

414587

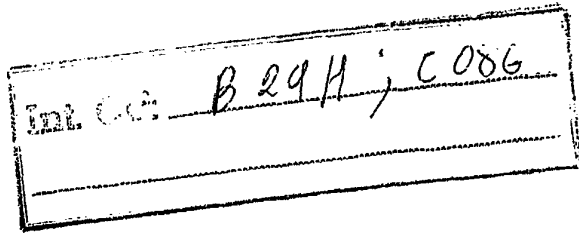


P.- 54.303

Case No. RC.5165

414587

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de DUNLOP LIMITED

entidad británica

establecida en Dunlop House, Ryder Street, St. James's,
Londres S.W.1., Inglaterra.

por: "UN METODO DE PRODUCIR ARTICULOS DE MULTIPLES COMPO
NENTES DEL TIPO DE CUBIERTAS DE NEUMATICO, CORREAS
Y OTROS"

(Clase Internacional B60c, C08f)

414587

74



Esta invención se refiere a un método de producir artículos de múltiples componentes.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, un método de producir un artículo de múltiples componentes que comprende un componente de caucho natural o sintético unido a un componente de poliuretano comprende poner en contacto el componente de caucho natural o sintético con una composición líquida formadora de poliuretano y hacer que la composición forme el componente de poliuretano en contacto con el componente de caucho, habiéndose tratado la superficie del componente de caucho a unir al componente de poliuretano con un agente modificador, como se define en lo que sigue, antes del contacto con la composición líquida.

El método de esta invención es particularmente útil en la producción de una cubierta de vehículo, especialmente una cubierta de neumático de vehículo, aunque puede utilizarse para producir otros artículos en los que se deseen características tanto de un caucho como de un poliuretano, por ejemplo, el agarre, elasticidad, resistencia a la abrasión y baratura de un caucho y el alto módulo, resistencia al corte y sencillez de tratamiento de un poliuretano. Ejemplos de otros artículos son correaes, mangueras, ruedas de accionamiento por fricción, roldanas, cubiertas macizas para vehículos y amortiguadores de aire y muelle.

De acuerdo con otro aspecto de la presente inven-

414587



ción, un método de producir una cubierta de vehículo que com-
prende un componente de caucho natural o sintético unido a
un componente de poliuretano comprende poner en contacto el
componente de caucho natural o sintético con una composición
5 líquida formadora de poliuretano y hacer que la composición
forme el componente de poliuretano en contacto con el com-
ponente de caucho, habiéndose tratado la superficie del com-
ponente de caucho a unir al componente de poliuretano con
un agente modificador, como se ha definido en lo que prece-
10 de, antes del contacto con la composición líquida.

Preferiblemente, el componente de caucho natural
o sintético forma la parte de la banda de rodadura de la cu-
bierta, mientras que el componente de poliuretano forma la
carcasa o parte de cuerpo de la cubierta. Un método de pro-
ducir las cubiertas comprende verter la composición líquida
15 formadora de poliuretano en un molde de cubierta que contie-
ne la parte maciza de la banda de rodadura, de caucho natu-
ral o sintético, y hacer que la composición líquida forme un
poliuretano en contacto con la superficie de la parte de ban-
20 da de rodadura que ha sido previamente tratada con el agente
modificador.

El agente modificador mencionado en esta memoria
puede definirse como un material que produce grupos polares
reaccionantes con el isocianato sobre una superficie de cau-
25 cho y deberá ser un agente fuertemente oxidante. Tales agen-

414587



tes con ácidos isocianúricos sustituidos con halógeno, por ejemplo, ácido tricloroisocianúrico ("Fi-clor 91"), y sales de ácido mono- y dicloroisocianúrico, por ejemplo sal sódica de ácido dicloroisocianúrico ("Fi-clor 60S") y ácido nítrico concentrado. Estos agentes modificadores dan una unión resultante que se ha visto que permanece fuerte a temperaturas elevadas tales como de 100°C.

El agente modificador puede aplicarse a la superficie de caucho por cualesquiera medios convencionales, por ejemplo, por inmersión, pulverización o aplicación con brocha. El tiempo de tratamiento deberá ser suficiente para permitir que la superficie de caucho sea modificada sin que se degrade de forma indeseable la masa del caucho, y el residuo del agente deberá retirarse después del tratamiento si afectara de manera indeseable al poliuretano.

