

13.

Caso 1

404495

Nº. 404.495



Int. Cl.: B 29H

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

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

a favor de

BRIDGESTONE TIRE CO., LTD., de nacionalidad japonesa, domiciliada en 1, 1-chome, Kyobashi, Chuo-ku TOKYO (Japón),

por:

"Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado y procedimiento para su obtención"

-----:oOo:-----

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico



co y caucho vulcanizado y a un procedimiento para su obtención. Más particularmente, esta invención hace referencia a los cuerpos compuestos de un material metálico revestido electrolíticamente con un material seleccionado de entre los metales del Grupo IV de la Tabla Periódica y caucho vulcanizado y a un procedimiento para su obtención.

El caucho se combina a menudo con otro material que posee las propiedades de poco alargamiento y un módulo de elasticidad elevado de manera que se emplean, con fines prácticos, las propiedades físicas de alargamiento elevado y pequeño módulo de elasticidad que presenta el caucho. Recientemente ha llegado a ser muy importante la combinación de caucho con un material metálico, puesto que las cubiertas de ruedas de automóvil que utilizan cables de acero han venido a ser de uso popular, En un cuerpo compuesto constituido por un material metálico y caucho es muy importante que la fuerza de adhesión entre los componentes sea suficiente para resistir la concentración de esfuerzos. En el cable de acero de la cubierta de rueda de automóvil normalizado se ocasiona un rozamiento entre los cordones del cable de acero por deformación a la flexión debida a las fuerzas externas que se producen durante el empleo y el calor resultante ocasiona el envejecimiento y descomposición por calor del caucho y, además, se reduce la resistencia del cable por abrasión debida al rozamiento, lo que da por resultado un acortamiento de la duración de la cubierta de rueda de automóvil. Por tanto, es también importante mejorar la resistencia al rozamiento entre los alambres de acero que forman el cable de acero.



Hasta la fecha se han propuesto y utilizado varios métodos para unir caucho a un material metálico. Por ejemplo, se conoce un método de unión que comprende la operación de poner en contacto caucho no vulcanizado con un material metálico seguida de una etapa de vulcanización. Este método tiene la ventaja de que no requiere ninguna fase complicada tales como fases de revestimiento con adhesivos y/o secado. Como ejemplo, este método consiste en electrodepositar un material metálico con latón y luego ponerlo en contacto con caucho, lo que determina una reacción química entre el cobre contenido en el latón y el azufre del caucho, de lo que resulta una fuerte unión entre los dos componentes. Otro procedimiento conocido comprende la fase de incorporar un agente de mezcla, tal como naftenato de cobalto, ditiocarbamato de cobalto y similares, en caucho no vulcanizado. Los métodos citados se pueden emplear combinados con el fin de obtener una fuerza de adhesión más elevada.

Los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado preparados mediante los métodos mencionados se emplean preferentemente en condiciones de trabajo muy rigurosas en las que se aplica un esfuerzo cíclico dinámico, tal como en una cubierta de rueda de automóvil. Sin embargo, en dichos métodos de unión convencionales, incluso una pequeña variación en el procedimiento de fabricación y/o un estado de humedad elevada pueden ocasionar una considerable disminución de la fuerza de adhesión, de lo que resulta un notable acortamiento de la vida útil de rodaje del cuerpo compuesto, tal como la cubierta de una rueda de vehículo de acero.



Los inventores han estudiado el problema expuesto y han descubierto que una variación del contenido de agua en el caucho no vulcanizado afecta a la fuerza de adhesión. También se ha descubierto que la fuerza de adhesión empieza a disminuir con un contenido de agua de aproximadamente un 0,5% en caucho no vulcanizado y que disminuye rápidamente cuando el contenido de agua excede en un 1% en el caucho no vulcanizado.

El agua presente en el caucho no vulcanizado se origina usualmente a partir del agua presente en el caucho en bruto ó en los agentes de mezcla así como en la humedad atmosférica absorbida del aire en la etapa de almacenamiento intermedia. Con el fin de reducir el contenido de agua en el caucho no vulcanizado es necesario un tratamiento de deshumidificación o acondicionamiento de la humedad del caucho en bruto y los agentes de mezcla y se deben llevar a cabo en una atmósfera deshumidificada o con humedad acondicionada, las fases de fabricación en el tratamiento de caucho tales como la masticación, la mezcla, el calandrado, la formación, la vulcanización y, en particular, las etapas de almacenamiento intermedias. Sin embargo, el precitado control de la humedad es extremadamente difícil en la producción comercial.

También es sabido que la rotura por fatiga del cable de acero varía en función de la estructura del retorcimiento. Los inventores han descubierto que el cable de acero fatigado después de puesto en servicio en cubiertas de ruedas de vehículos tiene señales de abrasión en los cordones y, por tanto, han probado disminuir el rozamiento en-



tre los cordones para evitar esto. En la técnica conocida se sugiere que este rozamiento puede ser reducido aplicando un lubricante a los puntos de contacto entre los cordones, pero este método no se prefiere porque un lubricante afecta  
5 desfavorablemente a la unión entre el caucho y el cable de acero.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un cuerpo compuesto de un material metálico y caucho vulcanizado en el que la fuerza de adhesión entre el material  
10 metálico y el caucho vulcanizado es consecuentemente elevada.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un cuerpo compuesto de un material metálico y caucho vulcanizado en el que la fuerza de adhesión es uniforme y elevada  
15 y sustancialmente exenta de los efectos desfavorables del contenido de agua del caucho en bruto y los ingredientes de mezcla así como el agua absorbida durante la producción del cuerpo compuesto.

Otro objeto de la invención es proporcionar un cuerpo  
20 compuesto de un material metálico y caucho no vulcanizado que tiene duración y estabilidad a velocidad elevada.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la obtención de un cuerpo compuesto de un material metálico y caucho vulcanizado.

