

403452

403452

PATENTE DE INVENCION

Cas 318.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUBIERTAS DE NEUMATICOS
CON FLANCOS RESISTENTES AL OZONO.

Solicitante MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements
Michelin), entidad francesa, residente en Clermont-
Ferrand, (Puy-de-Dôme), Francia.

Int. Cl.ª: B29H

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en cubiertas de neumáticos, principalmente del tipo de carcasa radial, merced al empleo de mezclas particularmente adaptadas a las exigencias de estas cubiertas y que contienen, junto a elastómeros usuales de tipo die-



nico, elastómeros del tipo etileno-propileno.

- Los flancos de un neumático, es decir el revestimiento exterior de la carcasa, requieren una resistencia a la fatiga muy elevada. En cada rotación, los flancos flexionan y las flexiones repetidas en el transcurso de la vida del neumático alcanzan un número impresionante, del orden de varias decenas de millones. La resistencia a la fatiga de la goma de flancos debe ser particularmente elevada en el caso de los neumáticos de carcasa radial:
5. en este tipo de neumático, la carcasa es mucho más flexible, y resulta que la deformación de los flancos, y por tanto el grado de trabajo de la goma de flanco, son mucho más importantes que en el caso de un neumático de carcasa cruzada.
 10. Junto a una resistencia elevada a la fatiga, los flancos requieren una buena protección contra los agentes exteriores y, en particular, contra el ozono atmosférico. El ozono provoca a la larga la formación y la propagación de cuarteaduras sobre y en los flancos, y su acción es tanto más intensa cuanto el elastómero es sometido a esfuerzos elevados. Falta de una protección eficaz contra el ozono, los neumáticos de carcasa radial pueden ver su longevidad limitada, en ciertos países, no para el desgaste de la banda de rodamiento, sino por la acción del ozono sobre los flancos, esto en razón de un contenido relativamente elevado en ozono de la atmósfera, asociado a un clima caliente y húmedo.
 15. Para dar a los flancos de los neumáticos a la vez una buena resistencia a la fatiga y una buena resistencia al ozono, se ha pensado incorporar en los flancos, junto a
 - 20.
 - 25.
 - 30.

403452

- 3 -



elastómeros usuales que poseen una buena resistencia a la fatiga, elastómeros especiales que posean una buena resistencia al ozono.

5. Se ha pensado utilizar, en particular, el cloropreno - conocido igualmente bajo el nombre de neopreno - y terpolímeros de etileno, de propileno y un dieno copolimerizable.

10. El neopreno presenta el inconveniente de ser un producto muy oneroso y, por otra parte, no proporciona una protección total contra el ozono. No aporta por tanto una solución plenamente satisfactoria a la vez técnicamente y económicamente.

15. Los elastómeros del tipo etileno-propileno presentan la ventaja de un precio costo netamente más favorable que el neopreno. Sin embargo, cualquiera que sea su grado de insaturación, presentan el inconveniente de una compatibilidad de vulcanización insuficiente con los elastómeros diénicos, lo que conduce a limitar la proporción de este tipo de elastómero que se puede asociar con los elastómeros diénicos y, como consecuencia, la protección contra el ozono. En particular, las mezclas de terpolímero de etileno-propileno y de caucho natural vulcanizadas al azufre presentan una resistencia satisfactoria al ozono si contienen suficiente terpolímero, pero entonces la resistencia a la fatiga y la aptitud a adherir, en estado vulcanizado, a mezclas clásicas, deja bastante que desear. Se está obligado a limitar la proporción de terpolímero a 25 a 30 % del conjunto de los elastómeros. A este grado, la protección contra el ozono es insuficiente, y si las cuarteaduras son menos numerosas, son más profundas; además, la
- 20.
- 25.
- 30.



endurencia a la fatiga, aceptable para un neumático con carcasa cruzada, es insuficiente para un neumático de carcasa radial. Otro inconveniente se observa: las mezclas blancas para flancos, de tipo clásico, amarillean a los rayos ultra-violetas, a pesar de la presencia de elastómeros de baja insaturación.

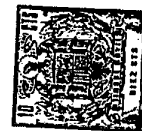
La presente invención trata de paliar estos inconvenientes. Permite realizar neumáticos, en particular de carcasa radial, cuyos flancos no utilicen más que elastómeros relativamente poco costosos, que presentan una resistencia a la flexión y una resistencia al ozono elevadas, que no tienen tendencia a sufrir despegados internos, que no amarillean, en el caso de flancos blancos, bajo la acción de los rayos ultra-violetas.

