     | 85     | 85    |
| Módulo de tracción *<br>(5,1 cm/min)          |       |        |        |        |       |
| M <sub>10</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>          | 6,12  | 15,3   | 55,0   | 70,7   | 98,7  |
| M <sub>20</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>          | 8,75  | 26,9   | 79,8   | 98,0   | 121,8 |

TABLA II (cont.)

|                                       |      |      |       |       |       |
|---------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| M <sub>30</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>  | 9,7  | 37,3 | 93,8  | 117,6 | 133,0 |
| M <sub>50</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>  | 12,8 | 56,5 | 102,2 | -     | -     |
| M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup> | 20,1 | 64,2 | -     | -     | -     |
| M <sub>150</sub> , Kg/cm <sup>2</sup> | 30,6 | 72,8 | -     | -     | -     |

\* - Tensión (M) a la deformación indicada por el subíndice en %

380306

2



31  
5

La comparación de los valores del módulo de la Tabla II con los de la Tabla I muestra claramente las ventajas del compuesto de amianto de tipo fijado-caucho con respecto a los compuestos que contienen fibras de amianto no unidas o desnudas.

10

Un vulcanizado hecho con el Compuesto A fué comparado un vulcanizado de Compuesto A modificado (es decir con el sistema de agentes de unión), no conteniendo ninguna fibra ninguno de los vulcanizados. Los dos vulcanizados mostraron propiedades físicas sustancialmente similares. Esto indicaría que los agentes de unión, per se, no alteran sustancialmente el comportamiento del compuesto de base.

15

Para comparar los vulcanizados reforzados con amianto con los vulcanizados reforzados con fibras más convencionales, se estudiaron primero varias de las propias fibras convencionales. Teniendo en cuenta las muchas características que se consideran normalmente en la selección de una fibra típica, tales como el peso, diámetro, resistencia a la tracción, flexibilidad, elasticidad, capacidad de fijación, etc., así como factores prácticos tales como el coste, dispersabilidad en caucho, etc., se seleccionaron las fibras de rayón y de vidrio como bastante representativas de las fibras convencionales empleadas en el reforzado de vulcanizados elastoméricos.

20  
25

Para seleccionar el sistema de agentes de unión o fijación más efectivo para cada compuesto de fibra-caucho que se prepara, con el Compuesto A antes citado como compuesto base, se hicieron ensayos de determinación de propiedades físicas con compuestos con carga de vidrio,

30

27.5.70



24773

380306

2



5 dos mejores compuestos de amianto y rayón (es decir em-  
pleando el sistema de unión más efectivo, seleccionado  
con ayuda de los ensayos antes indicados), dos con igual  
peso (10 phc) de estas fibras, y otros dos con igual vo-  
lumen (16,3 partes en volumen por cien de caucho). En los  
compuestos de vidrio se empleó un sistema de agentes  
igual al utilizado para el rayón, en ensayos basados en  
un peso igual, y se empleó un sistema de unión igual al  
10 empleado con el amianto en ensayos basados en un volumen  
igual, ya que ambos sistemas son igualmente efectivos como  
se ha dicho antes. Las propiedades se comparan en las Ta-  
blas III y IV.

27.5.70

TABLA III

Comparación de los compuestos reforzados con fibras unidas (10 phc) sobre la base de igual peso

| Tipo de fibras  | Vidrio   | Rayón                 | Amianto  |
|---|--|-----------------------|--|
| Modificación del Compuesto A  | 15 phr de negro de humo<br>sustituídas por 15 phr de<br>sílice, 2,5 phr de hexa-<br>metoxi metil melamina y<br>2,5 phr de resorcínol | (igual que el vidrio) | 15 phr de negro de humo<br>sustituídas por 15 phr<br>de sílice 6 phr de 2,4,4-<br>trimetil-2',4',7-trihi-<br>droxi flovina, y 3 phr<br>de 1-azo-5-metilol-3,7-<br>dioxabicyclo(3,3,0)octa-<br>no |
| Propiedades de tracción<br>(5,1 cm/min)<br>*M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup> | 122,5  | 105                   | -  |
| *M <sub>300</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>  | -  | -                     | -  |
| Resist. a la Tracción, Kg/cm <sup>2</sup>   | 126  | 106,75                | 127,75   |
| Alargam., %   | 130  | 160                   | 50   |
| Deformación residual, %   | 3,1  | 9,3                   | 3,1  |
| Shore A   | 65   | 72                    | 79   |
| Propiedades de tracción<br>(5,1 cm/min)<br>*M <sub>10</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>  | 15,1   | 20,65                 | 55   |

