



1975

PATENTE DE INVENCION

Ref: Case 35-J.

415689

Int. No. B294//B60C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA RUEDAS DE VEHICULOS A BASE DEL CURADO CON AZUFRE DEL PRODUCTO DE REACCION DE UN POLIMERO POLIHIDROXI Y UN DIISOCIANATO

=====

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 está libre de elementos de refuerzo, si bien



5. puede contener fibras cortas o similares dispersadas en el mismo. Realmente, el cuerpo de la cubierta puede formarse de cualquier modo deseado. La banda de rodadura no es colada, pero normalmente se coloca en un molde y el cuerpo de la cubierta se coloca contra dicha banda, uniéndose ámbos mediante un adhesivo, si es necesario. La invención incluye las nuevas composiciones sin curar, las nuevas bandas de rodadura y el método para su obtención.

10. 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 un poliuretano de una etapa que es un producto de reacción de (1) un polímero hidroxilado que contiene al menos dos grupos hidroxilo y (2) un poliisocianato, y un agente de curado de azufre que suplementa el curado con isocianato. El polímero hidroxilado 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- $\alpha$ -metilestireno, etc.), y (c) copolímeros de dicho dieno conjugado y un monómero vinílico aromático (por ejemplo, butadieno-acrilonitrilo, isopreno-acrilonitrilo, butadieno- $\alpha$ - ó  $\beta$ -metilacrilonitrilo, etc.). 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 puede comprender mezclas de los anteriores polímeros y poliisocianatos o mezclas de uno o más de los anteriores y

15.

20.

25.

30.



otro caucho, tal como una mezcla de caucho vulcanizado de resortes.

5. En la producción del poliuretano, 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 hidroxí-sustituido de cualquier ti
10. po conocido, así como otros polímeros isocianato-extendibles y se pueden mezclar productos elastoméricos que no contienen insaturación con cauchos, en tanto que alguna porción de la mezcla polímera esté insaturada. Normalmente, los elastómeros contendrán dos grupos reactivos pero pueden contener
15. más, hasta tres o cuatro o cinco o más grupos hidroxilo, 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
20. un polímero con una espina dorsal que contiene dos o más grupos hidroxilo extendidos con un poliisocianato, con un agente de curado auxiliar de azufre y la banda de rodadura puede contener cualquier cantidad del mismo, hasta un 100 %.

25. La reacción de diisocianato con materiales hidroxilados no es nueva. La reacción de diisocianatos con polímeros de caucho hidroxilados, tales como polibutadieno, butadieno-estireno y butadieno-acrilonitrilo, se ha explicado en elevado grado en boletines, comenzando con los boletines de la Compañía Petroquímica Sinclair PRODUCT DATA BULLETINS Nos.
30. 505, 506 y 508 y continuando en PRODUCT BULLETINS de ARCO



- Chemical Company, identificados como BD-1 y 2. En la página 20 del PRODUCT DATA BULLETIN de Sinclair No. 505 y página 18 de la revisión del mismo con fecha de junio de 1967, se hace referencia al empleo de resinas de urea uretano en cubiertas para automóviles y tractores, pero estas resinas son productos de reacción uretánicos de dos etapas. En esta serie de boletines no se ha encontrado referencia alguna al uso de un producto de reacción uretánico en una etapa. En las páginas 1 y 2 del PRODUCT DATA BULLETIN No. 505 de Sinclair, se hace
5. mención al co-curado con isocianato y azufre de estos polímeros; sin embargo, no se indican los procesos necesarios para obtener buenos vulcanizados. La producción de cubiertas a partir de estos productos de ARCO se describe en el Boletín de RAPRA (Rubber and Plastics Research Association) Vol. 25,
10. No. 6, de Noviembre-Diciembre de 1971, páginas 126-128, pero con referencia a estos productos y otros de ARCO, establece:
15. "Las propiedades finales obtenibles en la actualidad no son ciertamente las suficientemente buenas para los productos de calidad más elevada pero continúa el trabajo de investigación". La invención de esta solicitud de patente no se relaciona en general con cubiertas, sino con composiciones para bandas de rodadura de cubiertas y con otras composiciones de materia. En la serie anterior de boletines existe una considerable literatura con respecto a la relación NCO/OH en las
20. reacciones uretánicas en una sola etapa y, más particularmente, aquellas reacciones en las cuales la relación NCO/OH es de 1 ó 1,1 con composiciones que contienen negro de humo o sílice u óxido de zinc (u otro óxido metálico), pero los boletines no hacen referencia alguna hacia aquellas composiciones
25. adecuadas para utilizarse como bandas de rodadura para cu
- 30.



5. biertas y no se muestra ninguna composición que incluya un agente de curado de azufre. En dichos boletines, 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 y con un sistema auxiliar de curado con azufre durante la prolongación de las cadenas, se ha encontrado como más satisfactorio el empleo de una relación superior a 0,5. 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.
10. Cuando se mezcla negro de humo o sílice con los elastómeros, y se emplea un curado auxiliar con azufre, la relación NCO/OH puede ser algo inferior a la indicada anteriormente, tal como de 1,0 e incluso inferior.
15. 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
- 20.
- 25.
- 30.