25 Dichos objetos son conseguidos mediante la presente invención la cual proporciona un cuerpo compuesto que comprende un material metálico y caucho vulcanizado preparado mediante poner en contacto un caucho no vulcanizado con un material metálico y uniéndolos por medio de vulcanización,



en el que dicho material metálico es revestido con una pelí-  
cula de un metal seleccionado de entre los metales del Grupo  
IV de la Tabla Periódica antes de poner en contacto el mate-  
rial metálico con el caucho no vulcanizado. De acuerdo con  
5 otra característica de la presente invención, el material  
metálico puede ser un cable de acero compuesto por un alam-  
bre de acero revestido electrolíticamente con latón. La  
presente invención también comprende procedimientos para  
obtener dichos cuerpos compuestos.

10 En los dibujos:

La figura 1 es una vista en sección transversal de  
un cable de acero de acuerdo con la presente invención.

15 La figura 2 es un gráfico que muestra la relación  
entre el espesor de un revestimiento electrolítico de esta-  
ño sobre latón depositado electrolíticamente sobre un cable  
de acero y la fuerza de adhesión entre el cable de acero  
y el caucho vulcanizado.

20 La figura 3 es un gráfico que ilustra el estado de  
la variación de la abrasión entre los cables y la resisten-  
cia del filamento ocasionada por una flexión repetida de  
los cables.

25 La figura 4 es un gráfico que indica el estado de  
la variación de la abrasión entre los cordones y la resis-  
tencia del filamento, basándose en una prueba de rodaje de  
una cubierta de rueda de automóvil de acero del mercado.

Y la figura 5 es un gráfico que muestra la relación  
entre el contenido de agua en caucho no vulcanizado y el  
tiempo de duración en una cubierta de rueda de automóvil  
de cable de acero del mercado y una cubierta de rueda de



automóvil de cable de acero preparada de acuerdo con la presente invención.

Las siglas en las figuras significan:

	FA Kg/C	Fuerza de adhesión. Kg/cable
5	CA 0,4% CNV	Contenido de agua del 0,4% en caucho no vulcanizado.
	CA 1,4% CNV	Contenido de agua del 1,4% en caucho no vulcanizado.
10	CA 3,4% CNV	Contenido de agua del 3,4% en caucho no vulcanizado.
	ERE	Espesor del recubrimiento de estaño.
	AEC	Abrasión entre cordones
	NR	Número repetido
	RF	Resistencia del filamento
15	CA D	Cable de acero D.
	CA C	Cable de acero C.
	CA A	Cable de acero A.
	Kg/F	Kg/Filamento
	DT Km	Distancia de rodaje en Km.
20	DT Km	Duración del tambor en Km
	CA CNV	Contenido de agua en el caucho no vulcanizado.

Entre los materiales metálicos que se pueden emplear de acuerdo con la presente invención hay que citar el latón, el hierro, el cinc, el aluminio, el cobre, el bronce y similares. Se utiliza preferiblemente el latón puesto que se une fuertemente con el caucho incluso cuando se hace en condiciones de trabajo dinámico rigurosas. El latón, que contiene no menos de un 50% en peso de cobre es un material



metálico preferido porque su adhesión con el caucho y posibilidad de trabajo son excelentes.

La forma del material metálico utilizado en la presente invención puede ser seleccionado adecuadamente con arreglo al empleo como producto final. En general, el material metálico se puede emplear en forma de placa, tubo, alambre, cable y análogos. Una forma preferida es la de cable, ya que los cables se utilizan mucho para reforzar cubiertas de ruedas de automóvil, dado que las cubiertas reforzadas con acero se emplean ahora ampliamente.

Los metales seleccionados de entre los del Grupo IV de la Tabla Periódica útiles en esta invención son estaño, plomo, titanio, hafnio y germanio. El estaño y el plomo son metales del Grupo IV preferidos desde un punto de vista de estabilización así como con fines económicos, prefiriéndose particularmente el estaño.

Un método para revestir el material metálico con el metal del Grupo IV se puede seleccionar adecuadamente de entre los varios métodos de revestimiento convencionales, tales como el de revestimiento químico, revestimiento eléctrico, baño en caliente y similares. Se prefiere el revestimiento químico desde los puntos de vista de economía, posibilidad de ser trabajado y actuación.

Cuando el metal del Grupo IV que se utiliza es el estaño, el baño de revestimiento químico se compone de una sal de estaño soluble en agua, tal como cloruro de estaño o sulfato de estaño, en una solución ácida acuosa. Cuando se ha de revestir cobre o una aleación de cobre, preferiblemente se añaden al baño de revestimiento un inhibidor del



ácido y un modificador potencial tal como la tiourea. Se prefiere un baño de revestimiento ácido desde el punto de vista de la fuerza de adhesión. El material metálico así revestido en un baño de revestimiento se lava con agua para  
5 eliminar la composición de ácido y del baño de revestimiento restante. El secado del material metálico revestido no es siempre necesario e, incluso cuando el caucho no vulcanizado se pone en contacto con el material metálico en estado seco, la fuerza de adhesión no se reduce de modo importante  
10 si la vulcanización comienza inmediatamente después de establecer el contacto. Sin embargo, cuando el material metálico revestido es expuesto al aire y se deja permanecer durante un largo período de tiempo bajo la acción de temperatura y humedad elevadas, la superficie del metal del Grupo  
15 IV así depositado se oxida formando una película de óxido estable, lo cual disminuye la fuerza de adhesión.

Cuando el metal del Grupo IV es demasiado delgado, su capacidad de protección es pequeña y, cuando es excesivamente grueso, se altera desfavorablemente la reacción de la  
20 adhesión entre el caucho y el metal. Una gama apropiada de espesores del revestimiento de metal del Grupo IV comprende desde 0,001 a 0,14 micras (0,01 a 1,00  $\text{g}/\text{m}^2$  de superficie de contacto de unión), preferentemente de 0,02 a 0,05 micras (0,14 a 0,37  $\text{g}/\text{m}^2$  de superficie de contacto de unión),  
25 prefiriéndose particularmente una gama que comprende desde 0,026 a 0,043 micras (0,19 a 0,31  $\text{g}/\text{m}^2$  de superficie de contacto de unión).

