PATENTE DE INVENCION

Case 35-H

415687

415.687

B 29 H

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA RUEDAS DE VEHICULOS A PARTIR DE POLIISOCIANATOS Y POLIMEROS POLIAMINO

Solicitante: THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Akron 17, Ohio, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento para la producción de cubiertas para vehículos. El cuerpo de la cubierta de una composición líquida de caucho es con preferencia colado centrifugamente y, por consiguiente, está preferiblemente libre de elementos de

refuerzo si bien puede contener fibras cortas, pigmentos de refuerzo, etc., dispersados en el mismo. La banda de rodadura no es colada, pero normalmente se coloca en un molde y el cuerpo de la cubierta es colado contra dicha banda. Alternativamente, un cuerpo sólido de cubierta convencional puede colocarse contra la banda de rodadura y curarse esta última sobre dicho cuerpo. Si es necesario, puede utilizarse un adhesivo. La invención incluye las nuevas composiciones sin curar, las nuevas bandas de rodadura y el método para su obtención.

La banda de rodadura, que incluye un agente de refuerzo tal como negro de humo o sílice o un óxido metálico, etc., se forma a partir de una poliurea, un producto de reacción de (1) un polímero que contiene al menos dos grupos amino y (2) un poliisocianato. El polímero poliamino se deriva de la clase consistente en (a) homopolímeros o copolímeros diénicos conjugados (por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, polipiperileno, butadieno-isopreno, etc.), cuyo dieno contiene de 4 a 6 átomos de carbono, (b) copolímeros de dicho dieno conjugado y un monómero vinílico aromático (por ejemplo, butadieno-estireno, isopreno-estireno, butadieno-vinilnaftaleno, butadieno-α-metilestireno, etc.), (c) copolímeros de dicho dieno conjugado y un monómero de vinilnitrilo (por ejemplo, butadieno-acrilonitrilo, isopreno-acrilonitrilo, butadieno-α- ó β-metilacrilonitrilo, etc.), (d) poliéteres y/o poliésteres (por ejemplo, polioxipropileno, politetrahidrofurano, polipropilenglicol, polietilenglicol, policaprolactona, tereftalato de polietileno, azelato de polipropileno, adipato de polibutileno, etc.) y polímeros de olefinas alifáticas (por ejemplo isobutileno, copolímero de etileno-propileno, etc). Alternativamente, pueden mezclarse con estos polímeros poli-

amino o con materiales diamino-no poliméricos, tales como etilendiamina, Tenamene-4, MOCA, etc., polímeros polihidroxi de la misma clase que la descrita anteriormente. Los anteriores copolímeros se refieren a cauchos producidos a partir de monómeros de los porcentajes de monómeros usuales, y copolímeros de otras gamas de monómeros adecuadas. El polímero de la banda de rodadura puede comprender mezclas de los anteriores polímeros y poliisocianatos o mezclas de uno o más de los anteriores y otro caucho, tal como caucho sólido convencional, caucho regenerado, caucho vulcanizado de recortes, etc.

En la producción de la poliurea o poli(urea-uretano), se puede utilizar cualquiera de los diisocianatos usuales; aunque es concebible la utilización de un reactante o de una mezcla de reactantes que contienen más de dos grupos isocianato; debe entenderse que las referencias que aquí se efectúan hacia los diisocianatos, incluyen tales compuestos y mezclas. Así, puede emplearse un caucho poliamino de cualquier tipo conocido, así como otros polímeros isocianato-extendibles y se pueden emplear productos elastoméricos que no contienen insaturación solos o mezclados con caucho. Normalmente, los elastómeros contendrán dos grupos reactivos pero pueden contener más, hasta tres o cuatro o cinco o más grupos amino primarios y/o secundarios, en promedio. En la composición de la banda de rodadura pueden mezclarse caucho sólido, caucho de recortes, caucho regenerado, etc. La banda de rodadura de esta invención incluirá cualquier cantidad sustancial de un vulcanizado derivado de un polímero con una espina dorsal que contiene dos o más grupos amino extendidos con un poliisocianato, y el elastómero de la banda de rodadura puede contener cualquier cantidad del mismo, hasta un 100 %. Si se desea, el curado con iso-

cianato puede suplementarse con un curado con peróxido, azufre, etc.

La reacción de diisocianatos con materiales terminados en grupos amino, o con éstos materiales mezclados con polímeros terminados en grupos hidroxi, en una síntesis de urea o urea-uretano, en una etapa, no es nueva. Por ejemplo, en el PRODUCT DATA BULLETIN de Sinclair No. 505 (revisado en Junio, 1967), páginas 18 a 27, se proporcionan ejemplos de urea-uretanos de una sola etapa para relaciones NCO/[OH + NHR] de 1 a 1,1. Se hace referencia al empleo de estos compuestos en cubiertas para automóviles, pero el boletín no muestra como puede realizarse ésto. Igualmente, se hace referencia al empleo de sistemas auxiliares de curado con peróxido y azufre, pero no se indican ejemplos. La invención de esta solicitud de patente no se relaciona en general con cubiertas, sino con composiciones para bandas de rodadura de cubiertas. En el boletín anterior existe una considerable literatura con respecto a la relación NCO/[OH + NHR] en las reacciones urea-uretano en una sola etapa y, más particularmente, aquellas reacciones en las cuales la relación NCO/[OH + NHR] es de 1 ó 1,1 con composiciones que contienen negro de humo o sílice u óxido de zinc (u otro óxido metálico), pero el boletín no hace referencia alguna hacia aquellas composiciones adecuadas para utilizarse como bandas de rodadura para cubiertas. En dicho boletín, se mencionan relaciones superiores cuando no están presentes dichas cargas, pero en una banda de rodadura para cubiertas es necesario el empleo de algún agente de refuerzo como los mencionados, y constituye una característica de esta invención el que con tales agentes de refuerzo, se ha encontrado como más satisfactorio el empleo de una relación

415687

superior a 1,1. De hecho, han resultado ser satisfactorias las relaciones de 1,15 ó 3 e incluso superiores, tales como 4 ó 5 e incluso más, en función de la carga presente.