La cubierta de neumático según la invención, cuyos flancos están constituidos, al menos en superficie exterior, por una o varias mezclas de elastómeros de tipo diénico y de tipo etileno-propileno, se caracteriza porque las porciones de los flancos constituidas por las citadas mezclas se vulcanizan por medio de un peróxido.

El elastómero de tipo etileno-propileno a utilizar preferentemente es un terpolímero etileno-propileno-dieno, que comprende una pequeña proporción, del orden del 5 %, de un dieno elegido generalmente entre el etilideno norborneno, el hexadieno-1,4 ó, más excepcionalmente, entre el metileno norborneno, el dicitlopentadieno, el ciclo-octadieno 1-5, el metiltetrahidroindeno. Se puede utilizar sin embargo un copolímero etileno-propileno que tenga sin embargo el inconveniente de ser de aplicación más difícil, de procurar una protección contra el ozono menos buena a igual

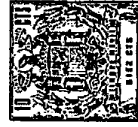
403452

- 5 -



- cantidad, de exigir una mayor cantidad de peróxido. A este sujeto, es particularmente sorprendente que haya interés en co-vulcanizar a los peróxidos un terpolímero etileno-propileno-dieno en el que se ha introducido un dieno para facilitar una vulcanización al azufre. Este hecho es tanto más sorprendente cuanto que en general los elastómeros o los coupages de elastómeros dan mejores resultados con el azufre, principalmente en lo que se refiere a la resistencia a la fatiga.
- 5.
10. La cantidad de elastómero del tipo etileno-propileno a utilizar está comprendida entre 15 y 60 % de la totalidad de los elastómeros, estando constituido el saldo por elastómeros usuales diénicos. Una cantidad menor - 20 a 30 % constituye la proporción preferible - puede utilizarse con un terpolímero con elevado contenido en macromoléculas de altos pesos moleculares, es decir un terpolímero que tenga una plasticidad Mooney superior a 100 a 100°C o a 80 a 130°C. La proporción mejor se sitúa entre 30 y 40 % para un terpolímero ordinario que contenga relativamente
- 15.
20. muchas macromoléculas con peso molecular relativamente bajo, es decir que tenga una plasticidad Mooney comprendida entre 50 y 100. Como ya se ha dicho, el empleo de un copolímero de etileno-propileno requiere una proporción más elevada a igual eficacia. Se puede utilizar sin embargo un
- 25.
30. copolímero de estos, eventualmente en mezcla con un terpolímero.

El elastómero diénico a asociar al terpolímero o al copolímero de etileno-propileno puede ser bien caucho natural, bien un caucho sintético del tipo polibutadieno, un poliisopreno, un copolímero butadieno-estireno, bien



incluso una mezcla de caucho natural y/o de cauchos sintéticos anteriores. El empleo de varias especies de elastómeros diénicos permite, evidentemente, obtener un compromiso entre las cualidades e inconvenientes de los diversos elastómeros. Se puede utilizar también un elastómero análogo a los elastómeros diénicos, como el trans-polipenteno.

- 5.
- La cantidad de peróxido a utilizar es de 1 a 10 partes en peso por 100 de elastómeros, preferentemente de 2 a 5 partes, esto para peróxidos comerciales que contengan 40 % de producto activo.
- 10.

Entre los peróxidos utilizables, se pueden citar a título de ejemplos, los peróxidos de dicumilo, los peróxidos de aril o de diaril, el peróxido de diacetil, el peróxido de benzoilo, el peróxido de dibenzoilo, el peróxido de di-terc.butil, el peróxido de terc.butilcumil, el 2,5-bis (terc.butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, etc.

15.

Existen en el comercio diversos productos acondicionados, conocidos bajo sus marcas de fabrica; se pueden citar:

- 20.
- el Dicup, producido por Hercules Powder Co., que contiene 40 % de peróxido de dicumil,
 - el Perkadox Y12, producido por la Société Noury van der Lande, que contiene 40 % de bis(terc.butil-peroxi-isopropil)benceno,
- 25.
- el Peroximon F40, producido por Montecatini Edison S.p.A., que contiene 40 % de bis (terc.butil-peroxi) diisopropilbenceno,
 - el Trigonox, producido por la Société Noury van der Lande, que contiene 40 % de 1,1 di-terc.butil-peroxi 3,3,5-trimetilciclohexano,
- 30.