380306 2



27.5.70

TABLA III (cont.)

|   |       |      |       |
|---|-------|------|-------|
| *M <sub>20</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>                           | 28,35 | 37,7 | 79,8  |
| *M <sub>30</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>                           | 45,4  | 53,8 | 93,8  |
| *M <sub>50</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>                           | 77,7  | 77,0 | 102,2 |
| M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>                           | 118,3 | 89,6 | -     |
| Alargamiento en el límite aparete-                              |       |      |       |
| de elasticidad, %   | 125   | 70   | 50    |
| Módulo en el límite aparente de elasticidad, Kg/cm <sup>2</sup> | 124,6 | 86,1 | 102,2 |
| Alargamiento en la rotura, %                                    | 125   | 150  | 50    |
| Resist. a la tracción en la rotura, Kg/cm <sup>2</sup>          | 124,6 | 94,5 | 102,2 |

\* - Tensión (M) a la deformación indicada, en %, por el subíndice

380306



9/0

380306

2



TABLA IV

Comparación de compuestos reforzados con fibra unida sobre la base de igual volumen

| Tipo de fibras                            | Vidrio                                 | Rayón                           | Amianto                         |
|---|--|---------------------------------|---------------------------------|
| Modificación del Compuesto A              | Igual que el amianto en la Tabla III I | Igual que en la Tabla III       | Igual que en la Tabla III       |
| Volumen/100 de caucho                     | $\frac{40,8}{2,5} = 16,3$ VHR**        | $\frac{24,5}{1,5} = 16,3$ VHR** | $\frac{40,8}{2,5} = 16,3$ VHR** |
| Propiedades de tracción                   |  |                                 |                                 |
| (51 cm/min)                               |  |                                 |                                 |
| *M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>    | 115,5                                  | 117,25                          | -                               |
| *M <sub>300</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>    | -                                      | -                               | -                               |
| Resist. a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup> | 115,5                                  | 117,25                          | 168                             |
| Alargam. , %                              | 100                                    | 100                             | 50                              |
| Deformación residual                      | 18,7                                   | 6,2                             | 6,2                             |
| Shore A                                   | 79                                     | 74                              | 85                              |
| Propiedades de tracción                   |  |                                 |                                 |
| (5,1 cm/min)                              |  |                                 |                                 |
| *M <sub>10</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>     | 46,0                                   | 29,6                            | 98,7                            |

380306

2



TABLA IV (cont.)

|  |      |       |       |
|--|------|-------|-------|
| *M <sub>20</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>                | 60,2 | 49,35 | 121,8 |
| *M <sub>30</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>                | 72,1 | 74,2  | 133   |
| *M <sub>50</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>                | 89,0 | 98,7  | -     |
| *M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>               | -    | -     | -     |
| Alarg. en el límite aparente de elasticidad (LAE), % | 70   | 50    | 40    |
| Módulo en el LAE, kg/cm <sup>2</sup>                 | 99,4 | 98,7  | 135,1 |
| Alargam. en la rotura, %                             | 70   | 80    | 40    |
| Tracción en la rotura, Kg/cm <sup>2</sup>            | 99,4 | 105,7 | 135,1 |

\* - Tensión (M) a la deformación indicada en % por el subíndice

\*\* - VHR = Partes en volumen por cien de caucho

380306



Estos datos de las Tablas III y IV son un ejemplo de que para varias propiedades importantes, particularmente los módulos de tracción inferiores, los cauchos reforzados con amianto son superiores a los cauchos reforzados con fibras típicas, representados específicamente por los compuestos con rayón y vidrio. Estas propiedades superiores significan ventajas particulares en el empleo de vulcanizados reforzados con amianto en productos elastoméricos en los que son deseables estas propiedades, tales como manguera de caucho reforzado, correas o diafragmas, y particularmente en cubiertas de neumáticos.