- 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 centrífugamente sobre el
5. 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 buena adhesión entre la banda de rodadura y el cuerpo de la cubierta, ya que estos materiales
10. son muy diferentes químicamente.
- Ya se ha descrito mucha literatura con respecto a la formación de poliuretanos a partir de polibutadieno dihidroxi y de copolímeros de butadieno. La patente No. 3.175.997 de Hsieh se refiere al uso de poliuretanos como injertos convencionales de bandas de rodadura, etc., y hace referencia al
15. curado con azufre del producto de reacción de diisocianato de polibutadieno dihidroxi sólido, pero no menciona como producir una buena banda de rodadura. La patente No. 3.055.952 de Goldberg se refiere a la colocación de una mezcla molturada
20. de un diisocianato y polibutadieno dihidroxi en un molde con solo la presión suficiente para forzarla para que asuma la forma del molde y al curado con azufre, pero no hace referencia alguna a la producción de cubiertas.
- Los injertos de bandas de rodadura empleados en la realización de esta invención han de ser distinguidos de otros
25. 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
30. caliente en un grado tal que el caucho se funda suficientemen

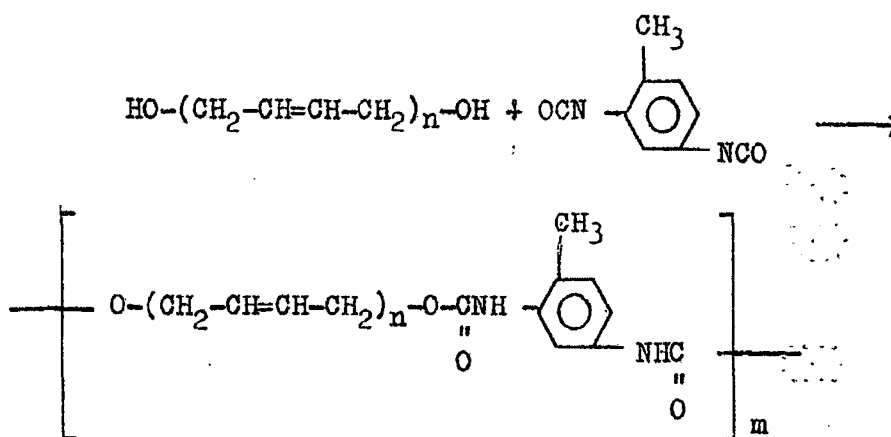


5. te para evitar que la cubierta posea una buena resistencia al patinazo. Los injertos de bandas de rodadura deben ser resistentes a la abrasión al objeto de que tengan una larga vida. Igualmente, los injertos sin curar de bandas de rodadura pueden ser mucho más rígidos que los utilizados en el cuerpo de una cubierta.

10. 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 comprenderá como mínimo 25 ó 50 % ó más de un polímero como los anteriormente aquí indicados. Los polímeros mencionados en esta solicitud se derivan de elastómeros que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y con preferencia estos son terminales. Los polímeros tienen, en muchos casos, mas 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 hidroxilo (por ejemplo, la cifra obtenida por la determinación hidroxílica de Willett-Ogg, análisis infra-rojo, etc.), y a partir del peso molecular (por ejemplo, peso molecular VPO, peso molecular por viscosidad en solución diluida, cromatografía de permeabilidad de gel, etc.) y existen considerables dificultades en la obtención, de este modo, de una funcionalidad exacta.

25. Aunque se desconoce la naturaleza exacta de la reacción del polímero con azufre en presencia de la reacción prolongadora de cadenas con isocianato, la reacción de un diisocianato con un polibutadieno hidroxilo, puede ilustrarse por la siguiente ecuación:

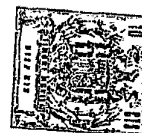
30.



- en donde  $n$  representa el número de grupos butadieno en el polímero y  $m$  representa el número de unidades recurrentes de poliuretano. En la reacción,  $n$  tendrá un valor de 10 a 250 e incluso 300, proporcionando pesos moleculares de sustancialmente 600 a preferiblemente 3.000 ó 5.000 ó 15.000 aproximadamente, 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 hidroxilo están representados como grupos terminales, se supone generalmente que esto es lo corriente, si bien dichos grupos hidroxilo no pueden ser terminales en todos los casos. Puede que más de dos grupos hidroxilo estén conectados con las unidades de polibutadieno. Independientemente del número de grupos hidroxilo, 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  $-\text{NCO}/-\text{OH}$ , como se representa por la fórmula, es por lo menos de 1,0 independientemente del número de grupos hidroxilo presentes e independientemente de que se utilice un diisocianato en la realización de la



- reacción. Sin embargo, puesto que está presente un sistema auxiliar de curado con azufre, puede usarse una relación tan baja como 0,5, aunque son preferibles las relaciones de  $\geq 1,15$ . Los diisocianatos son muy activos y reaccionan con cualquier humedad presente, y reaccionan con otras impurezas, siendo también reactivos con los materiales combinados con el poliuretano tales como, por ejemplo, grupos funcionales presentes sobre las superficies de negro de humo ó sílice, etc., y posiblemente también en el azufre. Así, cuando se
5. combina negro de humo u otro componente impuro o reactivo con poliuretano como en las composiciones de la invención, deberá añadirse un exceso de isocianato por encima del necesario para una relación NCO/OH de 1:1, al objeto de que reaccione con agua, etc. Igualmente, es deseable algún exceso
10. de isocianato para efectuar la reticulación por medio de la formación de alofanato. 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 úreas y biurets.
15. Se describen composiciones de materia en las cuales la relación NCO/OH es de 0,5 ó 1,3 ó 1,5 ó superior hasta 3 ó más en la síntesis de uretano en una sola etapa, en la cual se utiliza un agente de refuerzo en combinación con un sistema auxiliar de curado con azufre, tal y como aquí se
20. describe. Fué sorprendente el hallazgo de que se obtuvieran buenos vulcanizados con injertos en los cuales se utilizaron dichas relaciones elevadas en presencia de un sistema auxiliar de curado con azufre. Con anterioridad se creyó que dichas relaciones elevadas producirían unos injertos inferiores y faltos de curado debido a que una proporción sustancial
25. 30.



de los grupos hidroxil se convertiría a grupos isocianato los cuales, a su vez, evitarían una prolongación eficaz de la cadena. La ventaja de utilizar relaciones NCO/OH superiores se ilustra en los ejemplos.