403452

- 7 -



- el Varox, producido por R.T. Vanderbilt Co., que contiene 50 % de 2,5-dimetil-2,5 di(terc.butil peroxi)hexeno,

5. - el Luperko, producido por Wallace & Tiernan, Inc., que contiene 45 % de 2,5 dimetil-2,5 bis (terc.butil-peroxi)hexino-3.

10. Al mismo tiempo que el peróxido, y para reducir la cantidad, es favorable utilizar, a título de activador del peróxido, un producto tal como el azufre, los metacrilatos, tales como alilmetacrilato, etilen-glicol dimetacrilato, el polietilen-glicol-dimetacrilato, el trimetilolpropano trimetacrilato, etc, el producto de condensación del furfural y de acetona.

15. El azufre se emplea en una cantidad muy pequeña (aproximadamente 1 parte por 5 a 20 partes de peróxido comercial, y esta cantidad no bastaría para vulcanizar en ausencia de peróxido y de acelerador.

20. La mezcla comprende, además de los elastómeros y el sistema de vulcanización, ingredientes usuales tales como antioxidante, aceite de extensión o de plastificación, cargas (negro de carbono, sílice, óxidos de titanio y de cinc), y esto en proporciones análogas a las que se encuentran en gomas de flanco, según las propiedades deseadas.

25. La vulcanización por los peróxidos de mezclas para flancos, a base de elastómeros de tipo etileno-propileno asociados a elastómeros diénicos, proporciona, de una manera sorprendente, un conjunto de ventajas sobre las mezclas vulcanizadas al azufre:

1) mejora de la resistencia al ozono en cantidad

403452

- 8 -



igual de elastómero etileno-propileno. Esta ventaja es tanto más marcada cuanto más terpolímero etileno-propileno-dieno se utilice y cuanto más elevado sea su peso molecular medio;

5. 2) mejora de la adherencia sobre mezclas clásicas en estado vulcanizado: la goma de flanco adhiere mejor a la carcasa, y se puede por tanto, sin riesgo de despegado interno en el flanco, utilizar más elastómero de tipo etileno-propileno, y por tanto beneficiar de una mayor protección contra el ozono;

10. 3) mejora de la resistencia a la fatiga, principalmente a la flexión. Este resultado es particularmente sorprendente, porque la resistencia a la fatiga de los vulcanizantes de elastómeros diénicos usuales, principalmente del caucho natural, e igualmente de los terpolímeros etileno-propileno empleados aisladamente, es menos buena cuando se utiliza un peróxido como agente de vulcanización en lugar de azufre;

15. 4) supresión del amarilleamiento de las mezclas blancas bajo la acción de los rayos ultra-violetas;

20. 5) mejora de las propiedades mecánicas (fuerza de rotura principalmente) y de la elasticidad (pérdida por histéresis).

25. Las ventajas proporcionadas por la invención son tales que permiten utilizar coupages de elastómeros diénicos y copolímeros o de terpolímeros de etileno-propileno como goma de flanco de neumáticos de carcasa radial, lo que era desconocido e imposible antes de la invención.

30. El dibujo adjunto muestra en semi-corte radial un neumático según la invención.



- En este dibujo, se pueden distinguir diversos elementos constituyentes del neumático: el revestimiento interior 10, la carcasa se compone de cables 12 alojados en una goma de calanbrado 13 y anclados alrededor de vástagos 14, una armadura de vértice constituida por dos napas 15 y 16 que comprenden cables preferentemente metálicos, su flanco exterior 11 constituido por cuatro capas de goma 17, 18, 19 y 20, una banda de rodamiento 21. La capa de goma de flanco 17, colocada sobre la carcasa 12, 13 es de mezcla clásica a base de elastómeros diénicos. La capa 17 está recubierta de las capas 18 y 19 en mezcla negra, y de la capa 20 en mezcla blanca. Estas capas de superficie 18, 19 y 20 están constituidas, según la invención, por mezclas a base de uno o de varios elastómeros diénicos y de uno o de varios elastómeros del tipo copolímero etileno-propileno o terpolímero etileno-propileno-dieno, estas mezclas se vulcanizan por un peróxido y contienen menos de 0,5 partes en peso de azufre por 100 partes de elastómeros. Como variante, la capa 17 podría ser en mezcla de igual tipo que las de las capas 18, 19 y 20. El flanco opuesto de este neumático, no representado, no comprende capa en mezcla blanca, estando ésta reemplazada por una capa de mezcla negra de igual naturaleza que las capas 18 y 19.