Cuando se utiliza ácido nítrico concentrado como agente modificador, se ha encontrado ventajoso aplicarlo a la superficie de caucho en forma de gel, es decir, una pasta de ácido nítrico concentrado y un polvo fino de sílice, extendiéndose el gel sobre la superficie de caucho y dejándose durante el período de tratamiento, después de lo cual se elimina por lavado.

El componente de caucho del artículo se encuentra de preferencia en estado curado o vulcanizado antes del tratamiento con el agente modificador, y la composición forma-

414587

14



dora de poliuretano es de preferencia una composición a base de un prepolímero líquido terminado en isocianato y un agente de reticulación o agente de prolongación de cadena para el mismo. Ejemplos de prepolímeros adecuados son los basados en poliéteres, por ejemplo, poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), poli(tetrametilenglicol), polímeros de hidrocarburos hidroxilados, por ejemplo, alfa, omega-dihidroxipoli-butadieno o alfa, omega-dihidroxipoliisopreno, y poliésteres, por ejemplo, poli(adipato de etileno), poli(adipato de butileno) y copolímeros de adipato de etileno y adipato de propileno. El peso molecular del prepolímero dependerá del artículo particular que se está tratando. Para una cubierta de neumático de vehículos "sin tejido", el prepolímero puede tener adecuadamente un peso molecular entre 800 y 5000, especialmente desde 1000 a 3000. Agentes adecuados de reticulación incluyen diaminas orgánicas que tienen de preferencia un peso molecular de entre 60 y 400, por ejemplo, metileno-bis-orto-cloroanilina, tolilendiamina, etilendiamina, hexametilendiamina, p-fenilendiamina, 3,3'-diclorobenzidina, dietil tolilendiamina y clorodiamino benzoato de isobutilo.

La parte de banda de rodadura de caucho empleada para producir una cubierta de acuerdo con esta invención puede ser cualquiera de los cauchos de banda de rodadura convencionales, por ejemplo, caucho natural o caucho de estireno/butadieno. Puede contener o no un refuerzo protector y/u otras

414587



capas de material. La parte de banda de rodadura puede adecuadamente moldearse, curarse y tratarse con el agente modificador mientras permanece en el anillo metálico de conformación de banda de rodadura. La parte de banda de rodadura puede transferirse desde el anillo a un molde de cubiertas para su unión a la carcasa o parte de cuerpo, o puede diseñarse el anillo de tal manera que pueda montarse como un componente de la cubierta y evitar con ello la retirada de la banda de rodadura desde el anillo hasta después de que se ha completado la formación de la cubierta. La parte de banda de rodadura puede tratarse convenientemente con el agente modificador antes de su inserción en el molde de cubiertas, pero, si fuera deseable, puede tratarse mientras está en el molde de la cubierta.

La carcasa o parte de cuerpo se produce insertando la composición líquida formadora de poliuretano en un molde de cubiertas que contiene la parte de banda de rodadura tratada y haciendo que la composición tome la forma de la carcasa o parte de cuerpo y produzca un poliuretano que tenga esa forma. La carcasa o parte de cuerpo puede producirse por cualquiera de las técnicas de moldeo normales para sistemas líquidos. Una técnica particularmente preferida consiste en la colada centrífuga, en la cual el molde de cubiertas está montado en una centrífuga. Un ejemplo de una velocidad adecuada de centrífuga es entre 600 y 1200 r.p.m. La temperatura

8.7.73
C.M.H.

414587



5 ra del molde deberá ser suficiente para curar el poliuretano sin degradarlo, por ejemplo, entre 60°C y 125°C. Si fuera deseable, la carcasa o parte de cuerpo puede incluir telas textiles o metálicas de refuerzo, pero esta invención es particularmente adecuada para producir cubiertas de neumático "sin tejido".

10 La carcasa o parte de cuerpo resultante puede tener una estructura toroidal unitaria o puede constar de dos partes anulares unidas entre sí por la parte de banda de rodadura, por ejemplo como se describe en las solicitudes de patente británicas números 57.904/71 y 59.898/71.

15 Se prefiere particularmente que en el método de la presente invención la parte de banda de rodadura esté en estado curado antes de la etapa de moldeo de poliuretano. Esto elude un esfuerzo indebido sobre el poliuretano que resultaría de las condiciones, especialmente la temperatura, requeridas en un procedimiento convencional de curado de banda de rodadura de caucho, y evita el uso de un horno de presión complicado que sería requerido para unir por curado una banda de rodadura de cubierta a una carcasa de cubierta.