Cuando la relación es de 1,1 ó menos, y si se mezcla negro de humo o sílice con el elastómero, es necesario un curado auxiliar con peróxido o azufre, etc., para producir un vulcanizado satisfactorio. En aquellos casos en los cuales se omite el peróxido, las bandas de rodadura se comportan pobremente ya que tienden a tener una excesiva acumulación de calor, que causa un hinchado.

En la producción de cubiertas por colada centrífuga, se han utilizado diversos materiales elastoméricos. Estos materiales son elegidos por sus propiedades de capacidad de colada, con un ulterior endurecimiento a un estado cauchutoso adecuado para utilizarse en cubiertas para vehículos, bien neumáticas o bien no neumáticas. Se ha encontrado, sin embargo, que las propiedades deseadas para la banda de rodadura de una cubierta, tal como resistencia a los patinazos, etc., no son compatibles con aquellas propiedades requeridas en las zonas de las paredes laterales, tales como resistencia y elevado módulo, por ejemplo. Por consiguiente, han sido sugeridas las cubiertas compuestas, en las cuales se utilizan materiales diferentes para la porción de la banda de rodadura y para el cuerpo de la cubierta. Dicha construcción utiliza una sección preformada de banda de rodadura de un compuesto sólido de caucho natural o sintético el cual se coloca en un molde, moldeándose centrifugamente sobre el mismo, paredes laterales de un compuesto de poliuretano, para formar una cubierta compuesta. Véase la Patente británica No. 1.118.428. La dificultad principal con este tipo de construcción es la obtención de una

415687

buena adhesión entre la banda de rodadura y el cuerpo de la cubierta, ya que estos materiales son muy diferentes quimicamente.

En la técnica, ya se ha descrito, en un grado sustancial, la formación de poliureas y poliurea-uretanos, algunos de los cuales son similares a las composiciones aquí descritas, pero debe recalcarse que el empleo de dichos compuestos en la forma aquí descrita, para la producción de bandas de rodadura para cubiertas separadas de los cuerpos de las cubiertas, como aquí se reivindica, es nuevo y patentable.

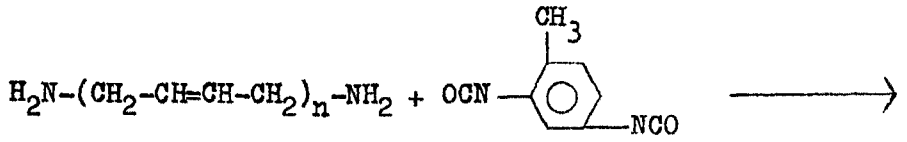
La Patente 3.175.997 de Hsieh se refiere al empleo de poliuretanos como injertos de bandas de rodadura convencionales, etc., pero no dice nada con respecto a la producción de una buena banda de rodadura sobre la cual está unido un cuerpo de cubierta de composición diferente.

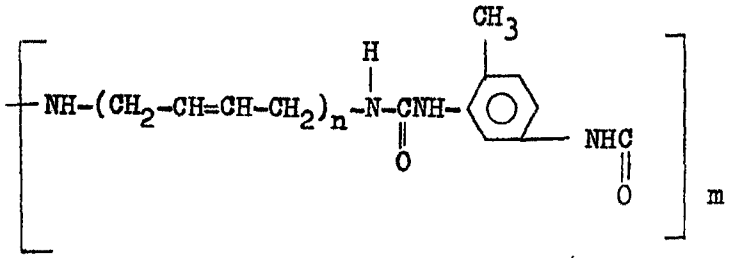
Los injertos de bandas de rodadura empleados en la realización de esta invención han de ser distinguidos de otros injertos para cubiertas, a causa de que tienen una buena resistencia a la tracción, tanto en húmedo como en seco, y una buena resistencia a los patinazos. Es importante, en el caso de que una cubierta patine, que la banda de rodadura no se caliente en un grado tal que el caucho se funda suficientemente para evitar que la cubierta posea una buena resistencia al patinazo. Los injertos de bandas de rodadura deben ser resistentes a la abrasión al objeto de que tengan una larga vida. Igualmente, los injertos sin curar de bandas de rodadura pueden ser mucho más rígidos que los utilizados en el cuerpo de una cubierta. El injerto de banda de rodadura puede ser una mezcla de los distintos polímeros aquí descritos y puede contener pequeñas cantidades de otros elastómeros. El injerto

415687

comprenderá como mínimo 25 ó 50 % ó más de un polímero como los anteriormente aquí indicados. Los polímeros mencionados en esta solicitud se derivan, al menos en parte, de elastómeros poliamínicos, de mezclas de elastómeros poliamínicos y elastómeros polihidroxi, o de mezclas de elastómeros polihidroxi y compuestos diamino no poliméricos. Los polímeros tienen, en muchos casos, más de dos de dichos grupos reactivos por cadena; y en ciertos casos cinco o más grupos. Sin embargo, la funcionalidad media no deberá ser normalmente superior a 3. La funcionalidad se determina en esta memoria a partir de la cifra del contenido en grupos amino (por ejemplo, la cifra obtenida por valoración con HCl) y a partir del peso molecular (por ejemplo, peso molecular VPO, peso molecular por viscosidad en solución diluída, cromatografía de permeabilidad de gel, etc.) y existen considerables dificultades en la obtención, de este modo, de una funcionalidad exacta.