Cuando se emplea como material metálico un cable de acero para reforzar un artículo de caucho, el revestimiento



con el metal del Grupo IV se puede efectuar en cualquier momento mientras sea después del revestimiento con latón. Por ejemplo, el revestimiento con el metal del Grupo IV se puede realizar antes o después de la etapa de estirado.

5 Si el revestimiento con el metal del Grupo IV se efectúa inmediatamente después del revestimiento con latón se puede eludir ventajosamente la etapa de secado de dicho revestimiento con latón. Además, si el revestimiento con el metal del Grupo IV se lleva a cabo antes de la etapa de  
10 retorcimiento, se puede disminuir el rozamiento entre los cordones del cable de acero en condiciones de trabajo dinámico.

En la presente invención se pueden emplear varias estructuras de retorcimiento convencionales de cable de  
15 acero para reforzar un artículo de caucho. De acuerdo con la invención, es posible utilizar una estructura de retorcimiento que presenta un rozamiento elevado y normalmente no es empleable en condiciones de trabajo dinámico.

Como caucho no vulcanizado a poner en contacto con  
20 el material metálico revestido con el metal del Grupo IV, pueden mencionarse el caucho natural y el caucho sintético, tales como caucho de butadienoestireno, de butadieno, de isopreno, de terpolímero de propoliencetileno, de nitrilobutadieno, de cloropreno y similares.

25 Se pueden utilizar métodos convencionales para poner en contacto un material metálico y un caucho no vulcanizado y para vulcanizar el caucho no vulcanizado en contacto con el material metálico.

De acuerdo con la presente invención, no es neces-



rio prestar cualquier atención indebida a la humedad presente en la fabricación de un cuerpo compuesto de material metálico y caucho vulcanizado, ni el cuerpo compuesto es afectado desfavorablemente durante el procedimiento de obtención. El producto resultante presenta una fuerza de adhesión elevada y uniforme.

Además, cuando se emplea como material metálico un cable de acero para reforzar un artículo de caucho, la fuerza de adhesión con el caucho vulcanizado es elevada incluso en condiciones de trabajo dinámico, como en el caso de cubiertas para ruedas de automóviles y correas de transmisión y, por otra parte, la abrasión entre los cordones del cable de acero es escasa y, por tanto, no ocasiona calor de rozamiento no deseado. Por ello, se mejoran de manera importante la duración y la seguridad a velocidad elevada y también se obtiene una mayor facilidad de ejecución de la operación de estirado en la fabricación de cable de acero, así como una mejor conservación del cable resultante.

El cuerpo compuesto de la presente invención es altamente resistente a la sobrevulcanización y, particularmente cuando el caucho no vulcanizado contiene algo de agua, la fuerza de adhesión entre el material metálico y el caucho vulcanizado es muy elevada incluso cuando se ha producido sobrevulcanización. Por tanto, la presente invención es particularmente adecuada para un cuerpo compuesto grande susceptible de sobrevulcanización tal como una cubierta de rueda de automóvil fuera de uso.

El contenido de agua en el caucho no vulcanizado afecta a la adhesión entre un material metálico y el caucho



vulcanizado. Ahora se ha descubierto que cuando se reviste un material metálico con una película delgada de un metal del Grupo IV, este metal forma una capa sobre la superficie del material metálico para protegerlo de la humedad en las etapas de comienzo de la vulcanización donde el efecto del contenido de agua en el caucho no vulcanizado es grande. Luego dicha película se difunde en el caucho en las etapas superiores de la vulcanización en las que el material metálico y el caucho se combinan sustancialmente lo que da por resultado una nueva superficie del material metálico unido con el caucho, cuya superficie tiene un mayor poder de adhesión.

Los siguientes ejemplos se dan solamente como ilustraciones de la presente invención y se debe entender que la invención no queda limitada a ello. En los ejemplos, las partes y los porcentajes son en peso, a menos que se especifique de otra manera.

EJEMPLO I

Se prepararon como materiales metálicos placas (150,0 x 25,4 x 3,0 mm) de latón (70% de Cu y 30% de Zn), acero al carbono, aluminio, cobre y bronce revestidos químicamente con estaño con un grueso de aproximadamente 0,05 micras. Cada material metálico fué unido con el caucho no vulcanizado que se cita en la Tabla 1 mediante vulcanización durante una hora a una temperatura de 145°C. Después de efectuar la mezcla, se añadió agua al antedicho caucho no vulcanizado y se determinó el contenido de agua mediante cromatografía en fase gaseosa y el peso volatilizado justamente antes de la etapa de vulcanización. Se



midió la fuerza de adhesión por medio de un probador de tensión del tipo de célula Load (Velocidad de Separación : 50 mm/min.) y los resultados se indican en la Tabla 2.

TABLA 1

5	Caucho natural	<u>Partes</u> 100
	Negro de carbón FET	50
	ZnO	7
	S	3
	N Ciclohexilbenzotiazilsulfenamida	0,5
10	Fenil - $\beta$ - naftálamina	1
	Resina de alquilfenol	5
	Naftenato de cobalto	3

TABLA 2

15	Adhesión		Fuerza de adhesión (kg/in)		
			Contenido de agua		
	Material		0,4%	1,4%	3,4%
	<u>metálico</u>				
	Latón	Tratado	47	45	40
		No tratado	39	14	0
20	Acero al carbono	Tratado	35	33	40
		No tratado	37	30	22
	Aluminio	Tratado	15	30	70
		No tratado	5	10	40
	Zinc	Tratado	35	40	70
25		No tratado	38	35	30
	Cobre	Tratado	28	25	17
		No tratado	0	0	0
	Bronce	Tratado	35	39	34
		No tratado	25	0	0



Se debe señalar que "Tratado" se refiere a un material metálico revestido con un metal del Grupo IV, por ejemplo, en la precedente Tabla 2 se emplea estaño y "No tratado" se refiere a un material metálico no revestido con el metal del Grupo IV.

Por la Tabla 2 citada es evidente que la fuerza de adhesión de los materiales metálicos tratados es mayor que la fuerza de adhesión del material metálico no tratado cuando el contenido de agua en el caucho no vulcanizado no es inferior a 1,4%.