- Los ejemplos que siguen muestran diversas formas de realizar la invención y ponen en evidencia las ventajas de las diversas composiciones, principalmente por comparación con una vulcanización clásica al azufre.

- Para facilitar la descripción de los ejemplos y evitar repeticiones, conviene dar previamente diversas indicaciones que se aplican a varios ejemplos.



a) Composición base

Salvo excepción, todos los ejemplos utilizan las composiciones de base siguientes dadas para 100 partes de elastómeros en peso:

5.	Composición de base	A	A1	A2	B	C	C1	C2	C3	D	D1	D2	D3
	E P T	35	40	50	35	35	30	25	20	35	40	35	35
	Gaúcho natu- ral	65	60	50	65	30	35	40	45	65	60	30	-
	SBR 1502	- - -			-	35 35 35 35			-	- - 35 65			
	Antioxidante	1		1	1		1			1			
10.	Acido estea- rico	1		1	1		1			1			
	Negro FEF	35		30	35		-			-			
	Aceite	8		5	5		-			-			
	Oxido de cinc	5		5	5		-			35			
	Oxido de tita- nio	-		-	-		-			40			

15. Los EPT utilizados en las composiciones anteriores son, en las composiciones A y D y variantes, el Epsyn 55; en las composiciones B y C y variantes, el Nordel 1470, salvo si otro terpolímero o copolímero de etileno-propileno se especifica.

20. El Epsyn 55 es un terpolímero etileno-propileno-etilideno-norborneno, con 44 % de propileno, de índice de yodo de 24, de viscosidad Mooney de 84, fabricado por la Sociéte Copolymer Rubber and Chemical Corp.

25. El Nordel 1470 es un terpolímero etileno-propileno-hexadieno 1-4, con 39 % de propileno, de índice de yodo de aproximadamente 20, de viscosidad Mooney de 82, fabricado por E.I. Du Pont de Nemours & Co.



b) Sistema de vulcanización

- En la mayor parte de los ejemplos, se utiliza, para 100 partes de elastómero, el sistema al peróxido P que comprende 0,21 partes de azufre y 3,5 partes de
5. Dicap 40 que contiene, a título de producto activo, 40 % de peróxido de dicumilo. Algunos ejemplos utilizan los mismos ingredientes en la misma proporción relativa, pero en cantidad menor o mayor para la misma cantidad de elastómero, o incluso otro peróxido comercial en proporción
10. equivalente.

La vulcanización al peróxido está comparada a diversas vulcanizaciones al azufre, según los sistemas siguientes (para 100 partes de elastómero):

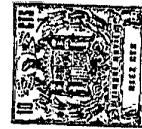
	<u>S₁</u>	<u>S₂</u>	<u>S₃</u>	<u>S₄</u>
15. Azufre	1,4	1,5	1	3
MBTS (Disulfuro de mercaptobenzotiazol)	0,6	-	-	1,2
DPG (difetilguanidina) ó DOTG (diortolilguanidina)	0,4	0,3	-	-
20. Santocure (N-ciclohexilo -2-benzotiazol sulfenamida	-	0,8	-	-
Tuads (Disulfuro de tetrametil tiuram)	-	-	1	-
MBT (Mercaptobenzotiazol)	-	-	0,5	-

- Finalmente, un sistema de vulcanización mixto (M) que comprende, por cada 100 partes de elastómero, 0,3 partes de azufre, 2,5 partes de Dicap-40 y 0,5 partes de Santocure, también se ha ensayado.
- 25.

En todos los casos las mezclas se han vulcanizado durante 15 minutos a 164°C.

c) Ensayos

30. Los ensayos de fatiga a la flexión se han efec-



tuado con el ensayo de De Mattia. Una probeta de 25 mm de ancho, de 150 mm de longitud y de 6 mm de espesor, que comprende una garganta transversal de 3 mm de profundidad, se somete a flexiones repetidas. Se mide la anchura en mm de la grieta al cabo de un cierto número de ciclos. La formación de la entalla para la flexión puede facilitarse por una iniciación.

5. El control de la acción del ozono se efectúa colocando una probeta de 50 mm de largo, 20 mm de ancho, 2,5 mm de espesor, en una cámara de ozono, y sometiéndola a elongaciones del 25 % a una frecuencia de 30 ciclos por minuto, durante 48 horas. Se mide la longitud de las entallas en milímetros.