La preparación de una poliurea a partir de un polibutadieno terminado en grupos amino y de 2,4-toluenodiisocianato, puede ilustrarse por la siguiente ecuación:





en donde n representa el número de grupos butadieno en el polímero y m representa el número de unidades recurrentes de poliurea. En la reacción, n tendrá un valor de 10 a 250 e in-

cluso 300, proporcionando pesos moleculares de sustancialmente 600 a preferiblemente 3.000 aproximadamente, ó 5.000 ó 15.000, por ejemplo; y m es tal que el peso molecular del polímero es, por ejemplo, de 20.000 ó más después de la prolongación de la cadena. Dichas reacciones son bien conocidas en la técnica. Aunque los grupos amino están representados como grupos terminales, se supone generalmente que ésto es lo corriente, si bién dichos grupos amino no pueden ser terminales en todos los casos. Puede que más de dos grupos amino estén conectados con las unidades de polibutadieno. Independientemente del número de grupos amino, es necesario un número igual de grupos isocianato para completar la reacción, como se ilustra en la ecuación, y esto es cierto independientemente de que el elastómero sea polibutadieno o cualquier otro elastómero. La relación de -NCO/-NHR, como se representa por la fórmula, es por lo menos de 1:15 independientemente del número de grupos amino (primarios o secundarios) presentes e independientemente de que se utilice un diisocianato en la realización de la reacción. Los diisocianatos son muy activos y reaccionan con cualquier humedad presente, y reaccionan con otras impurezas, siendo también reactivos con los materiales combinados con la poliurea tales como, por ejemplo, grupos funcionales presentes sobre las superficies de negro de humo o sílice, etc. Así, cuando se combina negro de humo u otro componente impuro o reactivo con la poliurea (o urea-uretano) como en las composiciones de la invención, deberá añadirse un exceso de isocianato por encima del necesario para una relación NCO/NHR de 1:1, al objeto de que reaccione con agua, etc. Igualmente, es deseable algún exceso de isocianato para efectuar la reticulación por medio de la formación de biuret. La reacción de agua con isocianatos

produce una amina primaria la cual, a su vez, se introduce en la reacción de prolongación de la cadena y en las reacciones de reticulación por formación de ureas y biurets.

Se describen composiciones de materia en las cuales la relación NCO/NHR (ó NCO/ ⟨OH + NHR⟩, en donde R puede ser hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo, es de 1,15 ó 1,3 ó 1,5 ó superior hasta 3 ó más en la síntesis de urea (o urea-uretano) en una sola etapa, en la cual se utiliza un agente de refuerzo, tal y como aquí se describe. Fué sorprendente el hallazgo de que se obtuvieran buenos vulcanizados con injertos en los cuales se utilizaron dichas relaciones elevadas en la reacción en una sola etapa. Con anterioridad se creyó que dichas relaciones elevadas producirían unos injertos inferiores y faltos de curado debido a que una proporción sustancial de los grupos amino (o amino e hidroxi) se convertiría a grupos isocianato los cuales, a su vez, evitarían una prolongación eficaz de la cadena. La ventaja de utilizar relaciones superiores se ilustra en los ejemplos.

La cantidad de diisocianato a utilizar depende de los siguientes factores: (1) peso molecular del polímero; (2) funcionalidad del polímero; (3) peso molecular del agente prolongador de cadenas; (4) funcionalidad del agente prolongador de cadenas; (5) cantidad de impurezas (tal como agua); y (6) puntos reactivos sobre las superficies de las cargas empleadas, tales como negro de humo, etc. Por ejemplo, la cantidad de humedad presente con el negro de humo comercial, puede variar, y la cantidad de negro de humo empleada puede variar desde 35 ó menos hasta 200 ó más partes por 100 partes de polímero. De este modo, es imposible sugerir de forma exacta la cantidad a utilizar de dichos agentes prolongadores de las ca-

415687

denas.

A partir de la técnica, es evidente que se puede emplear una amplia variedad de diisocianatos en la realización de la invención tales como, por ejemplo, toluenodiisocianato (una mezcla de los isómeros 2,4 y 2,6), dianisidinadiisocianato, difenilmetanodiisocianato, hexametilenodiisociano, bitoluenodiisocianato, polimetilenpolifenilisocianato, etc. La cantidad deseada de diisocianato para producir un buen curado depende en cierto modo de la estructura del diisocianato empleado.

La reacción del diisocianato puede catalizarse mediante cualquiera de los catalizadores uretánicos convencionales, tales como dilaurato de dibutilestaño, 1,4-diazabiciclo/2,2,2/ octano (DABCO), octoato estannoso, etc. El dilaurato de dibutilestaño es especialmente eficaz, debido a que pueden utilizarse en el curado temperaturas bajas y altas. El DABCO causa una inversión a curados a elevada temperatura (por ejemplo, 149ºC ó más).

Esta reacción del diisocianato está dirigida hacia una síntesis de poliurea o urea-uretano, en una sola etapa, en oposición a la síntesis de urea o urea-uretano en dos etapas.