EJEMPLO 2

Una placa de latón preparada como en el Ejemplo 1 fué revestida químicamente con plomo con un espesor de 0,07 micras y puesta en contacto con un caucho no vulcanizado y después de ello fué vulcanizado el mismo.

En la siguiente Tabla 3 se indica la fuerza de adhesión del compuesto resultante.

TABLA 3

Adhesión	Fuerza de adhesión (kg/in)		
	Contenido de agua		
Material metálico	0,4%	1,4%	3,4%
Tratado	57	50	35
No tratado	39	14	0

Estos resultados indican que el plomo proporciona los mismos buenos efectos que el estaño.



EJEMPLO 3

Como material metálico se preparó un cable de acero para empleo en una cubierta de rueda de automóvil y la constitución de este cable se hizo con  $(1 \times 3 + 6 \times 1) + 1$  como se ilustra en la figura 1, en el que los tres filamentos -1- (diámetro de cada filamento 0,20 mm) fueron retorcidos juntamente para formar un cordón central -2- y alrededor del cordón central -2- se retorcieron juntamente seis cordones -3- (diámetro de cada cordón 0,38 mm) y una capa exterior -4- de 0,15 mm de diámetro para formar un cable -5-. Los filamentos -1-, los cordones -3- y el cable -4- fueron revestidos con latón (Cu: 70%, Zn: 30%) con un espesor de 0,5 micras.

El cable fué revestido con estaño en un baño de revestimiento con la composición que se indica a continuación.

TABLA 4

	Cloruro estannoso	0,5 g.
	Tiourea	10 g.
20	Acido sulfúrico	1,0 g.
	Agua	1,0 l.

El espesor del estaño a revestir fué controlado cambiando el tiempo de inmersión en el baño de revestimiento y el espesor del estaño fué calculado a partir de la cantidad de estaño depositado mediante polarografía. Dieciocho cables de acero fueron embebidos en un caucho no vulcanizado como el empleado en el Ejemplo 1, estando cada cable de acero separado de los cables adyacentes por una distancia de 2,5 mm en el molde, y el caucho fué vulcanizado



durante una hora a una temperatura de 145°C.

La fuerza de adhesión fue medida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. El caucho que cubre la superficie de un lado de los cables de acero fué extraído y luego fueron seleccionados tres cables de acero alternados y se emplearon como muestras y se determinó la fuerza de adhesión por el valor medio de los resultados de la prueba de dichas muestras. Los resultados se indican en la figura 2.

Tales resultados señalan que esta invención es efectiva sobre una amplia gama de espesores de revestimientos de estaño y que el espesor del revestimiento óptimo de estaño depende del contenido de agua en el caucho no vulcanizado.

EJEMPLO 4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3 empleando varios cauchos no vulcanizados y se determinó la fuerza de adhesión de los cuerpos compuestos resultantes. El grueso del revestimiento del estaño del cable de acero fué de 0,033 micras.

Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

TABLA 5

	Compuesto A en partes	Compuesto B en partes	Compuesto C en partes.
Caucho natural	85	60	
Caucho de polibutadieno	15		
Caucho de policloropreno		40	
Caucho de estireno-butadieno			100
Negro de carbón	50	50	50



	Oxido de cinc	15	15	7
	Azufre	3	3	3
	Oxidietileno benzotiazilsulfeno- amida	1	1	1
5	N-ciclohexil benzotiazil sulfenamida			0,5
	Fenil - $\beta$ - naftilamina	1	1	1
	Resina alquilfenólica	5	5	5
	Naftenato de cobalto	3	3	3

10	Contenido de agua	Fuerza de adhesión (kg/cable)					
		Compuesto A		Compuesto B		Compuesto C	
	Material metálico	1,67%	2,75%	0,95%	1,91%	1,23%	2,35%
15	Tratado	6,9	5,8	6,2	7,9	3,6	4,7
	No tratado	4,8	1,3	2,0	1,6	1,8	0,7

20 Por la tabla precedente es evidente que los compues-  
tos de la presente invención son efectivos sobre una am-  
plia gama de compuestos de caucho.

EJEMPLO 5

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-  
ción de emplear varias placas de latón de una composición  
diferente de las del Ejemplo 1, fué medida la fuerza de  
adhesión resultante. El contenido de agua en el caucho no  
vulcanizado fué de 1,4%. Los resultados se muestran en la  
tabla que sigue.



TABLA 6

Cu : Zn		Fuerza de adhesión (kg/in)				
		50 : 50	60 : 40	70 : 30	80 : 20	100 : 0
5	Material metálico					
	Tratado	50	52	45	38	39
	No tratado	35	38	14	0	0

10 La fuerza de adhesión de la placa de latón no tra-  
 tada fué notablemente reducida a medida que aumentó el con-  
 tenido de cobre mientras que, por el contrario, la fuerza  
 de adhesión de la placa de latón tratada se redujo muy poco.  
 Esta invención es de este modo efectiva en el caso en que  
 15 la placa de latón contiene 50% de Cu.

EJEMPLO 6

Se efectuó el revestimiento con un metal del Grupo  
 IV en varias etapas diferentes del procedimiento de fabri-  
 cación y se midieron la fuerza de adhesión y la resisten-  
 20 cia al rozamiento con respecto al cuerpo compuesto resul-  
 tante.

La estructura de la muestra de cable de acero em-  
 pleada fué 1 x 3 + 6 x 1 y esta estructura es la misma que  
 la estructura empleada en el Ejemplo 3. (Ver: figura 1) a  
 25 excepción de que se retira la capa exterior -4- de la figura  
 1. El diámetro de un filamento del cable central era de 0,20  
 mm y el diámetro de cada uno de los seis cordones era de  
 0,38 mm. Los filamentos y los cordones fueron revestidos  
 con latón (Cu : 70%, Zn : 30%) hasta un espesor final de



2,1 micras y luego fueron revestidos con estaño con un espesor de 0,031 micras de una manera similar a la indicada en el Ejemplo 3.