5. 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)
10. 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
15. la cantidad a utilizar de dichos agentes prolongadores de las cadenas.

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, toluenodisocianato (una mezcla de los isómeros 2,4 y 2,6), dianisidinadiisocianato, difenilmetanodisocianato, hexametilendisocianato, bitoluenodisocianato, polimetilénpolifenilisocianato, etc.

La reacción del diisocianato puede catalizarse mediante cualquiera de los catalizadores uretánicos convencionales, tales como dilaurato de dibutilestano, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), octoato estenoso, etc. El dilaurato de dibutilestano es especialmente eficaz, debido a que pueden utilizarse en el curado temperaturas bajas y altas. El DABCO causa una inversión en curados a elevada temperatura (por ejem

- 11 -  
**415689**



plo, 149°C ó más).

5. Esta reacción del diisocianato y polímero hidroxí está dirigida hacia una síntesis de poliuretano en una sola etapa, en presencia de un sistema auxiliar de curado con azufre, en oposición a la síntesis de uretano en dos etapas.

10. En la reacción de una sola etapa que implica grupos NCO y 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 uretano en dos etapas, al compuesto se añade aproximadamente el doble de isocianato. Esto lleva a cabo la conversión de todos los grupos hidroxí 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

15. 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.

20. 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 GPF, ISAF, SAF, etc., ó 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, aceleradores, pigmentos de refuerzo, antioxidantes, antiozonantes, cargas, etc.

5.

Puede 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 los más estéricamente impedidos con los isocianatos.

10.

En esta invención se emplean varios sistemas de curado con azufre, realizándose el curado con azufre o bien simultáneamente con la reacción de prolongaciones de cadenas o bien después de ésta, o en ambos casos. En cualquier caso, el sistema de curado con azufre está presente durante la reacción de prolongación de cadenas.

15.

En esta invención se emplean varios sistemas de curado con azufre, presentándose el curado con azufre o bien simultáneamente con la reacción de prolongación de cadenas, o bien después de esta última, o en ambos casos. En cualquier caso, el sistema de curado con azufre está presente durante la reacción de prolongación de cadenas. El sistema de curado auxiliar con azufre, mas simple, implica azufre elemental en la gama de 0,1 a 10 phr e incluso superior. En estos casos, se añaden también otros pigmentos necesarios para efectuar la reacción del azufre, tales como óxido de zinc, ácido esteárico (o estearato de zinc), y aceleradores apropiados, en cantidades adecuadas a la cantidad de azufre empleado. La

20.

25.

30.

mención de estos pigmentos es solo sugerente y debe entender-



- se que en esta memoria se incluyen otros pigmentos conocidos en la técnica. Además del azufre elemental, puede emplearse del mismo modo, un curado con azufre no elemental. Así, puede emplearse Methyl Tuads (disulfuro tetrametiltiurámico) en la gama de 0,1 a 30 phr, bien solo o en combinación con agentes tales como Sulfasan R (4,4'-ditiodimorfolina). De nuevo, la mención de estos pigmentos es solo sugerente y en modo alguno se intenta que la presente invención se limite a los mismos.
- 5.
10. 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, incluyendo el sistema de curado con azufre, pero 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
15. los agentes de refuerzo y otros pigmentos se dispersen finalmente. Este material es denominado mezcla maestra y tiene una vida indefinida en almacenamiento. En la segunda etapa,
20. 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
25. aparato utilizado para fabricar la mezcla maestra o en otra cámara de mezclado tal como un mezclador Baker-Perkins. El intervalo 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
30. 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 se controla principalmente por el nivel de catalizador.

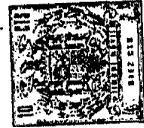
5. Lo anteriormente indicado es solo ilustrativo pudiéndose emplear, según se desee, otros procedimientos y aparatos, tal como la colocación de un cuerpo de cubierta regular de caucho sólido reforzado con fibra, contra la banda de rodadura y curando en presencia de un adhesivo.

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

15. La invención proporciona una composición de banda de rodadura sobre la cual puede moldearse centrífugamente un cuerpo de cubierta. 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.

20. La cubierta se forma normalmente colocando primeramente el injerto de banda de rodadura en un molde de cubiertas y colando entonces centrífugamente 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.

25. Pueden colocarse en el molde cordones o capas de refuerzo sobre la banda de rodadura antes de colar el cuerpo de  
30.



la cubierta, pero no es necesario ningún refuerzo. Si se desea, pueden combinarse filamentos cortos de refuerzo con el injerto de banda de rodadura.

5. 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
10. de bajas temperaturas.

- En la producción del injerto de la banda de rodadura, pueden mezclarse o intercambiarse entre sí, libremente, polímeros hidroxí, y la prolongación de la cadena puede efectuarse mezclando con dichos polímeros los agentes prolongadores de cadenas.
- 15.

- 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 del poliuretano. Esto es especialmente exacto en presencia de azufre. En la producción
20. 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,
25. antes de llevar a cabo la reacción con el diisocianato,
- 30.