En la reacción de una sola etapa que implica grupos NCO y NHR (o NHR + OH), se añade suficiente isocianato para efectuar un curado completo. Este tipo de reacción se caracteriza por una duración corta (por ejemplo menos de 3 horas) después de que el isocianato se ha mezclado en el compuesto. En contraste, en la síntesis de urea o urea-uretano en dos etapas, al compuesto se añade aproximadamente el doble de isocianato. Esto lleva a cabo la conversión de todos los grupos

amino (o amino e hidroxi) en grupos isocianato y, en una atmósfera inerte, la duración es indefinida (por ejemplo, 3 meses o más). En esta etapa, se dice que el compuesto se encuentra en la forma prepolímera. Los prepolímeros son entonces curados generalmente por la adición de dialcoholes tales como pentanodiol, etc., o por diaminas tales como metileno-bis-orto-cloroanilina. Realmente, los cuerpos de cubiertas empleados en la fabricación de las cubiertas a partir de las bandas de rodadura de esta invención, pueden implicar una reacción uretánica en dos etapas, combinándose dichos cuerpos con una formulación de banda de rodadura de una sola etapa.

Los ingredientes de combinación en el injerto de la banda de rodadura pueden incluir cualquier tipo de agentes de refuerzo, por ejemplo negro de humo, tales como Brabender, etc., sílice precipitada, etc. Puede utilizarse cualquier tipo de aceite de procesado, tales como aceites parafínicos, nafténicos y aromáticos, ftalato de dioctilo, etc. Los aceites aromáticos superiores parece que ofrecen ciertas ventajas con respecto a los restantes.

La palabra "pigmento" tal como aquí se utiliza, incluye azufre, peróxidos, pigmentos de refuerzo, antioxidantes, antiozonantes, cargas, etc.

Pueden emplearse varios tipos de antioxidantes, antiozonantes y similares, como se sugiere por el uso de la técnica anterior de tales compuestos en los cauchos. Sin embargo, los fenoles impedidos son probablemente los más útiles puesto que ellos son posiblemente menos reactivos con los isocianatos.

Puede utilizarse, para el curado auxiliar con peróxidos, cualquier peróxido, tal como peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, etc.

El procedimiento para fabricar los injertos de bandas de rodadura comprende normalmente dos etapas. En la primera etapa, el polímero y todos los ingredientes de combinación, excepto los agentes prolongadores de cadenas, se premezclan y molturan, con preferencia en un molino de pintura de tres rodillos, un molino atritor, un mezclador Brabender, etc., de modo que los agentes de refuerzo y otros pigmentos se dispersen finamente. Este material es denominado mezcla maestra y tiene una vida indefinida en almacenamiento. En la segunda etapa, se mezcla el agente prolongador de cadenas en la mezcla maestra y el compuesto de banda de rodadura resultante se coloca en el interior del molde de la cubierta justamente antes de que se cuele el cuerpo de la cubierta sobre la banda de rodadura. El mezclado se efectúa convenientemente en el mismo aparato utilizado para fabricar la mezcla maestra o en otra cámara de mezclado tal como un mezclador Baker-Perkins. El intérvalo de tiempo entre el mezclado del agente prolongador de cadenas en la mezcla maestra y la colada del cuerpo de la cubierta sobre el injerto de la banda de rodadura, deberá ser tan corto como sea posible. La adhesión de la banda de rodadura al cuerpo es función de la poca prolongación de cadena del injerto de la banda de rodadura antes de añadir el cuerpo al molde. La velocidad de prolongación de la cadena puede controlarse también variando el nivel de catalizador y de aceite.

Lo anteriormente indicado es solo ilustrativo pudiéndose emplear, según se desee, otros procedimientos y aparatos.

El dibujo adjunto es una sección de una cubierta preparada de acuerdo con esta invención. La banda de rodadura

415687

(1) puede ser de un espesor deseado y la línea de división entre la banda de rodadura (1) y el cuerpo de la cubierta (2) puede variarse tanto en situación como en configuración. Con (3) se representan los talones de la cubierta.

La invención proporciona una composición de banda de rodadura sobre la cual puede moldearse centrifugamente un cuerpo de cubierta. Contra la banda de rodadura puede colocarse también un cuerpo de cubierta convencional. Las porciones de banda de rodadura y de pared lateral poseen propiedades distintas pero están firmemente unidas para producir una estructura integral. En la unión de las mismas puede utilizarse un adhesivo.

La cubierta se forma normalmente colocando primeramente el injerto de banda de rodadura en un molde de cubiertas y colando entonces centrifugamente una composición líquida formadora del cuerpo de la cubierta contra la banda de rodadura y curando ambas composiciones de banda de rodadura y cuerpo de cubierta, conjuntamente, con lo cual se forma una unión fuerte entre las mismas.

Pueden colocarse en el molde cordones o pliegues de refuerzo sobre la banda de rodadura antes de colar el cuerpo de la cubierta, pero no es necesario ningún refuerzo. Si se desea, pueden combinarse filamentos cortos de refuerzo con el injerto de banda de rodadura.

Si las unidades de polibutadieno están presentes en la espina dorsal del polímero de la banda de rodadura, cualquiera que sea el elastómero del cual se deriva el polímero, comprende preferiblemente alguna estructura 1,2, y esta estructura puede ser tan elevada como del 60 %, pero es preferible un 5 a un 15 % para lograr propiedades de desgaste y de bajas temperaturas.

415687

En la producción del injerto de la banda de rodadura, pueden mezclarse o intercambiarse entre sí, libremente, polímeros poliamínicos y/o con polímeros polihidroxi, o polímeros hidroxi con materiales diamino no poliméricos, y la prolongación de la cadena puede efectuarse mezclando con dichos polímeros los agentes prolongadores de cadenas.