5 De una manera similar a la expuesta en el Ejemplo 3 se efectuó la composición del caucho no vulcanizado, el contacto del caucho no vulcanizado con el cable de acero, la vulcanización y la medición de la fuerza de adhesión. El caucho no vulcanizado se dejó permanecer en la atmósfera a una temperatura de 40°C y 98% RH (humedad relativa) con  
10 objeto de absorber la humedad.

Después de haber flexionado repetidas veces el cable de acero, fué medida la resistencia al rozamiento del mismo por mediación de una máquina de pruebas de resistencia a la fatiga por flexión (diámetro de la polea: 40 mm, frecuencia: 40 k.p.m.). Se midió la resistencia de cada  
15 uno de los tres filamentos tomada del cable de acero fatigado y el valor medio medido de esta manera indicó la resistencia de un filamento de un cordón.

Por medio de un microscopio óptico se midió la amplitud de abrasión con respecto a la dirección del eje del  
20 cordón en diez señales de abrasión elípticas sobre la superficie de los filamentos que constituyen los cordones del cable fatigado y el valor así medido indicó la abrasión entre los cordones.

25 A resistencia más elevada de los filamentos constituyentes de un cordón y a menor abrasión entre los cordones, mayor resistencia a la abrasión.

Se formó un cable de acero A mediante un alambre de acero de un diámetro de 1,37 mm y fué revestido quími-



camente con latón y luego revestido químicamente con estaño, después de lo cual se sometió a una operación de estirado en frío para formar un alambre de un diámetro de 0,38 mm.

5 Para fabricar el cable de acero A se retorcieron seis alambres revestidos con estaño de 0,38 mm de diámetro obtenidos como se ha dicho y un cordón central no revestido con estaño como el empleado en el Ejemplo 3.

10 El cable de acero B fué formado revistiendo químicamente un alambre de acero de un diámetro de 1,37 mm con latón, sometiéndolo a una operación de estirado en frío, revistiéndolo luego químicamente con estaño para formar un alambre de 0,38 mm de diámetro y retorciendo seis piezas del alambre resultante como se ha explicado con un cordón central como el utilizado en el Ejemplo 3.

15 El cable de acero C se fabricó retorciendo un cordón central como el empleado en el Ejemplo 3 con seis alambres de acero revestidos con latón (diámetro de cada alambre: 0,38 mm) obtenidos revistiendo químicamente un alambre de acero de 1,37 mm de diámetro con latón y aplicándolos un estirado en frío y revistiendo químicamente  
20 después de ello el cable resultante con estaño.

El cable de acero D fué preparado de la misma manera que el cable de acero A a excepción de que no se efectuó la etapa de revestimiento con estaño.

25 Los resultados de la pruebas realizadas sobre los alambres formados aludidos se muestran en la tabla que sigue.



TABLA 7

	Material metálico Número repetido	Cable de acero A (Tratado)	Cable de acero B (Tratado)	Cable de acero C (Tratado)	Cable de acero D (Tratado)	
5						
10	Resistencia del filamento constituyente de un cordón (kg/filamento)	0	25,6	25,8	25,5	25,5
		500	26,4	26,8	26,3	26,2
		1000	26,5	25,3	22,8	22,0
		1500	25,5	25,0	17,7	17,3
15	Abrasión entre cordones (Micras/filamento)	300	8	15	20	22
		500	18	25	34	38
		1000	67	82	105	118
		1500	98	120	219	232

TABLA 8

20	Tiempo de permanencia a 40°C y 98% RH horas	Contenido de agua en caucho no vulcanizado %	Fuerza de adhesión (Kg/cable)			
			Cable de acero A	Cable de acero B	Cable de acero C	Cable de acero D
25	0	0,4	9,8	10,5	10,9	8,7
	20	0,7	8,0	8,6	8,9	4,5
	40	1,0	7,1	8,0	8,0	2,4
	60	1,3	6,9	7,2	7,4	1,6
	80	1,5	6,8	7,0	7,1	1,4
	120	1,7	6,7	7,0	6,9	1,4



La resistencia de un filamento constituido por un cordón y la abrasión entre cordones se indican en la figura 3.

El cable de acero revestido con estaño tiene una mayor adhesión que un cable de acero no revestido con estaño y los  
5 cables de acero constituidos por filamentos y cordones revestidos con estaño, tales como el cable de acero A y el cable de acero B, presentan una elevada resistencia al rozamiento entre los filamentos.

Dichas pruebas revelan igualmente que como cable central es más efectivo emplear filamentos revestidos con estaño que cables centrales no revestidos con estaño.  
10

EJEMPLO 7

La relación entre la distancia de empleo y la abrasión entre los cordones y la relación entre la distancia de empleo  
15 y la resistencia del filamento de un cordón se obtuvieron mediante una prueba de rodaje de una cubierta para rueda de automóvil radial de acero en un camión que empleó los cables de acero usuales como capas. Los resultados se indican en la figura 4.

El tamaño de la citada cubierta de rueda de automóvil radial de acero era de 10,00 - 20 y la estructura del cable de acero de dicha cubierta era 1 x 3 + 5 x 7, es decir, se  
20 retorcieron tres filamentos para formar un cordón central y siete filamentos para formar un cordón, cinco de los cuales fueron retorcidos alrededor de un cordón central para formar  
25 un cable. El diámetro de cada uno de los filamentos era de 0,15 mm.

La abrasión entre los cordones y la resistencia del filamento de un filamento constituyente de un cordón se midie-



ron mediante el mismo método que el del Ejemplo 6.

Los resultados de las pruebas revelaron que la resistencia de filamento disminuye con un incremento de la abrasión entre los cordones. En este experimento, la rotura del cable comenzó a producirse en un tiempo de rodaje de 150.000 km.

#### EJEMPLO 8

Se fabricó una cubierta de cable de acero para rueda de camiones y autobuses (tamaño de la cubierta: 10,00 - 20) empleando como rompedor un cable de acero provisto de un revestimiento de estaño de un espesor de 0,033 micras como se indica en el Ejemplo 3 con diferente contenido de agua en el caucho no vulcanizado y etapas convencionales de formación y vulcanización.