En el campo de las cubiertas de neumáticos, se ha comprobado que los compuestos según la invención tienen utilidad como hoja espumada reforzada. Es decir, en lugar del caucho convencional (o sin fibras) empleado para revestir las mechas de hojas de caucho, la hoja espumada reforzada con amianto en combinación con mechas aumenta la resistencia global de una carcasa, correa o capa rompedora de una cubierta de neumático.

También se pueden conseguir ciertas ventajas, tales como un rodaje sin calentamiento, etc., empleando un compuesto reforzado con amianto en lugar de una estructura convencional en hoja. En otras palabras, las fibras pueden suplir o reemplazar las mechas continuas en una matriz elastomérica.

En los casos anteriores, en los que se emplean compuestos de amianto-caucho, bien como hoja espumada o como hoja corriente, puede preferirse que todas las fibras cortas estén orientadas en una sólo dirección. Esta orientación de las fibras es importante para que el



vulcanizado tenga mayor rigidez en una dirección. En algunos casos particulares se ha comprobado que si hay una proporción importante de fibras dirigidas al azar en la matriz elastomérica, el vulcanizado es menos efectivo. La orientación de las fibras puede realizarse por calandrado o extrusión, controlados adecuadamente, del compuesto no vulcanizado una vez que las fibras de amianto han sido mezcladas apropiadamente con la composición vulcanizable, como se ha explicado hasta ahora.

Los vulcanizados de mayor módulo van ganando importancia en las zonas de la banda de rodadura exterior y del costado exterior de una cubierta de neumático. Se ha comprobado que los compuestos para bandas de rodadura y/o para bandas laterales, que contienen fibras de amianto unidas uniformemente dispersas, son deseables desde el punto de vista del desgaste, desprendimiento de fragmentos, agrietamiento, etc. En el empleo como material para banda de rodadura o para banda lateral, la orientación de las fibras no es tan crítica como en las aplicaciones antes mencionadas.

Sin embargo, en cualquiera de los componentes citados de una cubierta de neumático, se prefiere que las fibras estén uniformemente dispersadas en toda la masa del vulcanizado. Se ha comprobado que las variaciones de concentración en la masa del vulcanizado hace que éste se comporte como si contuviera impurezas.

En muchos de los compuestos de caucho y amianto sometidos a ensayo en relación con esta invención, los sistemas de agentes de unión más efectivos empleados han sido los tipos en los que la sílice era un ingredien-

380306

2



5 te recomendado para conseguir una buena unión entre las  
fibras cortas y el caucho. Un estudio posterior de estos  
sistemas particulares ha llevado al descubrimiento de que  
con fibras de amianto y caucho, algunos de estos sistemas  
de agentes de unión son igualmente efectivos sin sílice.  
No se observaron diferencias apreciables en las propie-  
dades de los compuestos de amianto-caucho empleando siste-  
mas de agentes de unión con sílice, y con el mismo sis-  
tema de agentes de unión sin sílice.

10 De hecho, en uno de los sistemas de agen-  
tes de unión de tipo "sílice" efectivos para unir amianto  
al caucho, se encuentran propiedades algo mejores si no  
hay sílice presente. Este sistema particular es el citado  
anteriormente en relación con los compuestos reforzados  
15 con fibras de rayón (es decir, 15 phr de negro de humo  
sustituídos por 15 phr de sílice, 2,5 phr de hexa-metoxi  
metil melamina y 2,5 phr de resorcinol). En este trabajo  
también se empleó el Compuesto A antes citado como com-  
puesto elastomérico básico. Las propiedades físicas com-  
20 parativas se dan en la Tabla V.