En la producción comercial existirá normalmente humedad y quizás otras impurezas presentes en el polímero, negro de humo y otros pigmentos que conjuntamente forman la mezcla madre. Por consiguiente, serán necesarias las relaciones de agente prolongador de cadenas a terminales reactivos de por lo menos 1,15. Normalmente, será necesario una relación de 1,3 ó 1,4 ó superior para asegurar la presencia de suficiente diisocianato para la reacción de la poliurea o poli(urea-uretano). En la producción comercial no será eficaz secar los ingredientes de combinación o proporcionar un contenido en humedad uniforme de un lote a otro, de modo que es necesario determinar el contenido en humedad de cada lote, con preferencia después de la combinación con negro de humo o con otros ingredientes de combinación, antes de llevar a cabo la reacción con el diisocianato, y utilizar suficiente diisocianato para que reaccione con la humedad y polímeros o compuestos amínicos o amínicos-hidroxílicos, y evitar cualquier exceso sustancial, si bién normalmente se utilizará un ligero exceso. La banda de rodadura de una cubierta es dependiente del empleo de suficiente diisocianato para reaccionar con los grupos amino e hidroxi del compuesto y puede depender del hecho de que haya suficiente para reaccionar con otros grupos reactivos presentes.

Aunque el contenido en humedad de una mezcla madre

resulta difícil de determinar, el problema es resuelto convenientemente curando pequeñas cantidades de una mezcla madre con diferentes cantidades de agente prolongador de cadenas para dar distintas relaciones y seleccionando entre éstas la relación que proporciona las propiedades deseadas del vulcanizado.

La técnica anterior describe aparatos que pueden ser empleados en la colada de cubiertas, tales como el descrito en la Patente 3.555.141 de Beneze, por ejemplo. Dicho aparato, o sus modificaciones, puede ser empleado en la producción de las cubiertas a partir de las composiciones de bandas de rodadura de esta invención. Los talones son soportados en la cavidad del molde de cualquier modo adecuado. La banda de rodadura se sitúa adecuadamente en la porción de banda de rodadura del molde antes de la colada del cuerpo de la cubierta contra dicha banda. En la técnica ya se conocen composiciones adecuadas para la colada del cuerpo de cubierta. Véase, por ejemplo, la Patente británica No. 1.139.643.

La presente invención se relaciona con la producción, en un molde, de composiciones para injertos de bandas de rodadura. El cuerpo de la cubierta puede ser colado centrifugamente en el molde sobre el injerto de banda de rodadura. La composición del injerto de banda de rodadura es normalmente tan viscosa que no fluirá facilmente durante la colada del cuerpo. Puede ser aplicada al molde mediante una paleta o similar, y puede emplearse un modelo similar pero más largo al descrito en la Patente 3.555.141 de Beneze.

En el moldeo de una cubierta, ha resultado ser deseable utilizar un agente de separación, tal como un aceite de poli(metilsilicona) aplicado como un spray en aerosol a las superficies interiores del molde para facilitar la separación del

415687

producto moldeado del molde.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención. Las reivindicaciones no están limitadas a los mismos.

La idehtificación de los materiales empleados, es la siguiente:

Adiprene L-167	= Politetrahidrofurano líquido, terminado en isocianato, 6,3 % NCO. Densidad específica 1,07±02 obtenido de DuPont.
ARCO CS-15	= Copolímero líquido de butadieno/estireno terminado en hidroxi, vendido por ARCO Chemical Co.
DiCup R	= Peróxido de dicumilo, vendido por Hercules.
Epoxy Resin/Carbon Black Blend V-780	= Negro de humo 10/90 (pasta de resina epoxi vendida por la Color Division of Ferro Corp.).
Ethyl 702	= 4,4'-metilenbis(2,6-di-t-butilfenol), un antioxidante fabricado por Ethyl Corp.
Hi-Sil 233	= Sílice hidratada precipitada; menos de la malla 325, fabricado por Pittsburgh Plate Glass Co.
Hylene-T	= Toluenodiisocianato (al menos 96 % 2,4-isóme o, resto 2,6-isómero) DuPont.
Isonate 143L	= Similar a difenilmetanodiisocianato (Upjohn).
Isonol C100	= N,N-bis(2-hidroxipropil)anilina (Upjohn).
ISAF Black	= Negro de horno de aceite intermedio de superabrasión.
Jeffamine D-2000	= Polioxipropileno terminado en amino vendido por Jefferson Chem. Co.
MOCA	= Methyleno-bis-orto-cloroanilina vendida por DuPont.
SAF Black	= Negro de horno de superabrasión.
Shell Dutrex 916	= Aceite de procesado de caucho vendido por Shell Oil Co.
Silicone Oil DC-200	= Aceite de tipo silicona vendido para lubricar moldes fabricado por Corning Company.

415687

TENAMENE 4 N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, vendido por Eastman Kodak Co.

Las propiedades indicadas a continuación, fueron determinadas por los siguientes ensayos reconocidos:

Compresión	= ASTM D-395 Método B.
Resistencia DOT	= Departamento de Transportation MVSS109 Endurance Test.
Flexometro Firestone	= ASTM D-623-62 Método B.
Adhesión	= ASTM D-413-39, método de la máquina, muestras en tiras
Módulo al 100 % ó 300 %; Resistencia a la tracción; Alargamiento a la rotura:	= ASTM D-412 62T Hilera "C"
Desgarro anular (desgarro en media luna)	= ASTM D-624-54 Hilera "B"
Dureza Shore "A"	= ASTM D-2240-64T
Resistencia al patinazo en mojado	= ASTM E-303-69
Rebote de bola de acero	= J.H.Dillon, I.B.Prettyman y G.L.Hall, J.Appl.Phys., 15, 309 (1944).