La cubierta para rueda de automóvil resultante fue probado mediante un probador de tambor juntamente con una cubierta de rueda de automóvil convencional que empleaba cables de acero que no habían sido revestidos con estaño y la distancia de rodaje ocasionó una separación en la cubierta y se midió la rotura. Los resultados se muestran en la figura 5. Tales resultados indican que la cubierta de rueda de automóvil reforzada con cables de acero tratados de acuerdo con la presente invención mantienen una duración muy elevada a pesar del incremento del contenido de agua en el caucho no vulcanizado.

#### EJEMPLO 9

La fuerza de adhesión para diversos tiempos de vulcanización se midió de una manera similar a la del Ejemplo 3 con cables de acero revestidos con estaño con un espesor



de 0,033 micras. Los resultados se especifican en la tabla siguiente.

TABLA 9

5	Contenido de agua en caucho no vulcanizado	Tiempo de vulcanización. Material metálico	Fuerza de adhesión (kg/cable)				
			60 min.	100min.	200 min.	300min.	400min.
10	0,4	Tratado	6,1	5,3	4,9	4,2	3,5
		No tratado	6,2	5,8	4,5	3,0	2,8
	1,4%	Tratado	5,2	5,0	4,7	4,7	4,7
		No tratado	1,2	1,0	0,9	0,9	0,8

Se debe señalar que el tiempo de vulcanización usual es inferior a 60 min. Los resultados indican que la fuerza de adhesión del cable no tratado disminuye notablemente con la sobrevulcanización, pero la fuerza de adhesión del cable tratado disminuye sólo ligeramente.

EJEMPLO 10

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se midió la fuerza de adhesión de un cable de acero preparado mediante el empleo de un baño de revestimiento de estaño de una composición altamente concentrada.

La composición del baño fué como sigue:

TABLA 10

Cloruro estannoso	5 g.
Tiourea	100 g.
Acido sulfúrico	10 g.
Agua	1 l.

404495 2



El tiempo de inmersión en el baño de revestimiento fué de 3 segundos y el espesor del estaño revestido fué de 0, 03 micras.

Los resultados se especifican en la tabla siguiente.

5

TABLA 11

10

Adhesión Contenido de agua Cable de acero	Fuerza de adhesión (kg/cable)		
	0,4%	1,4 %	3,4 %
Tratado	5,7	6,1	5,4
No tratado	6,1	1,2	0,8

15

Estos resultados indican que un método de revestimiento con estaño tal como el citado en el que se emplea un baño de concentración elevada durante un tiempo de inmersión corto es igualmente realizable que un método de revestimiento con estaño convencional que emplea un baño de poca concentración con un tiempo de inmersión grande.

20

N O T A  
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

25

1.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, preparado poniendo en contacto un caucho no vulcanizado con un material metálico y uniéndolos por vulcanización, caracterizado porque el material metálico es revestido con una película de un metal seleccionado de entre los metales del Grupo IV de





la Tabla Periódica antes de poner en contacto el material metálico con el caucho no vulcanizado.

5 2.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el material metálico es seleccionado entre latón, acero al carbono, zinc, aluminio, cobre y bronce.

10 3.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el material metálico presenta la forma de cable o placa.

15 4.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el metal seleccionado de entre los metales del Grupo IV de la Tabla Periódica es estaño o plomo.

20 5.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el metal seleccionado de entre los metales del Grupo IV de la Tabla Periódica es estaño.

6.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el metal seleccionado de entre los metales del Grupo IV de la Tabla Periódica es plomo.

25 7.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el espesor del metal seleccionado de entre los metales del Grupo IV de la Tabla Periódica revestido sobre el material metálico oscila de





0,01 a 0,07 micras.

5 8.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el espesor del metal seleccionado de entre los metales del Grupo IV de la Tabla Periódica revestido sobre el material metálico oscila de 0,02 a 0,05 micras.

10 9.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el material metálico es revestido con el metal seleccionado de entre los metales del Grupo IV de la Tabla Periódica por medio de un procedimiento de revestimiento químico.

15 10.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 2, según los cuales el material metálico de latón contiene por lo menos un 50% de cobre en peso.

20 11.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el material metálico es un cable de acero para reforzar un artículo de caucho constituido por un alambre de acero revestido con latón que se reviste con estaño y luego se estira y retuerce.

25 12.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el material metálico es un cable de acero para reforzar un artículo de caucho constituido por un alambre de acero revestido con latón y que se estira, reviste con estaño y luego se retuerce.



13.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales el material metálico es un cable de acero para reforzar un artículo de caucho constituido por un alambre de acero revestido con latón que se estira, se retuerce y luego se reviste con estaño.

14.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos de un material metálico y caucho vulcanizado, según la reivindicación 1, según los cuales dicho cuerpo compuesto es una cubierta para rueda de automóvil.

15.- Procedimiento para obtener un cuerpo compuesto de un material metálico y caucho vulcanizado, de acuerdo con los perfeccionamientos de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de poner en contacto un material metálico y un caucho no vulcanizado y de unirlos mediante vulcanización, caracterizado por revestir el material metálico con una película de un metal seleccionado de entre los metales del Grupo IV de la Tabla Periódica antes de poner en contacto el material metálico con el caucho no vulcanizado.

16.- Procedimiento, según la reivindicación 15, según el cual el material metálico constituido por un alambre de acero revestido con latón para reforzar un artículo de caucho, es revestido con estaño y luego es sometido a las operaciones de estirado y retorcido.

17.- Procedimiento, según la reivindicación 15, según el cual el material metálico constituido por un alambre de acero revestido con latón para reforzar un artículo de caucho, es sometido a una operación de estirado, poste-

*B*



riormente es revestido con estaño y por último es retorci-  
do.

18.- Procedimiento, según la reivindicación 15,  
según el cual el material metálico constituido por un alam-  
5 bre de acero revestido con latón para reforzar un artículo  
de caucho, es sometido a una operación de estirado, y de  
retorcido y luego es revestido con estaño.

19.- Procedimiento, según la reivindicación 15,  
según el cual el cuerpo compuesto obtenido es una cubierta  
10 para rueda de automóviles.