TABLA V

Efecto de la sílice en el Compuesto A con la combinación de unión de resorcinol y hexa-metoxi metil melamina

|  | Compuesto B | Compuesto C | Compuesto D |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Compuesto A, partes                        | 100         | -           | -           |
| Compuesto A modificado **, partes          | -           | 100         | -           |
| Compuesto A modificado***, partes          | -           | -           | 100         |
| Amianto, phc                               | 10          | 10          | 10          |
| <u>Propiedades de tracción (51 cm/min)</u> |             |             |             |
| *M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>     | 63          | -           | 106,7       |
| *M <sub>300</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>     | 101,5       | -           | -           |
| Resist. tracción, Kg/cm <sup>2</sup>       | 148,7       | 124,2       | 112         |
| Alargam. %                                 | 450         | 80          | 170         |
| Deformación residual, %                    | 62,5        | 9,3         | 15,6        |
| Shore A                                    | 67          | 76          | 67          |

380306



380306



TABLA V (cont.)

| <u>Módulo de tracción * (5,1 cm/min)</u> |      |       |       |
|--|------|-------|-------|
| M <sub>10</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>     | 13,6 | 29,7  | 14,3  |
| M <sub>20</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>     | 24,4 | 62,1  | 25,1  |
| M <sub>30</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>     | 32,5 | 72,1  | 39,5  |
| M <sub>50</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>     | 38,3 | 94,5  | 72,1  |
| M <sub>100</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>    | 42,3 | 109,2 | 93,1  |
| M <sub>150</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>    | 45,5 | -     | 98    |
| M <sub>200</sub> , Kg/cm <sup>2</sup>    | 52,5 | -     | 104,3 |

\* - Tensión (M) a la deformación indicada en tanto por ciento por el subíndice

\*\* - Compuesto A modificado = 2,5 phr de resorcinol y 2,5 phr de hexa-metoxi metil melamina se añadieron al Compuesto A

\*\*\* - Compuesto A modificado = 15 phr de negro de humo del Compuesto A se sustituyeron por 15 phr de sílice + 2,5 phr de resorcinol y 2,5 phr de hexa-metil melamina.

380306

25 1972



Como se ve en la Tabla V, los Compuestos C y D, como se esperaba, eran superiores al Compuesto B, en el que no se empleaba ningún agente de unión. Sin embargo, el Compuesto C, en el que se emplea el mismo sistema de agentes de unión que en el Compuesto D, pero sin sílice, muestra una notable mejora con respecto al D.

Estas y otras ventajas, algunas de las cuales han sido citadas antes brevemente, hacen altamente deseables a estos cauchos reforzados con amianto, particularmente para los usos especificados.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 26 de Junio de 1.969, bajo el N° 836.944, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Perfeccionamientos introducidos en un método para producir una estructura compuesta vulcanizada de alto módulo que incluye las operaciones de A) preparar una mezcla que comprende a) un compuesto elastomérico vulcanizable, b) un número de fibras

23.11.72

380306

27



relativamente cortas uniformemente dispersadas, y  
e) al menos un agente de unión capaz de reaccionar du-  
rante la vulcanización uniendo dichas fibras a dicho  
compuesto, y B) vulcanizar dicha mezcla, perfecciona-  
5 mientos en los que dicho número de fibras cortas cons-  
tituye desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 60  
partes en peso, por 100 partes de dicho compuesto, de  
fibras de amianto, de longitud comprendida entre apro-  
ximadamente 2000 Angstroms y aproximadamente 2,5 cm.

10 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, que comprenden, además, orientar dichas fibras de amianto en una dirección predeterminada antes de dicha operación de vulcanización.

15 3.- Perfeccionamientos introducidos en un método para producir una estructura compuesta vulcanizada de alto módulo.

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

20 escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Zizguro  
Por Poder.