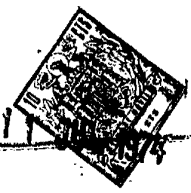


Int. Cl.: B 60 c



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: O.Z. 30 000.

428181

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de neumáticos de seguridad, sin cámara de aire, para automóviles.

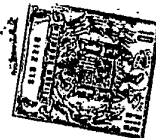
=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de neumáticos de seguridad para automóviles sin cámara, llenados con un material expandido.

5 Los neumáticos conocidos para automóviles



consisten en una cubierta exterior que se ajusta a la capacidad de carga y elasticidad deseada introduciendo aire bajo presión o con la ayuda de una cámara de caucho llena con aire. Si hay un defecto en la cubierta exterior de un neumático sin cámara o en la cámara de caucho, el neumático pierde su estabilidad dimensional, ya que la presión interior en el neumático disminuye rápidamente. También se conocen neumáticos para automóviles llenados con poliuretano expandido. La presión del neumático se ajusta en este caso mediante la cantidad y composición del material expandido (véase Rubber Age 102 (1970), Nº 6, páginas 47 a 53). Debido a que el material se expande una vez estando en el neumático, su producción resulta muy complicada. Además, no se logra una distribución uniforme del material expandido en el neumático.

El cometido de la invención consiste en presentar un neumático de seguridad para automóviles de la clase antes definida, capaz de resistir elevados esfuerzos de impacto periódicos y que puede obtenerse en forma simple.

El cometido objeto de la invención se soluciona empleando como material expandido partículas de células cerradas a partir de un polimerizado olefínico parcialmente cristalino de olefinas con 2 a 6 átomos de carbono.

Las partículas expandidas, de células cerradas consisten en un polimerizado olefínico que posee una cristalinidad de rayos X de más del 20 % en peso a una temperatura de 25°C. Son adecuados, por ejemplo, los homopolimerizados de etileno, propileno, buteno-1 y 4-metilpenteno-1. Se conocen procedimientos para la obtención de estos polimerizados. Preferentemente se emplea para la obtención de las partículas de células cerradas, expandidas, polimerizados de etileno que se

42-2181



obtienen según los procedimientos de polimerización a alta presión conocidos a partir de etileno, por ejemplo, polietileno de una densidad de 0,918 a 0,935 g/cm³ y copolimerizados del etileno con otros compuestos etilénicamente insaturados. Los copolimerizados de etileno contienen, como mínimo, un 50 % en peso de etileno incorporado por polimerización. Comonomeros adecuados son, por ejemplo, los ésteres de ácido acrílico y metacrílico, cuyo componente estérico se deriva de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados con 2 a 12 átomos de carbono, tales como el vinilacetato y vinilpropionato, el ácido fumárico, itacónico, maléico y sus ésteres, el monóxido de carbono, el ácido acrílico y metacrílico. Los copolímeros etilénicos también pueden contener dos o varios compuestos etilénicamente insaturados, por ejemplo, copolimerizados de etileno, vinilacetato y etilacetato. Además, entran en consideración los copolimerizados de etileno y propileno, etileno y buteno-1, y etileno y 4-metilpenteno-1. Estos polimerizados se obtienen según los procedimientos de polimerización a baja presión conocidos (polimerización con la ayuda de catalizadores Ziegler o Phillips). El índice de fusión de los polimerizados olefínicos se encuentra entre 0,1 y 200 g/10 min. (190°C/216 kg, determinado según el método ASTM D 1238-65 T). Para obtener las partículas de polímero olefínico expandidas también se puede partir de una mezcla de varios polimerizados olefínicos, por ejemplo, una mezcla a partir de polietileno obtenido a baja presión de la densidad de 0,940 a 0,965 g/cm³ y polietileno polimerizado a alta presión de la densidad de 0,918 a 0,930 g/cm³, en una proporción de 1 : 1, o una mezcla de polietileno polimerizado a



alta presión y un copolimerizado de etileno y vinilacetato.