10. El ensayo de adherencia se efectúa covulcanizando sobre una parte de sus superficies dos probetas, la una en mezcla testigo, la otra en mezcla a hacer adherir. Se mide la fuerza, expresada en kg, necesaria para separar las dos probetas. Cuando la adherencia es buena, la separación se hace en el espesor de una de las probetas, se dice que hay supresión (letra C en las tablas siguientes). Cuando la adherencia es mala, la separación se hace en la interfase de las dos probetas, se dice que hay despegado (letra D en las tablas). Las mezclas testigos utilizadas tienen por fórmulas:

25.	T_1	T_2	T_3	T_4
Caucho natural	50	-	100	50
Polibutadieno	15	-	-	-
SBR 1500	35	100	-	-
Neopreno	-	-	-	50
30. Acido estearico	1	1	1	1

403452

- 13 -



	<u>T₁</u>	<u>T₂</u>	<u>T₃</u>	<u>T₄</u>
Antioxidante	2	1,5	1	1
Negro HAF	55	-	35	35
Negro ISAF	-	65	-	-
5. Aceite	20	30	-	10
ZnO	3	3	3	5
Azufre	1,6	1,8	2,0	1
Santocure	1	0,7	0,7	-
2-mercapto-imidazolina	-	-	-	0,7

10. Ejemplo 1

En este ejemplo, se comparan las propiedades de dos mezclas, vulcanizadas con peróxidos según la invención, para flancos de neumáticos de carcasa radial, a tres mezclas análogas vulcanizadas al azufre que no convienen más que para flancos de neumáticos con carcasa cruzada:

<u>Mezcla N^o</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Composición de base	A	A	B	B	B
Sistema de vulcanización	P	S ₁	P	S ₂	S ₃
Modulo a 100 %, kg/cm ²	99	129,5	106	125	160
20. Pérdida a 60°C, %	26,4	27,3	22,7	26,3	23,8
Fuerza de rotura, kg/cm ²	168	120	146	94	64
Alargamiento a la rotura, %	625	525	660	500	330
De Mattia con entalla (160.000 ciclos)	9	14	4	16	25
25. De Mattia sin entalla (500.000 ciclos)	2	25	0	22	25
Acción ozono	0	0	0	0	0
Adherencia sobre T ₁	{ C 8 kg	{ D 5 kg	{ C 12-15kg	{ C 6-11kg	{ D 3-4 kg
30. Adherencia sobre T ₂	{ C 40 kg	{ C 20kg	{ C 15 kg	{ C 10 kg	{ C 3-4 kg



La vulcanización al peróxido mejora de forma notable la fuerza de rotura, la resistencia a la flexión, la adherencia.

Ejemplo 2

5. En este ejemplo, se comparan diversas mezclas según la invención que difieren entre sí por la naturaleza y la proporción de elastómero de tipo etileno-propileno.

La vulcanización al peróxido da resultados superiores a la vulcanización al azufre, esto incluso con una proporción de EPT sensiblemente más elevada. Este ejemplo muestra igualmente que el empleo de EPT es preferible al empleo de EPR.

<u>Mezcla Nº</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
Composición de base	A	A ₁	A ₂	A	A	A	A
EPT ó EPR	Nordel 1470			Epsyn 70	Keltan 820	EPR 404	Epsyn 55
% EPT	35	40	50	35	35	35	35
Sistema de vulcanización	P	P	P	P	P	P	S ₁
Modulo a 100 %, kg/cm ²	91,5	88	92	104	106	91	117
Pérdida a 60°C, %	21,6	23,1	24,9	24,7	24,1	28,1	28,1
Fuerza de rotura kg/cm ²	192	178	166	156	186	118	120
Alargamiento a la rotura, %	650	667	675	590	610	597	550
De Mattia con entalla							
500.000 ciclos	4	4	2				25
320.000 ciclos				11	15	12	
De Mattia sin entalla							
1.600.000 ciclos	4	2	0				
500.000 ciclos				5	10	5	25
Ozono	0	0	0	0	0	5	0
Adherencia sobre T ₁ {	C	C	C			D	C
	37-42 kg	24-49 kg	19-27 kg	-	-	10-14kg	13-27kg



Las características de los EPT y EPR utilizados, así como las de los EPT ó EPR análogos, están indicadas a continuación:

<u>Nombre comercial</u>	<u>Propileno %</u>	<u>Dieno</u>	<u>Viscosidad Mooney a 100°C</u>	<u>Fabricado por</u>
NORDEL 1470	39	Hexadieno 1,4	82	E.I. Du Pont de Nemours & Co
NORDEL 1070	42	"	83	
NORDEL 1700	30	"	135	
EPSYN 55	44	Etilideno-norborneno	84	Copolymer Rubber and Chemical Corp.
EPSYN 70	42	"	97	
EPSYN 70A	43	"	100	
KELTAN 820	50	Diciclo-pentadieno	93	Dutch Staatsmijnen (DSM)
KELTAN 712	38	Etilideno-norborneno	97	
KELTAN 578	28	"	89	
KELTAN 714 PO III	38	"	83	
INTOLAN 255	23	"	81	International Synthetic Rubber Co.Ltd.
VISTALON 3708	26	"	83	Esso Research S.A.
EPR 404	60	nada	43	"

5. Ejemplo 3

En este ejemplo, se compara por una parte diversos elastómeros diénicos y, por otra parte, se muestra la posibilidad de utilizar en cantidad reducida un terpolímero con elevado contenido en altos pesos moleculares.

10. Se puede utilizar un SBR como elastómero diénico. Por otra parte, con un EPT con elevado contenido en alto peso molecular como el Nordel 1700, se puede utilizar una proporción reducida de EPT y obtener una buena protección contra el ozono.

15. El Nordel 1700 es un terpolímero etileno-propileno-hexadieno-1,4 con 30 % de propileno, de viscosidad



Mooney de aproximadamente 130, fabricado por E.I. Du Pont de Nemours & C^o.

<u>Mezcla N^o</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>
Composición de base	B	C	C	C ₁	C ₂	C ₃
EPT	NORDEL 1470			NORDEL 1700		
% EPT	35	35	35	30	25	20
Sistema de vulcanización	P	P	P	P	P	P
Modulo a 100 %, kg/cm ²	89	109	158	152	141	149
Pérdida a 60°C, %	22,5	24,1	24,4	23,4	23,1	21,9
Fuerza de rotura kg/cm ²	170	138	140	144	146	170
Alargamiento, %	695	650	490	510	510	520
De Mattia con entalla, 500.000 ciclos	5	5	25	11	11	11
De Mattia sin entalla, 500.000 ciclos	2	2	0	0	0	4
Ozono	0	0	0	0	0	0
Adherencia sobre T ₁	{ C	{ C	{ C	{ C	{ C	
	{ 10 kg	{ 15 kg	{ 5 kg	{ 7 kg	{ 10 kg	{ -

Ejemplo 4

En este ejemplo, se comparan mezclas vulcanizadas con grados y tipos diferentes de peróxidos.

<u>Mezcla N^o</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>
Composición de base	A	A	A	A	A
Sistema de vulcanización	P x $\frac{4}{7}$ *	P	P x $\frac{10}{7}$ *	P'	M
Modulo a 100 %, kg/cm ²	66,7	91,5	109	87,5	96,9
Pérdida a 60°C, %	30	21,6	18,7	22,9	24,1
Fuerza de rotura kg/cm ²	156	192	190	182	156

403452



<u>Mezcla N°</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>
Alargamiento a la <u>ro</u> tura, %	770	650	590	670	660
De Mattia con entalla 500.000 ciclos	3	5	10	4	7
De Mattia sin entalla 1.600.000 ciclos	2	3	5	1	4
Ozono	0	0	0	0	0
Adherencia sobre T ₁ {	D 5-6 kg	D 5-7 kg	C 7-10 kg	D 6-18 kg	
sobre T ₂ {	C 12-28kg	C 37-38kg	C 38-45 kg	C 30-45 kg	
sobre T ₃ {	-	C 37-42kg	-	-	C 43-46kg

* Sistema P, pero en cantidad reducida o aumentada en la proporción 4/7 ó 10/7.

5. El aumento del grado de peróxido penaliza la resistencia a la flexión pero mejora la adherencia.

En lugar del Dicup, se puede utilizar una cantidad equivalente de otro peróxido (en lugar de 3,5 partes de Dicup 40, 2,8 partes de Peroximón F40 en la mezcla N° 27).