5. y utilizar suficiente diisocianato para que reaccione con la humedad y material polimérico polihidroxi, 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 hidroxil terminales del polímero y puede depender del hecho de que haya suficiente para reaccionar con otros grupos hidroxil presentes.

10. 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 NCO/OH y seleccionando entre éstas la relación que proporciona las propiedades deseadas del vulcanizado.

15. 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.

20. 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 centrifu-

25.

30.



- gamente en el molde sobre el injerto de banda de rodadura. Sin embargo, puede usarse cualquier composición del cuerpo, incluso un cuerpo de cubierta preformado, si es necesario con un adhesivo para unir el cuerpo de cubierta y la banda de rodadura. La composición del injerto de banda de rodadura es normalmente tan viscosa que no fluirá fácilmente 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 Benezé.
5. 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 producto moldeado del molde.
10. Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención. Las reivindicaciones no están limitadas a los mismos.
15. En los siguientes ejemplos, se emplean nombres registrados y designaciones para identificar materiales, cuyas composiciones se indican mas abajo. Las composiciones ARCO (polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno), tienen todas espinas dorsales de polibutadieno con la siguiente microestructura aproximada:
- |     |           |      |
|-----|-----------|------|
|     | Trans-1,4 | 60 % |
|     | Cis-1,4   | 20 % |
| 20. | Vinil-1,2 | 20 % |
25. Son polímeros líquidos hidroxí-terminados de las siguientes composiciones típicas y propiedades, como se indica en el PRODUCT BULLETIN de ARCO BD-1, página 3.



DESIGNACION ARCO	R-45M	CS-15	R-15M
Composición:			
Butadieno, % en peso	100	75	100
Estireno, % en peso	-	25	-
5. Viscosidad, poises a 30°C	50	225	200
Contenido hidroxil, meq/gm	0,75	0,65	0,70
Humedad, % en peso	0,05	0,05	0,05
Indice de yodo	398	335	395
Funcionalidad *	2,2-2,4	2,5-2,8	2,5-2,8

10. \* Número de grupos hidroxil por cadena polimérica. Las propiedades varían algo con respecto a las registradas en los diferentes boletines de ARCO.

Otras designaciones son:

- Adiprene L-167 = Politetrahidrofurano líquido, terminado en isocianato, 6,3 % NCO. Densidad específica 1,07402 obtenido de DuPont.
- ALTAX = Disulfuro de benzotiazilo, vendido por R.T. Vanderbilt Co., Inc.
- CAYTUR-4 = Complejo cloruro de zinc-MBTS, vendido por DuPont.
- DABCO = 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.
- Mezcla de resina epoxi/negro de humo V-780 = Negro de humo 10/90 (pasta de resina epoxi vendida por la Color Division of Ferro Corp.).
- Ethyl 702 = 4,4'-metilénbis(2,6-di-t-butilfenol), un antioxidante fabricado por Ethyl Corp.
- HD-45 = Polibutadieno sólido, vendido por Firestone.
- Hylene-T = Toluenodisocianato (al menos 96 % 2,4-isómero, resto 2,6-isómero) DuPont.
- Isonate 143L = Similar a difenilmetanodisocianato (Upjohn).
- ISAF Black = Negro de horno de aceite intermedio de superabrasión.



Lithene QH	= Polibutadieno líquido que no tiene grupos reactivos con isocianatos, vendido por Lithium Corporation of América.
Methyl Tuads	= Disulfuro tetrametilurámico vendido por R.T. Vanderbilt.
MOCA	= Metileno-bis-orto-cloroanilina vendida por DuPont.
Santocure 26	= 2(2,6-dimetil-4-morfolinotio)benzotiazol vendido por Monsanto
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 Dow-Corning Company.
Sulfasan R	= 4,4'-ditiodimorfolina, vendido por Monsanto.

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

Compresión	= ASTM D-395 Método B.
Flexómetro 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 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 (Stanley-Londres)	= ASTM E-303-69
Rebote de bola de acero	= J.H.Dillon, I.B.Prettyman y G.L.Hall, J.Appl.Phys., <u>15</u> , 309 (1944).

ENSAYO DE DETENCION POR PANICO

COCHE ENSAYADO : Chevrolet Impala de 1.966

CONDICIONES DE ENSAYO: Cubiertas infladas a 1,7 kg/cm<sup>2</sup>. Los frenos posteriores fueron desconectados por medio de una válvula en la lí



nea hidráulica de los frenos. Todas las paradas se efectuaron exclusivamente con los frenos delanteros.

El coche fué acelerado a 36 ó 54 km/h, retenido momentaneamente y los frenos se aplicaron a un estado "cerrado" intermedio manteniéndose hasta la parada completa del coche. La superficie de la carretera era altamente abrasiva, de macadam agregado fino. Se observaron excepciones con respecto a este procedimiento de ensayo.

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 aditivos y también los polímeros tendrán diferentes pesos moleculares, de modo que las cantidades indicadas han de ser consideradas como sugerentes.

5.

En dos de los siguientes ejemplos, se ilustran dos juegos de propiedades: propiedades del vulcanizado 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 cada ejemplo se fabricaron muchas cubiertas, se proporcionan los resultados medios para las propiedades del vulcanizado de laboratorio.

10.

15.

Los ejemplos 1 y 2 incluyen 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:

20.