20 La invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

25 Este Ejemplo describe la producción de un anillo o correa de dos componentes de caucho/poliuretano de acuerdo con el método de la invención.

414587



Se preparó un compuesto de banda de rodadura de cubierta de caucho de la siguiente composición:

	<u>Partes en Peso</u>
	Intol 1500 tipo A 100
5	Negro de humo HAF 50
	Aceite de Tratamiento 5
	Acido Esteárico 1
	Oxido de Zinc 3
	B.L.E. 25 (antioxidante) 1,25
10	Nonox ZA (antioxidante) 0,25
	Azufre 1,75
	N-ciclohexil benzotiazil-2-sulfenamida 1,00

Intol 1500 tipo A es un caucho de estireno/butadieno, B.L.E. 25 es un producto de reacción a alta temperatura de acetona y difenilamina y Nonox ZA es isopropilamina-difenilamina.

El compuesto se moldeó y vulcanizó durante 45 minutos a 148,85°C para dar una lámina de 4 mm de grosor. Se revistió una cara con ácido nítrico concentrado (grado de Reactivo Analítico) y se le permitió mantenerse a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante 15 minutos, después de lo cual se lavó a fondo con agua para retirar todos los vestigios de ácido residual. Luego se secó en un horno durante 1-2 horas a 100°C.

Se montó la tira de caucho, con la cara tratada en

8.7.73
C.M.H.

414587



posición superior, en un rotor labiado circular montado en una centrífuga de eje horizontal y se la hizo girar a aproximadamente 1000 r.p.m. al tiempo que se la calentaba hasta aproximadamente 100°C.

5 Se preparó un prepolímero de poliuretano de la siguiente composición:

	<u>Partes en Peso</u>
(1) Adipreno L-100	100
(2) DD 1604	12,4
10 Fosfato ácido de butilo	0,4
(1) Un polímero a base de politetrahydrofurano que tiene un promedio de dos grupos -NCO terminales por molécula y un valor de -NCO de 4,1 (de Du Pont de Nemours).	
(2) El éster isobutílico de ácido clorodiaminobenzoico	
15 (de Bayer).	

Se vertió la composición en el rotor y, después de un tiempo de rotación de 1-2 horas, se enfrió el conjunto y se retiró la banda compuesta de poliuretano/caucho.

20 En los ensayos de adherencia de la película llevados a cabo a temperatura ambiente el caucho fallaba a 1071 kg/m mientras que la unión permanecía intacta.

25 Cuando se repitieron los ensayos a 80°C hubo cierto desprendimiento de la unión a 446,25/535,5 kg/m antes de que el caucho fallara. De manera similar, con los ensayos llevados a cabo a 100°C hubo cierto desprendimiento de la

414587



unión a 374,85/446,25 kg/m antes de que el caucho fallara.

EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que el tratamiento con ácido nítrico del caucho se sustituyó por los siguientes tratamientos:

- 5 (1) Superficie limpiada frotando con un paño empapado en cloruro de metileno.
- (2) Superficie tratada con imprimador de silicona Y4310 de Union Carbide.
- 10 (3) Superficie tratada con una llama de oxígeno y gas de carbón vegetal en condiciones tales que no hubo ignición de la superficie de caucho.
- (4) Superficie tratada con una descarga de alta tensión desde una bobina Tesla.
- 15 (5) Superficie tratada con ácido sulfúrico concentrado en las mismas condiciones que el tratamiento con ácido nítrico.
- (6) Superficie cepillada con una solución al 2% en peso de ácido tricloroisocianúrico (nombre comercial Fi-clor 20 91) en acetato de etilo, seguido de secado a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante 5-10 minutos.

Los resultados de los ensayos de adherencia de la película realizados sobre los artículos resultantes de múltiples componentes fueron los siguientes:

414587



1, 2, 3, 4 y 5 por debajo de 214,2 kg/m a temperatura ambiente

6 por encima de 1071 kg/m a temperatura ambiente

5 Se verá que por los tratamientos de superficie 1, 2, 3, 4 y 5 son relativamente ineficaces para favorecer la adherencia, mientras que los resultados del tratamiento 6 de acuerdo con la presente invención dan una buena fuerza de unión.