10. Se puede utilizar una vulcanización mixta al azufre y al peróxido, pero esto no presenta ventaja particular.

Ejemplo 5

15. Como muestra el ejemplo siguiente, se pueden utilizar diferentes tipos de cargas y en cantidades variables.

403452



<u>Mezcla N°</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
Composición de base	C	C	C	C
Negro FEF	30	-	40	50
Negro SAF	-	30	-	-
5. Aceite	5	5	7	10
Sistema de vulcanización	P	P	P	P
Módulo a 100 %, kg/cm ²	110	104	128	149
10. Pérdida a 60°C	24,7	28,8	28,1	31,4
Fuerza de rotura kg/cm ²	144	172	138	128
Alargamiento a la rotura, %	620	650	570	470
15. Ozono	0	0	0	0
De Mattia con entalla 240.000 ciclos	2	3	6	14
De Mattia sin entalla 500.000 ciclos	0	0	1	3
20. Adherencia sobre T ₁ {	C 9-16 kg	C 11-14 kg	D 5-6 kg	D 4-5 kg
Adherencia sobre T ₂ {	C 16-35 kg	C 14-21 kg	C 26-46kg	C 13-23kg

El aumento de la carga puede reducir la adherencia y la resistencia a la fatiga.

Ejemplo 6

25. Este ejemplo es relativo a la fabricación de flancos blancos.



Mezcla Nº	51	52	53	54	55	56	57	58	59	
Composición de base	D	D ₁	D	D ₁	D ₂	D ₃	D	D	D	
EPT	Epsyn 55						Keltan 820	Nordel 1470	Intolan 255 + Nordel 1470	
% EPT	35	40	35	40	35	35	35	35	35	
% SBR	-	-	-	-	35	65	-	-	-	
Sistema de vulcanización	S ₄	S ₄	P	P	P	P	P	P	P	
Modulo a 100 %, kg/cm ²	102	101	78	80	80	88	87	75	89	
Pérdida a 60°C, %	20,8	22,7	20	21,5	26	27,4	19	17	18,1	
Fuerza de rotura, kg/cm ²	126	116	168	153	88	68	168	189	204	
Alargamiento, %	750	770	760	760	710	700	775	810	810	
Dureza Shore	49	50	45	46	49	50	45	43	46	
Ozono	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Exposición U.V.	amari- llo	amari- llo	blan- co	blan- co	blan- co	blan- co	blan- co	blanco	blanco	
Adherencia sobre T ₄	D 7 a 10	D 4 a 5	C 8a17	C 6a10	C 8a10	C 3a5	C 7a16	C 5a15	C 6a14	

La vulcanización a los peróxidos mejora considerablemente la adherencia, evita el amarilleamiento, permite utilizar SBR en lugar de caucho natural.

5. Los ensayos de laboratorio descritos en los ejemplos anteriores se han confirmado por ensayos sobre neumáticos. Antes de la invención, únicamente la adición de neopreno en la goma de flancos de neumáticos de carcasa radial permitía una protección contra el ozono y contra el



- envejecimiento sin perjuicio inaceptable de la resistencia a la fatiga y riesgos excesivos de despegados internos. El empleo de elastómeros del tipo etileno-propileno conduce a una solución muy inferior cuando la vulcanización se opera con azufre y por el contrario superior cuando se opera al peróxido. Por lo menos es curioso que un sistema de vulcanización que da, en general, resultados menos favorables y que se tiene tendencia a evitar sistemáticamente en la industria del caucho, se encuentre que en este caso es particularmente el mejor.

Debe indicarse que la invención, aunque se refiera principalmente a los neumáticos de tipo radial, es utilizable igualmente con ventaja en los neumáticos de carcasa cruzada con o sin armadura de vértice.

15.

N O T A
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº PV.71/20047 de 2 de junio de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUBIERTAS DE NEUMATICOS CON FIANCOS RESISTENTES AL OZONO; caracterizándose por lo siguiente:



- 1.- Procedimiento para la obtención de cubiertas de neumáticos con flancos resistentes al ozono, resistentes a la flexión y adherentes por cocido sobre elastómeros de tipo diénico, caracterizado porque comprende
5. formar una mezcla de elastómeros de tipo diénico y de elastómeros de tipo etileno-propileno, conformar los flancos de dichas cubiertas con dicha mezcla elastomérica y vulcanizar las porciones de los flancos constituidas por dichas mezclas por medio de un peróxido.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los flancos se refuerzan por una carcasa formada de hilos o cables radiales.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las citadas mezclas para flancos se forman con un 15 a un 60 % de elastómero de tipo etileno-propileno.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque las citadas mezclas para flancos se forman con bien de un 20 a un 30 % de un terpolímero de etileno-propileno que tiene una viscosidad Mooney superior a 100 a 100°C, o a 80 a 130°C, bien de un 30 a un 40 % de un terpolímero de etileno-propileno que tiene una viscosidad Mooney inferior a 100 a 100°C, o a 80 a 130°C.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las citadas mezclas se vulcanizan por medio de 1 a 10 partes en peso de peróxido por 100 partes de elastómero, esto para un peróxido que contenga 40 % de producto activo.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque las citadas mezclas se vulcanizan por
- 30.