	<u>PARTES EN PESO</u>
Adiprene L-167	100
Aceite de silicona DC-200	0,1

PARTES EN PESO

Mezcla de resina epoxi/negro de humo ("V-780")	2,5
Di(2-etilhexil)ftalato	20
MOCA	19, 20 ó 21

5. En algunos casos, no se dió un color especial en el cuerpo de cubierta y en estos casos se omitió 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 mas MOCA para los injertos de contenido superior en NCO.

10. 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.

Explicación de los ensayos registrados

DOT = Departamento de Transportes de USA.

Razones del tallo de las cubiertas

15. TCO = Desprendimiento de un trozo de banda de rodadura.  
TSOB= Separación de la banda de rodadura del cuerpo de cubierta.  
SWFB = Rotura por flexión de la pared lateral.

20. 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
25. en el recipiente bajo un manto de nitrógeno, tras lo cual se



5. 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 72°C 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 37°C y se añadió al recipiente con agitación. Se volvió a 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
10. previamente aplicado a la banda de rodadura del molde. La rotación centrífuga del molde y la temperatura del horno fueron mantenidas a 121°C 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
15. molde la cubierta. En un caso, la cubierta entera fué entonces post-curada en un horno para asegurar el completamiento del curado con peróxido.

EJEMPLO 1

20.	<u>RECETA:</u>	100	partes	ARCO CS-15
		50	"	ISAF
		15	"	Shell Dutrex 916
		1	"	Ethyl 702
		0,05	"	Dilaurato de dibutilestano
25.		5	"	Estearato de Zn
		2	"	Azufre
		1,5	"	Altax
		7,28	"	Hylene-T
		NCO/OH		1,35



# 415689

PROPIEDADES FISICAS:

Propiedades de tensión-deformación - Curado 225'/100°C + 30'/149°C.

	Módulo al 300 % kg/cm <sup>2</sup>	-	105,0
5.	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	-	105,0
	Alargamiento a la rotura, %	-	300
	Resistencia a la tracción a 100°C	-	31,5 (curado 50'/149°C)

Desgarro en media luna a 100°C - Curado 50'/149°C

	kg/cm	-	10,88
10.	<u>Rebote - Curado 180'/100°C</u>		
	% a 23 °C	-	33
	% a 100°C	-	34

Dureza Shore "A" - Curado 180'/100°C

		-	60
15.	<u>Ensayo del Flexómetro Firestone - Curado 180'/100°C</u>		
	Temperatura de rodaje, °C	-	145,7°C
	Tiempo de reventado, min.	-	> 60

Resistencia al patinazo en mojado Stanley-Londres - Curado 70'/149°C      Control standar de Firestone

	C.F.	-	41	41
20.	Indice	-	100	100

Compresión - 22 Hrs./70°C - Curado 180'/100°C

% - 29

Adhesión al injerto de cuerpo de cubierta colado - Preendurecido - 12'/100°C - Curado 180'/100°C

25.	Kg/cm	:	23°C	-	8,5
			121°C	-	4,93

PROPIEDADES DE LA BANDA DE RODADURA DE LA CUBIERTA:

	Resistencia DOT	-	840 Km, talón roto, TSOB en hombro
	Alta velocidad DOT	-	0,2 h/144 Km/h; TS; TCO

# 415689

- 24 -



Parada por Pánico: - No ensayado

Velocidad inicial, Km/h

Distancia de parada, m.

Pérdida por abrasión, mm.

5. Ensayos de desgaste - 92,7 Km/0,0254 mm, severidad moderada.

Tamaño de la cubierta E 78-14.

### CICLO DE CURADO DE LA BANDA DE RODADURA PARA EL EJEMPLO 1:

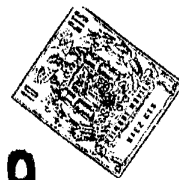
10. La banda de rodadura se aplicó al molde con un modelo a 74°C; este modelo es similar, pero mas largo, al descrito en la patente de Benezé 3.555.141. La banda de rodadura fué pre-endurecida durante 20 minutos a 107°C, tras lo cual se eliminó el calor durante 45 minutos mientras se realizaron varias operaciones de montaje en el molde experimental.

15. Se volvió a aplicar el calor durante 5 minutos a 107°C, tras lo cual se coló el cuerpo. La banda de rodadura y el cuerpo fueron entonces curados durante 2 horas a 121°C. No se realizó post-curado.

### EJEMPLO 2

20.	<u>RECETA:</u>	100	partes	ARCO CS-15
		50	"	ISAF
		15	"	ZnO
		15	"	Shell Dutrex 916
		1	"	Ethyl 702
25.		0,05	"	Dilaurato de dibutilestano
		2	"	Acido esteárico
		2	"	Azufre
		1	"	Altax
		9,86	"	Hylene-T
30.		NCO/OH		1,80

- 25  
415689



PROPIEDADES FISICAS:

Propiedades tensión-deformación - Curado 180'/100°C.

	Módulo al 300 %, Kg/cm <sup>2</sup>	-	103,25
	Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup>	-	113,75
5.	Alargamiento a la rotura, %	-	310
	Resistencia a la tracción a 100°C	-	43,75

Desgarro en media luna a 100°C - Curado 180'/100°C.

	Kg/cm	-	19,55
--	-------	---	-------

Rebote - Curado 180'/100°C.

10.	% a 23°C	-	40
	% a 100°C	-	45

Dureza Shore "A" - Curado 180'/100°C - 73

Ensayo del Flexómetro de Firestone - Curado 180'/100°C.