En los ejemplos y en cualquier otra parte, las "partes" se refieren a partes en peso por 100 partes de polímero, pero con referencia a las clases de materiales, tales como diisocianatos generalmente, por ejemplo, podrá apreciarse que los distintos miembros de cualquier clase de aditivo y también los polímeros tendrán diferentes pesos moleculares, de modo que las cantidades indicadas han de ser consideradas como sugerentes.

En el único ejemplo de cubierta (Ejemplo 1) que sigue, se ilustran dos juegos de propiedades: propiedades del vulcani-

zado de laboratorio y resultados de comportamiento de la banda de rodadura de la cubierta. Ambos juegos de resultados proceden del curado de la misma mezcla de banda de rodadura. Puesto que para este ejemplo se fabricaron muchas cubiertas, se proporcionan los resultados medios para las propiedades del vulcanizado de laboratorio.

Los otros ejemplos no fueron preparados con cubiertas; sin embargo los mismos son adecuados para las bandas de rodadura de las cubiertas.

El ejemplo que se refiere a la producción de una banda de rodadura, que incluye los resultados de los ensayos efectuados sobre una cubierta que tiene una banda de rodadura formada como se ha indicado por separado y un cuerpo de cubierta preparado a partir de lo siguiente:

	PARTES EN PESO
Adiprene L-167	100
Aceite de silicona DC-200	0,1
Mezcla de resina epoxi/negro de humo ("V-780")	2,5
Di(2-etilhexil)ftalato	20
MOCA	19, 20 ó 21

Puede emplearse un color especial en el cuerpo de cubierta y un ingrediente de combinación tal como la mezcla de resina epoxi/negro de humo V-780. La variación en contenido MOCA fué debida a variaciones de mezcla a mezcla en porcentaje de NCO en el Adiprene L-167, utilizándose más MOCA para los injertos de contenido superior en NCO.

La receta es solamente ilustrativa y pueden utilizarse otros injertos en los cuales existen elastómeros con puntos reactivos con los puntos reactivos de los compuestos de la banda de rodadura. Alternativamente, puede colocarse un

cuerpo de cubierta convencional contra la banda de rodadura, empleando, si es necesario, un adhesivo.

El injerto del cuerpo fué preparado en un recipiente a presión de acero inoxidable equipado con un agitador potente, una camisa de calefacción y de enfriamiento, conexiones para suministrar nitrógeno y para provocar un vacío en el espacio libre del recipiente y un conducto valvulado de descarga en el fondo del recipiente. El prepolímero y todos los ingredientes, excepto el MOCA, fueron cargados conjuntamente en el recipiente bajo un manto de nitrógeno, tras lo cual se cerró el recipiente. A continuación, se aplicó en el recipiente un vacío absoluto de 3-5 mm y el contenido se agitó y calentó a 72ºC durante 2 horas, tras lo cual el recipiente fué abierto inundándose el espacio libre del recipiente con nitrógeno. Se fundió el MOCA, se superenfrió a 37ºC y se añadió al recipiente con agitación. Se volvió aplicar entonces el vacío y la mezcla se agitó durante 3 minutos. En el recipiente se introdujo entonces una presión de nitrógeno y el contenido se sopló a través del conducto de descarga al interior de un molde contra el injerto de banda de rodadura previamente aplicado a la banda de rodadura del molde. La rotación centrífuga del molde y la temperatura del horno fueron mantenidas a 121ºC durante 2 horas, tras lo cual se continuó la rotación al aire libre para enfriar el molde. Al final de este periodo, se detuvo la rotación y se extrajo del molde la cubierta. La mayoría de las bandas de rodadura fueron totalmente curadas durante este ciclo.

EJEMPLO 1

RECETA:		
	62,9 partes	ARCO CS-15
	37,1 "	Jeffamine D-2000
	31,5 "	ISAF
	1,0 "	Ethyl 702
	0,05 "	dilaurato de dibutilestaño

EJEMPLO 1 (Continuación)

10,32 partes Hylene-T

NCO/ /OH y NHR/ 1,50

PROPIEDADES FISICAS:

Propiedades de tensión-deformación - Curado 60'/107ºC + 120'/121ºC.

Módulo al 300% kg/cm^2	-	-
Resistencia a la tracción, kg/cm^2	-	113,75
Alargamiento a la rotura, %	-	230
Resistencia a la tracción a 100ºC	-	30,10

Desgarro en media luna a 100ºC - Curado 60'/107ºC + 120'/121ºC

kg/cm	-	3,60

Rebote - Curado 60'/107ºC + 120'/121ºC

% a 23ºC	-	49
% a 100ºC	-	62

Dureza Shore "A" - Curado 60'/107ºC + 120'/121ºC - 57

Ensayo del Flexometro Firestone - Curado 60'/107ºC + 120'/121ºC

Temperatura de rodaje, ºC	-	121ºC
Tiempo de reventado, min.	-	>60

Resistencia al patinazo en mojado, Stanley-London - Curado 180'/100ºC.			Control standard de Firestone
C.F.	-	39	41
Indice	-	96	100

Compresión - 22 Hrs./70ºC - Curado 60'/107ºC + 120'/121ºC

%	-	17

Adhesión al injerto de cuerpo de cubierta colado - Pre-endurecido - 10'/100ºC. Curado 180'/100ºC

kg/cm.: 23ºC	-	11,70)	Lote de laboratorio
121ºC	-	2,52)	

CICLO DE CURADO PARA LA BANDA DE RODADURA

La banda de rodadura sin curar fué aplicada al molde con un modelo a 74ºC. Este modelo fué similar, pero más largo, al utilizado en la Patente 3.555.141 de Beneze. La banda de rodadura fué pre-endurecida durante 36 minutos a 107ºC y a continuación se realizaron diversas operaciones de conjunto en el molde experimental durante los siguientes 62 minutos. A continuación se recalentó la banda de rodadura y el molde durante 8 minutos a 107ºC, se coló el cuerpo y se continuó el calentamiento durante 20 minutos a 107ºC. Después de ésto, se aplicó el curado principal de 2 horas a 121ºC, tras lo cual la cubierta fué enfriada centrifugamente durante 1 hora más.