20.- Perfeccionamientos en los cuerpos compuestos  
de un material metálico y caucho vulcanizado y procedimien-  
to para su obtención.

Esta memoria consta de veinte y nueve páginas es-  
15 critas por una sola cara.

BARCELONA, 20 de junio de 1.972

P. A.

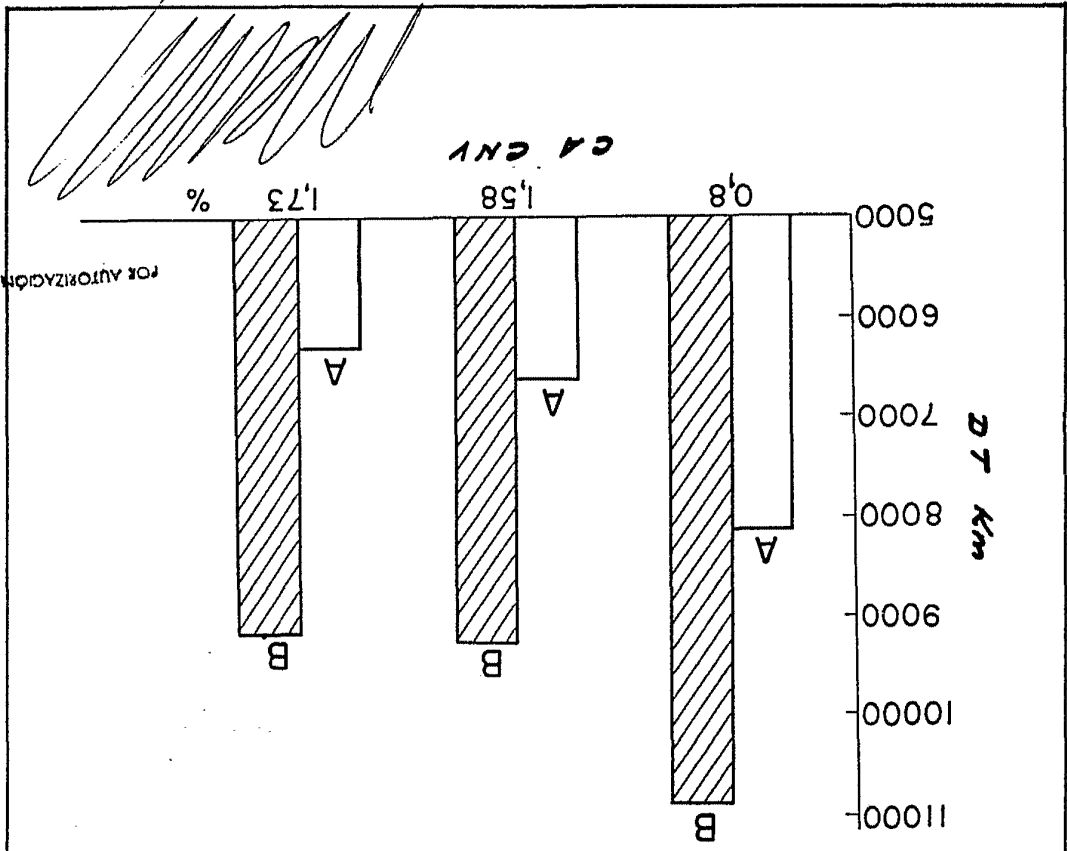


FIG. 5