	Temperatura de rodaje, °C	-	129,7
15.	Tiempo de reventado, min.	-	32

Resistencia al patinazo en húmedo (Stanley - Londres) - Curado 180'/100°C

			Control Firestone	
	C.F.	-	40	41
	Indice	-	97	100

20. Compresión - 22 Hrs./70°C - Curado 180'/100°C.

	%	-	34
--	---	---	----

Adhesión al injerto del cuerpo de cubierta colado - Preendurecido- 10'/100°C. Curado 180'/100°C.

	Kg/cm:	23°C	-	8,5
25.		121°C	-	3,06

PROPIEDADES DE LA BANDA DE RODADURA DE LA CUBIERTA:

	Resistencia DOT	-	1845 Km. TSOB
	Alta velocidad DOT	-	> 1,2 hr./153 Km/h (pasa DOT)

Parada por pánico:

30.	Velocidad inicial, Km/h	-	54
	Distancia de parada, m	-	26,1



Pérdida por abrasión, mm - 2,03

Ensayo de desgaste - No ensayado

Tamaño de cubierta E 78-14

CICLO DE CURADO DE LA BANDA DE RODADURA PARA EL EJEMPLO 2:

5. El ciclo de curado fué similar al del Ejemplo 1 excepto que se empleó un periodo de montaje de 105 minutos; la banda de rodadura fué precalentada durante 8 minutos a 107°C antes de la colada del cuerpo; se calentó adicionalmente durante 20 minutos a 107°C antes del curado principal y la
10. cubierta fué post-curada durante 30 minutos a 138°C.

EJEMPLOS 1 y 2

15. Los ejemplos 1 y 2 muestran que el azufre se puede usar como agente de curado auxiliar con isocianatos. En contraste a las recetas análogas sin azufre, las relaciones NCO/OH deben ser superiores cuando se utilizan sistemas de curado con azufre. Posiblemente parte del isocianato reacciona con algunos ingredientes de los sistemas de curado con azufre.

20. El ejemplo 1 fué ensayado con respecto al desgaste en un coche en el transcurso de una severidad moderada, con una pérdida por abrasión de 92,7 Km/0,0254 mm de banda de rodadura desgastada. Esto se compara con el control de Firestone de 115,2 - 138,6 Km/0,0254 mm, bajo condiciones idénticas. La resistencia DOT y los ensayos de alta velocidad mostraron
25. fallos debido a separaciones de la banda de rodadura. Se ha encontrado por lo tanto que la disminución del intervalo de tiempo entre el mezclado del isocianato en la mezcla madre del injerto de la banda de rodadura y la colada real del cuerpo a la banda de rodadura, elimina los fallos por separación
30. de la banda de rodadura. Alternativamente, la reducción o



eliminación del dilaurato de dibutilestano (u otro catalizador) o el incremento del nivel de aceite extendedor, alivia también el problema de la separación de la banda de rodadura.

5. El ejemplo 2 muestra los resultados de los ensayos de tracción en carretera seca ("ensayo de detención por pánico"). Los resultados son comparables con los obtenidos con las bandas de rodadura de cubiertas de tipo comercial.

EJEMPLOS 3 a 6

10. RECETA:

100	partes	ARCO R-45M
20	"	ISAF
0,3	"	DABCO
1	"	Santocure 26
7,70	"	Hylene-T
NCO/OH		1,10

15. PROPIEDADES FISICAS:

Ejemplo No.	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Azufre, phr	0,5	1,0	1,0	1,5
Ethyl 702, phr	0,0	0,0	1,0	0,0
<u>Propiedades tensión-deformación - Curado 40'/149°C</u>				
Módulo al 100 %, Kg/cm <sup>2</sup>	2,8	1,4	1,7	8,4
Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup>	38,5	27,3	29,7	35,0
Alargamiento a la rotura, %	310	340	390	220

25. Los ejemplos 3 a 6 ilustran el curado de polibutadieno en una receta con solo 20 phr de negro de humo y varios niveles de azufre. Las resistencias a la tracción no son elevadas y esto se puede deber al empleo de DABCO. El curado con isocianato catalizado con DABCO tiende a invertirse a 121°C y temperaturas superiores. Otra posible razón de las bajas resistencias a la tracción podría ser la pequeña relación

30. NCO/OH empleada en estos ejemplos.

415689

- 28 -

EJEMPLOS 7 a 10

<u>RECETA:</u>	100	partes	ARCO R-15M
	20	"	ISAF
	0,15	"	Dilaurato de dibutilestaño
	10	"	Estearato de zinc
	1	"	Santocure 26
	8,18	"	Hylene-T
	NCO/OH		1,07

PROPIEDADES FISICAS

Ejemplo No.	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Azufre, phr	0,5	1,0	1,5	1,5
Ethyl 702, phr	0,0	0,0	0,0	1,0
<u>Propiedades tensión-deformación - Curado 30'/149°C</u>				
Módulo al 100 %, Kg/cm <sup>2</sup>	18,2	18,9	16,8	15,4
Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup>	51,8	51,8	49,0	45,5
Alargamiento a la rotura, %	180	190	180	160
<u>Rebote - Curado 40'/149°C.</u>				
% a 23°C	61	60	62	58
% a 100°C	72	71	70	66
<u>Dureza Shore A - Curado 40'/149°C.</u>				
	60	59	60	56
<u>Compresión - 22 hrs. a 70°C - Curado 40'/149°C.</u>				
%	48	47	38	42

Los ejemplos 7 a 10 pueden compararse con los ejemplos 3 a 6. En los ejemplos 7 a 10 no se empleó DABCO y las resistencias a la tracción eran superiores.