10 EJEMPLO III

Se preparó una tira de caucho como se ha descrito en el Ejemplo I. Se cepilló una cara con una solución preparada disolviendo 4 g de ácido tricloroisocianúrico (Ficlor 91) en 100 g de acetato de etilo y 0,1 g de agua. Esta se dejó secar a temperatura ambiente y se montó la tira de caucho en una centrífuga como se ha descrito en el Ejemplo I.

Se preparó un polímero de poliuretano a partir de 100 g de adipato de polietileno (Desmophen 200, de Bayer) que se colocó en un reactor agitado mantenido a 130°C. Cuando el material se fundió, se secó por completo aplicando alto vacío al reactor durante un período de dos horas. Se liberó el vacío y se añadieron 18 g de diisocianato de naftaleno (Desmodur 15, de Bayer). La temperatura dentro del reactor descendió inmediatamente a 115°C, pero la reacción exotérmica hizo que se elevara otra vez en un período de 10 mi

414587



5 nutos hasta un máximo de 137°C. El prepolímero así formado se retiró del reactor y se introdujeron y mezclaron a fondo 2 g de 1:4 butanodiol.

Se vertió inmediatamente la composición en el rotor y después de un tiempo de rotación de 1 hora el conjunto se retiró y se colocó en un horno de secado con aire durante 24 horas a 110°C.

En los ensayos de adherencia de la película llevados a cabo a diversas temperaturas los resultados fueron los que se dan a continuación:

	<u>Temperatura</u>	<u>Adherencia</u>
		<u>kg/m</u>
	<u>Temperatura Ambiente</u>	1410,15
	50°C	892,50
15	80°C	963,90
	100°C	642,60

EJEMPLO IV

Se repitió el ejemplo I; sin embargo, se aplicó el ácido nítrico a la superficie de caucho en forma de gel, de la siguiente composición.

Acido Nítrico Gelificado

4 g de polvo fino de sílice (Aerosil 300)

100 g de ácido nítrico concentrado de grado analítico.

Se llevó a cabo el ensayo de adherencia de la película a temperatura ambiente y a 100°C, siendo la adherencia

414587

22 AGO 1975



de 2142 kg/m y 428,40 kg/m, respectivamente.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 10 de Mayo de 1972, bajo el nº 21751/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método de producir artículos de múltiples componentes del tipo de cubiertas de neumático, correas y otros que comprenden un componente de caucho natural o sintético unido a un componente de poliuretano, que comprende poner en contacto el componente de caucho natural o sintético con una composición líquida formadora de poliuretano y hacer que la composición forme un componente de poliuretano en contacto con el componente de caucho, habiéndose tratado la superficie del componente

20

25

19-8-75

- 13 -

414587 22 JUN



de caucho a unir al componente de poliuretano con un agente modificador, como se ha definido en lo que precede antes del contacto con la composición líquida.

5
2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el artículo de múltiples componentes es una cubierta en la que el componente de caucho natural o sintético forma la parte de banda de rodadura y el componente de poliuretano forma la carcasa o parte de cuerpo.

10
3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que la composición líquida formadora de poliuretano se vierte en un molde de cubierta que contiene la parte de banda de rodadura maciza de caucho natural o sintético y que hace que la composición líquida forme un poliuretano en contacto con la superficie de la parte de ban-da de rodadura que ha sido previamente tratada con el agente modificador.

15
4ª.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente modificador es ácido nítrico concentrado.

20
5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que el ácido nítrico se aplica a la superficie de caucho en forma de una pasta de ácido nítrico concentrado y un polvo fino de sílice.

25
6ª.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el agente modificador es

414587



un ácido isocianúrico sustituido con halógeno.

7ª.- Un método según la reivindicación 6ª, en el que el agente modificador es ácido tricloroisocianúrico o una sal de ácido mono- o dicloro-isocianúrico.

5 8ª.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente modificador se aplica a la superficie de caucho por inmersión, pulverización o aplicación con brocha.

10 9ª.- Un método según la reivindicación 8ª, en el que el agente modificador se deja en contacto con la superficie de caucho durante un tiempo suficiente para permitir que la superficie de caucho sea modificada sin degradar de manera indeseable la masa del caucho.

15 10ª.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente de caucho se cura antes del tratamiento con el agente modificador.

20 11ª.- Un método de producir artículos de múltiples componentes del tipo de cubiertas de neumático, correas y otros.

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

414587



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

5

Madrid,

22 AGO. 1975

P.A.

[Faint illegible text]
[Handwritten signature]

19-8-75
jui

- 16 -

[Handwritten signature]