PROPIEDADES DE LA BANDA DE RODADURA DE LA CUBIERTA

Resistencia DOT	- 3.060 km (pasa DOT)
Ensayos de desgaste	- 0,364 mm/km, severidad moderada (Control = 0,952)

Tamaño de la cubierta E 78-14

EJEMPLO 1

Esta receta para banda de rodadura es un ejemplo de una mezcla ARCO CS-15 y polioxipropileno que está terminado en grupos amino (Jeffamine D-2000). En tales bandas de rodadura, puede mezclarse de 0 a 100 partes en peso de polioxipropileno terminado en grupos amino con 100 a 0 partes de copolímero de butadieno-estireno (20 a 30/80 a 70) terminado en grupos hidroxi. En consecuencia, ambos grupos uretano y urea se producen en la prolongación de las cadenas y en la reticulación están implicados tanto los grupos halofanato como los grupos biuret. La cubierta pasó el ensayo de resistencia DOT y fué ensayada también con respecto al desgaste en un coche en un transcurso de severidad moderada. El comportamiento al desgas-

te fué pobre.

EJEMPLOS 2 A 5

RECETA:

100 partes Jeffamine D-2000
10 " Shel Dutrex 916
1 " Ethyl 702

Ejemplo No.	2	3	4	5
Dilaurato de dibutil estaño, phr	0,05	0	0	0
HiSil 233, phr	50	0	0	0
Negro SAF, phr	0	50	0	50
Negro ISAF, phr	0	0	50	0
Isonol C-100, phr	0	0	10	0
Hylene-T, phr	15,09	20,09	34,90	0
Isonate 143L, phr	0	0	0	30,98
NCO/NH_2	1,65	2,20	-	2,00
$NCO/[OH + NH_2]$	-	-	2,00	-
PROPIEDADES FISICAS:				
Propiedades tensión - deformación Curado 45'/138ºC				
Módulo al 100%, kg/cm^2	-	54,25	-	99,75
Resistencia a la rotura, kg/cm^2	-	218,75	203,0	208,25
Alargamiento a la rotura, %	-	400	100	170
Rebote - Curado 45 a 60'/138ºC				
% a 23ºC	43	38	24	30
% a 100ºC	30	42	49	59
Dureza Shore A - Curado 45 a 60'/138ºC	81	71	77	72

Los Ejemplos 2 a 5 demuestran que puede emplearse una variedad de agentes de refuerzo en el injerto de banda de rodadura. En estos ejemplos, se utilizan cuatro agentes de re-

fuerzo distintos: negro de humo ISAF, negro de humo SAF, sílice e Isonol C-100. Observen que también se utilizan dos diisocianatos diferentes.

Igualmente, observen que en estos ejemplos, al igual que en los otros, se utilizan relaciones NCO/ [OH + NHR] desusualmente altas para producir buenos vulcanizados. En muchos casos, la relación es de 2 ó superior. En todos los casos se utilizaron reacciones de urea-uretano en una sola etapa, siendo sorprendente que se obtuvieran unos buenos curados.

EJEMPLO 6

RECETA:

62,9	partes	ARCO CS-15
37,1	"	Jeffamine D-2000
31,5	"	Negro SAF
10	"	Shell Dutrex 916
1	"	Ethyl 702
0,05	"	Dilaureto de dibutilestaño
15,71	"	Hylene-T

NCO/ [OH + NH_2] 2,30

PROPIEDADES FISICAS:

Propiedades tensión-deformación - Curado 45'/138ºC.

Resistencia a la tracción, kg/cm^2	-	210
Alargamiento a la rotura, %	-	280

Rebote - Curado 45'/138ºC.

% a 23ºC	-	39
% a 100ºC	-	56

Dureza Shore A - Curado 45'/138ºC.

	-	68

El Ejemplo 6 demuestra que puede añadirse aceite a la receta de la banda de rodadura, obteniéndose todavía buenos curados.

415687

EJEMPLO 7

RECETA:

100	partes	ARCO CS-15
50	"	Negro ISAF
0,05	"	Dilaurato de dibutilestaño
1	"	Ethyl 702
13,2	"	Tenamene-4
17,7	"	Hylene-T

NCO/ [OH + NHR] 1,4

PROPIEDADES FISICAS:

Propiedades tensión-deformación - Curado 50'/149ºC más 30'/100ºC

Módulo al 100 %, kg/cm^2	-	124,25
Resistencia a la tracción, kg/cm^2	-	238,0
Alargamiento a la roture, %	-	200

Rebote - Curado 70'/149ºC. más 30'/100ºC

% a 23ºC	-	42
% a 100ºC	-	52

Dureza Shore A - Curado 70'/149ºC más 30'/100ºC

	-	84

El Ejemplo 7 muestra una receta para banda de rodadura derivada de una mezcla de un polímero terminado en grupos hidroxi y un compuesto diamino no polimérico.