EJEMPLOS 11 a 13

<u>RECETA:</u>	100	partes	ARCO CS-15
	50	"	ISAF

EJEMPLOS 11 a 13 (Continuación)

1	parte	Ethyl 702
0,05	"	Dilaurato de dibutilestaño
1	"	Altax
6,75	"	Hylene-T
	NCO/OH	1,25

PROPIEDADES FISICAS:

Ejemplo No.	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
ZnO, phr	0	0	2,5
Acido esteárico, phr	0	0	2,0
Azufre, phr	1,0	2,0	2,0
<u>Propiedades tensión-deformación - Curado 50'/149°C</u>			
Módulo al 100 %, Kg/cm <sup>2</sup>	36,7	37,8	47,25
Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup>	133,0	162,7	164,5
Alargamiento a la rotura, %	260	270	250
Resistencia a la tracción a 100°C, Kg/cm <sup>2</sup>	53,2	63,0	66,5
<u>Rebcte - Curado 70'/149°C:</u>			
% a 23°C	36	36	43
% a 100°C	38	40	48
<u>Dureza Shore A - Curado 70'/149°C</u>			
	61	65	67
<u>Compresión - 22 hrs. Curado a 70°C - Curado 70'/149°C:</u>			
	61	53	26

EJEMPLOS 11, 12 y 13:

Onsérvese que las propiedades del vulcanizado son mejores para el ejemplo 13, en donde los pigmentos usuales (es decir, ZnO, ácido esteárico) están incluidos con el acelerador y azufre. Esto indica que las retículas de azufre se forman del modo esperado, es decir, similar al modo en el

# 415680

- 30 -



cual se forman en el caucho convencional.

### EJEMPLO 14

<u>RECETA:</u>	100	partes	ARCO CS-15
	50	"	ISAF
	15	"	Shell Dutrex 916
	1	"	Ethyl 702
	0,05	"	Dilaurato de dibutilestaño
	5	"	Estearato de zinc
	2	"	Azufre
	1	"	Caytur-4
	7,28	"	Hylene-T
	NCO/OH		1,35

### PROPIEDADES FISICAS:

#### Propiedades tensión-deformación - Curado 30'/149°C

Módulo al 300 %, Kg/cm<sup>2</sup> - 68,25

Resistencia a la tracción, Kg/cm<sup>2</sup> - 112,0

Alargamiento a la rotura, % - 460

#### Rebote - Curado 30'/149°C.

% a 23°C - 30

% a 100°C - 35

#### Dureza Shore A - Curado 30'/149°C.

- 60

#### Compresión - 22 hrs./70°C - Curado 30'/149°C.

% - 65

Este ejemplo muestra el empleo de Caytur-4 como acelerador del azufre. El Caytur-4 se emplea con frecuencia en uretanos molturables curables con azufre.

### EJEMPLOS 15 a 18

<u>RECETA:</u>	100	partes	ARCO CS-15
	50	"	ISAF

EJEMPLOS 15 a 18 (Continuación)

15	partes	Shell Dutrex 916
1	"	Ethyl 702
0,05	"	Dilaurato de dibutilestafio
2,5	"	ZnO
2	"	Acido esteárico
6,48	"	Hylene-T
NCO/OH		1,20

PROPIEDADES FISICAS:

Ejemplo No.	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
Methyl Tuads, phr	3,0	1,5	1,0	0,5
Sulfasan R	0	0	1,0	0,8
Propiedades tensión-deformación - Curado 2 hr/107°C mas 25'/138°C				
Módulo al 300 %, Kg/cm <sup>2</sup>	56,0	49,0	40,2	15,7
Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup>	87,5	99,7	68,2	36,75
Alargamiento a la rotura, %	430	510	450	520
Tracción en estado envejecido, Kg/cm <sup>2</sup> (4 días/100°C)	138,2	140,0	143,5	120,7
Tracción a 100°C, Kg/cm <sup>2</sup>	38,5	40,2	28,0	15,7
Rebote - Curado 2 hrs./107°C. mas 30'/138°C.				
% a 23°C	26	27	23	22
% a 100°C	27	24	22	10
Dureza Shore A - Curado 2 hrs./107°C. mas 30'/138°C.				
	58	58	48	47
Compresión - 22 hrs./70°C - Curado 2 hrs./107°C mas 30'/138°C				
%	41	55	50	72

Los ejemplos 15 a 18 muestran que puede usarse un sistema de curado auxiliar con azufre no elemental. Los vulcani-



zados globales son mejores para el ejemplo 15, en donde se emplea el nivel mas alto de Methyl Tuads.

EJEMPLO 19

	<u>RECETA:</u>	75	partes	ARCO CS-15
5.		25	"	Lithene QH
		50	"	ISAF
		15	"	Shell Dutrex 916
		1	"	Ethyl 702
		0,04	"	Dilaurato de dibutilestafio
10.		10	"	ZnO
		2	"	Acido esteárico
		2	"	Azufre
		1	"	Altax
		7,38	"	Hylene-T
15.		NCC/OH		1,8

PROPIEDADES FISICAS:

	<u>Propiedades tensión-deformación - Curado 45'/138°C.</u>	
	Módulo al 100 %, Kg/cm <sup>2</sup>	- 31,5
	Resistencia a la tracción, Kg/cm <sup>2</sup>	- 98,0
20.	Alargamiento a la rotura, %	- 250
	<u>Rebote - Curado 60'/138°C.</u>	
	% a 23°C	- 31
	% a 100°C	- 41
	<u>Dureza Shore A - Curado 60'/138°C.</u>	
		- 64
25.	<u>Compresión - 22 hrs./70°C - Curado 60'/138°C.</u>	
	%	- 53

El ejemplo 19, muestra una mezcla de dos polímeros líquidos, uno de ellos un copolímero de butadieno-estireno hidroxil-terminado y el otro un polibutadieno que no tiene grupos que reaccionen con isocianatos. En este caso, son ne-



cesarias las reticulas extras del curado con azufre.