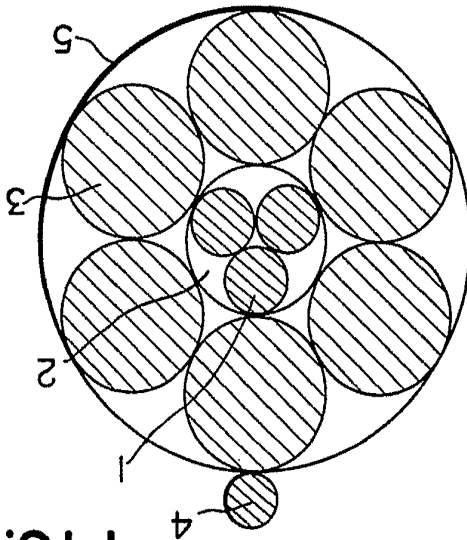


FIG. 1



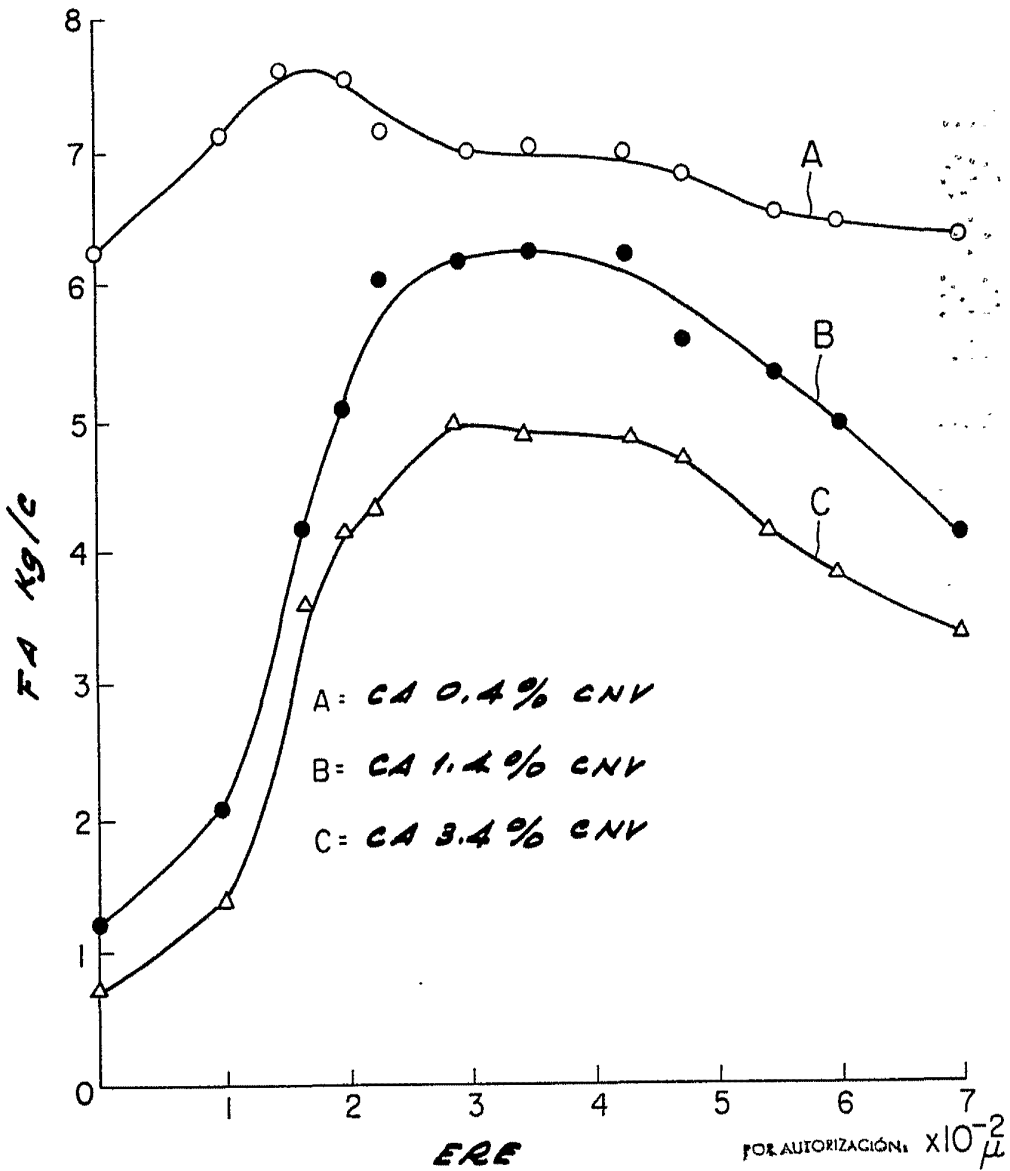
404495

404495

20



FIG. 2



BRIDGESTONE TIRE CO., LTD  
3 HORAS NOJAS  
404495  
CASO 1

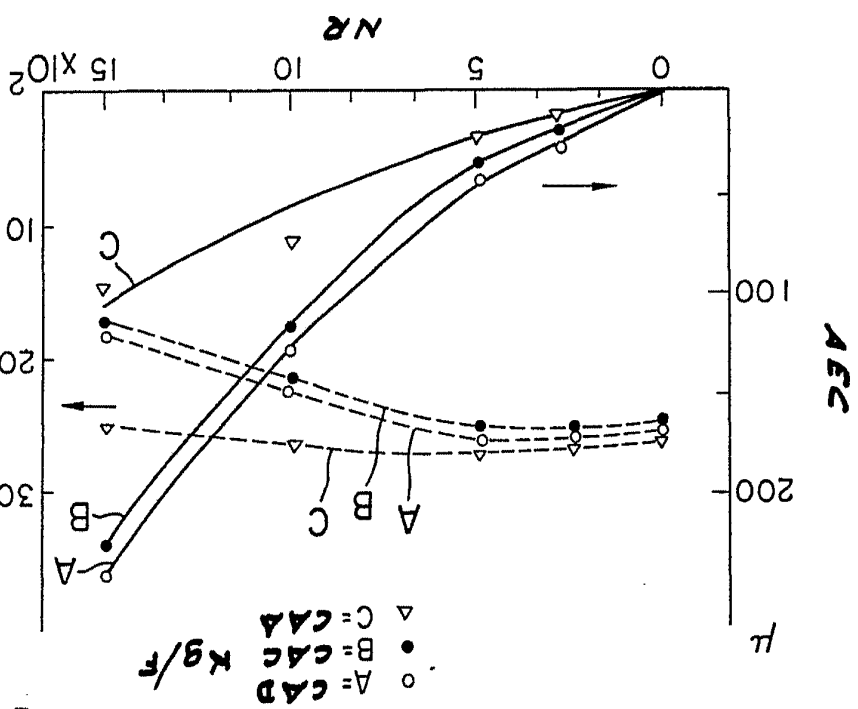


FIG. 3

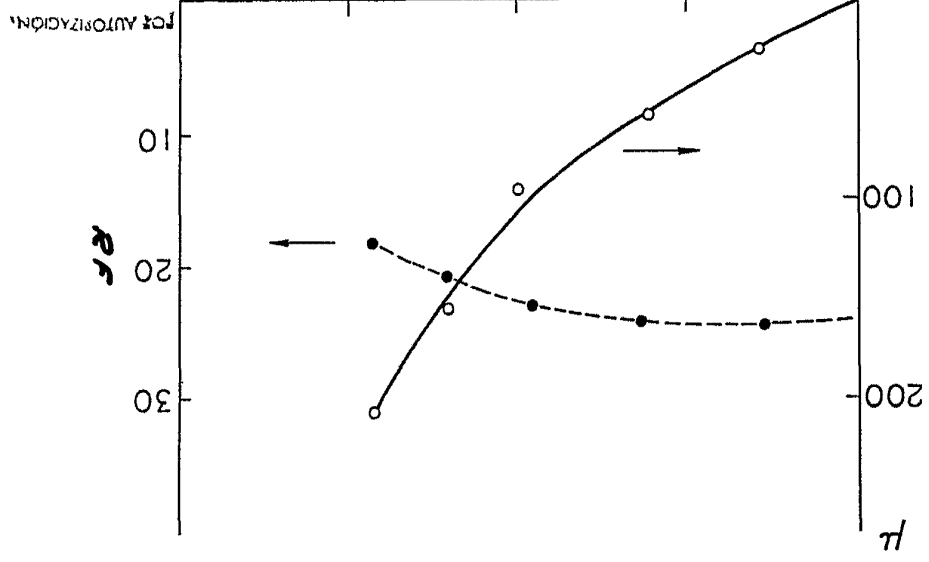


FIG. 4

FOR AUTORIZACION  
 50000 100000 150000  
 DR km