medio de 2 a 5 partes en peso de peróxido al 40 % de producto activo, estando activado el peróxido preferentemente por 0,10 a 0,30 partes de azufre.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las citadas mezclas contienen al menos la mitad del elastómero de tipo diénico en forma de caucho sintético, principalmente de un copolímero butadieno-estireno.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las citadas mezclas contienen 30 a 40 partes de negro de carbono por 100 partes de elastómero.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende disponer en los flancos de la cubierta varias mezclas yuxtapuestas de elastómeros de tipo diénico y de tipo etileno-propileno de las cuales al menos una es una mezcla blanca, vulcanizándose dicha mezcla blanca por medio de un peróxido.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los flancos se conforman con un elastómero del tipo etileno-propileno que, en parte o totalmente, es un copolímero de etileno-propileno.

25. 11.- Procedimiento para la obtención de cubiertas de neumáticos con flancos resistentes al ozono, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

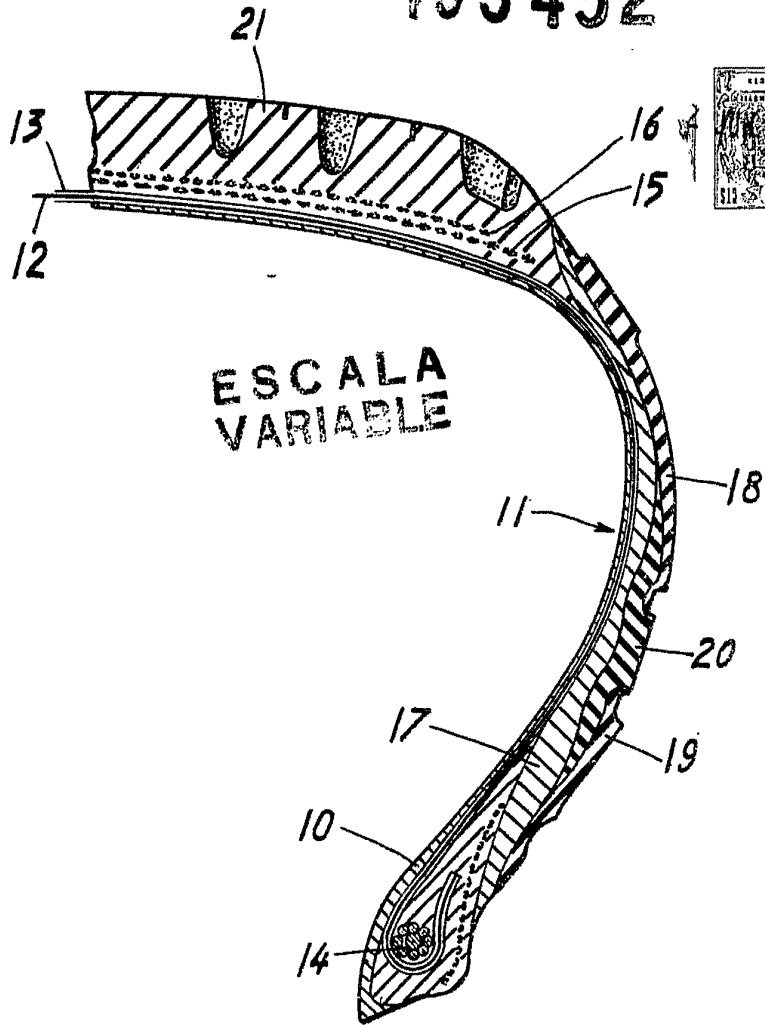
Madrid, 2 JUN. 1972

MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements Michelin).

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P.º: Elmerio J. Suarez Diaz

Jesus Suarez

705452



2 JUN. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEDO Y MODET

p. p. Elizalde y Suarez Diaz

Jesús Suárez