EJEMPLO 20

5.	<u>RECETA:</u>	75	partes	ARCO CS-15
		25	"	Firestone HD-45
		50	"	ISAF
		15	"	Shell Dutrex 916
		1	"	Ethyl 702
		0,04	"	Dilaurato de dibutilestaño
		10	"	ZnO
10.		2	"	Acido esteárico
		1	"	Azúfre
		1	"	Altax
		10,27	"	Hylene-T
		NCO/OH		2,50

15. PROPIEDADES FISICAS:

Propiedades tensión-deformación - Curado 45'/138°C.

Módulo al 100 %, Kg/cm<sup>2</sup> - 38,5

Resistencia a la tracción, Kg/cm<sup>2</sup> - 91,0

Alargamiento a la rotura, % - 240

20. Tracción en estado envejecido, Kg/cm<sup>2</sup> (4 días/100°C) - 154,0

Rebote - Curado 45'/138°C.

% a 23°C - 40

% a 100°C - 46

25. Dureza Shore A - Curado 45'/138°C - 75

Compresión - 22 hrs./70°C - Curado 45'/138°C

% - 38

30. El ejemplo 20 muestra una mezcla de ARCO CS-15 y polibutadieno sólido normal. Los datos de tracción en estado envejecido sugieren que este injerto estaba subcurado.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

- 5.ceptibles 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 Ser. 260.927, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales
- 10. 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 BASE DEL CURADO CON AZUFRE DEL PRODUCTO DE REACCION DE UN POLIMERO POLIHIDROXI Y UN
- 15. DIISOCIANATO; caracterizándose por lo siguiente:
  - 1.- Procedimiento de obtención de composiciones para ruedas de vehículos a base del curado con azufre del producto de reacción de un polímero polihidroxi y un diisocianato, caracterizado porque comprende hacer reaccionar con azufre,
  - 20. (a) un polímero polihidroxi elastomérico de la clase consistente en (1) homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados que contienen de 4 a 6 átomos de carbono y (2) copolímeros de dicho dieno y un monómero vinílico aromático o un monómero de vinilnitrilo, y (b) un poliisocianato.
  - 25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímero se hace reaccionar polibutadieno.
  - 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímero se hace reaccionar un copolímero de butadieno-estireno.

MLG



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianato se hace reaccionar toluenodiisocianato.

5. 5.- Procedimiento de obtención de composiciones para ruedas de vehículos a base del curado con azufre del producto de reacción de un polímero polihidroxi y un diisocianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 35 hojas escritas a máquina por una sola cara. 29 AGO. 1975

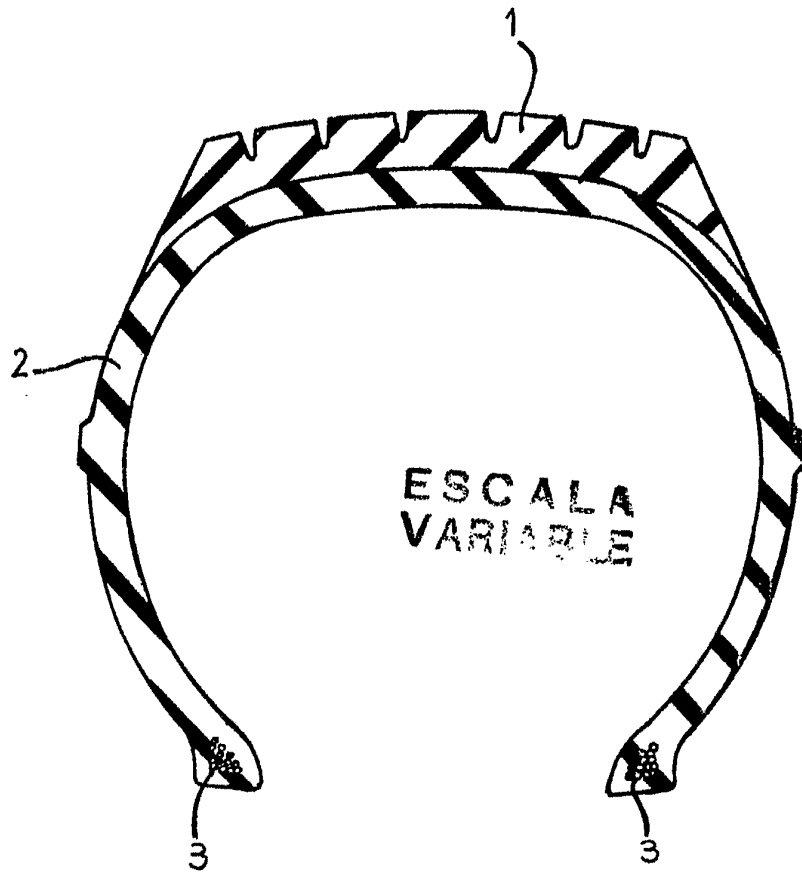
Madrid,

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
p. p. Firmador: L. Geste Fernández

*MCE*

415689



7 C. REG. 1974

Madrid

J. GÓMEZ ACEDO Y CAJAL  
p. p. Firmador L. Gasta Fernández