EJEMPLO 8

RECETA:

100	partes	ARCO CS-15
50	"	Negro ISAF
15	"	Shell Dutrex 916
1	"	Ethyl 702
0,05	"	Dilaurato de dibutilestaño
14,1	"	Tenamene-4
2	"	DiCup R
17,54	"	Hylene-T

NCO/ [OH + NHR] 1,50

415687

PROPIEDADES FISICAS:

Propiedades tensión-deformación-Curado 45'/138ºC

Módulo al 300 % kg/cm^2	- 152,25
Resistencia a la tracción, kg/cm^2	- 164,5
Alargamiento a la rotura, %	- 330

Rebote - Curado 60'/138ºC.

% a 23ºC	- 30
% a 100ºC	- 31

Dureza Shore A - Curado 60'/138ºC

- 66

El ejemplo 8 muestra el empleo de un curado auxiliar con peróxido.

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 Norteamérica con el No. de Ser. 260.869 de 8 de junio de 1.972, 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 DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA RUEDAS DE VEHICULOS A PARTIR DE POLIISOCIANATOS Y POLIMEROS POLIAMINO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento de obtención de composiciones para ruedas de vehículos a partir de poliisocianatos y polímeros poliamino, caracterizado porque comprende hacer reac-

MC

cionar (a) homopolímeros y copolímeros poliamínicos de dienos conjugados que contienen de 4 a 6 átomos de carbono, (b) copolímeros poliamínicos de dicho dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, (c) copolímeros poliamínicos de dicho dieno conjugado y un monómero de vinilnitrilo, (d) poliéteres y poliésteres poliamínicos y (e) polímeros poliamínicos de olefinas alifáticas con un poliisocianato, siendo de por lo menos 1,15 la relación NCO/NH_2, $NCO \left/ OH + NHR \right.$, en donde R es un grupo alquilo o arilo, ó $NCO / \left(OH - NH_2 \right)$, según sea el caso, conteniendo la mezcla de reacción por lo menos 30 partes de pigmento de refuerzo por 100 partes de dicho producto de reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción se cura con un peróxido.

3.- Procedimiento de obtención de composiciones para ruedas de vehículos a partir de poliisocianatos y polímeros poliamino, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 AGO. 1975

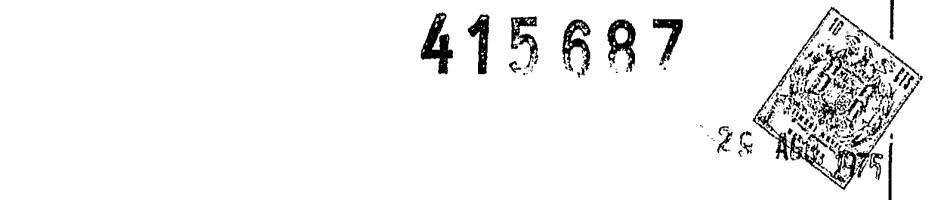
THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

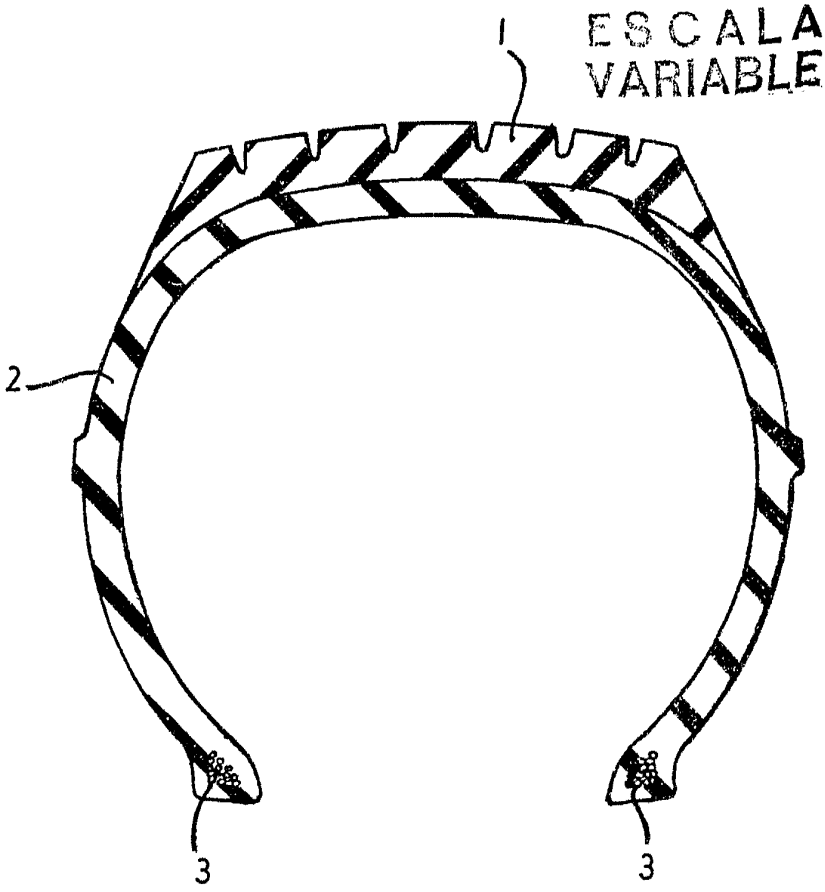
MFE

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, Hoja única.

415687



ESCALA VARIABLE



29 AGO. 1975

Madrid

L. GOMEZ ACEBO

P. p. Firmador L. Gaeta Fernández