La obtención de partículas expandidas, de células cerradas a partir de los polimerizados olefínicos mencionados es conocida. Así puede mezclarse un polimerizado olefínico

5 o una mezcla de varios polimerizados olefínicos en una extrusionadora con un agente expansivo, volátil, tal como buteno, penteno, 1,2-diclorotetrafluoretano, 2,2-dimetilbutano, etc. a temperaturas por encima del punto de transición vítrea del polimerizado olefínico, enfriar la mezcla a una temperatura

10 que se encuentra cerca del punto de transición vítrea del polimerizado olefínico, y comprimir la mezcla expandible a través de una tobera perforada. Con esto se expande el producto extrusionado y se desmenuza inmediatamente. Se obtienen partículas completamente expandidas de un polimerizado olefínico.

15 Dependiendo del agente expansivo empleado, difunde el agente expansivo restante que todavía se encuentra en las células del material expandido más rápidamente a través de las células que el aire penetra en las células, con lo que se desarrolla una depresión en las células de las partículas de polimerizado olefínico expandidas, de manera que las partículas expandidas se contraen. Almacenando las partículas contraídas al aire durante un periodo más largo, adoptan nuevamente el volumen inicial de las partículas completamente expandidas.

20 Para acelerar este proceso, también pueden almacenarse las partículas de polimerizado olefínico contraídas, expandidas a una temperatura de alrededor de 20°C por debajo del punto de transición vítrea del polimerizado olefínico y bajo presiones más elevadas, por ejemplo, hasta 10 atmósferas, al aire o gases inertes. Se obtienen, entonces, partículas de células

25 cerradas, completamente expandidas de un polimerizado

30

423781

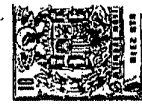
- 5 -



olefínico con un diámetro de 3 a 40, preferentemente 5 a 20 mm. El peso específico aparente de las partículas asciende a 10 a 100, preferentemente 12 a 50 g/l. Además de los materiales expandidos de células completamente cerradas, también son adecuados aquellos que tienen un 30 % de células abiertas.

En una forma de ejecución preferida de la invención se emplean partículas de polimerizado olefínico contraídas que se obtienen o directamente en la producción de las partículas expandidas o se calientan las partículas expandidas y se enfrían rápidamente. Además, es posible almacenar partículas de polimerizado olefínico, completamente expandidas, de células cerradas al vacío y exponerlas, a continuación, a presión atmosférica. Así, también se contraen las partículas. Pero también se pueden tratar las partículas completamente expandidas con dióxido de carbono o amoníaco, de manera que estos gases penetran en las células de las partículas, y almacenar las partículas, a continuación, al aire. Las partículas se contraen porque el dióxido de carbono y el amoníaco pueden escapar más rápidamente de las células de las partículas que el aire puede penetrar en las células. Por partículas contraídas se entiende en lo sucesivo partículas expandidas, cuyo volumen es menor que el de las partículas completamente expandidas y en las cuales el gas encerrado en las células no se encuentra en equilibrio con la atmósfera ambiente de las partículas. Su volumen asciende, por regla general, a un 25 a 75 %, preferentemente 30 a 50 % del volumen de las partículas completamente expandidas.

En otra forma de ejecución preferida de la invención se emplean partículas de células cerradas, expandidas conteniendo proporciones reticuladas. Tales partículas se obtienen,



5 por ejemplo, sometiendo las partículas de polimerizado olefí-
nico completamente expandidas o contraídas a la irradiación
de rayos de mucha energía con una dosis de entre 40 a 60 Mrad.
Preferentemente se irradian las partículas de polimerizado
olefínico expandidas con rayos de electrones, pero también
con rayos X o de cobalto. Después de la irradiación contie-
nen las partículas expandidas un 20 a 88, preferentemente 30
a 70 % en peso de proporciones reticuladas. Para la reticu-
lación se prestan sobre todo polietileno de una densidad de
10 0,918 a 0,935 g/cm³, copolimerizados de etileno, y polipropi-
leno.

También es posible emplear partículas reticuladas, en
forma de espuma que se obtienen calentando una mezcla de un
polimerizado olefínico, un agente expansivo capaz de separar
15 gases y un peróxido, y desmenuzando el material expandido.
Para expandir tales mezclas, se calientan a temperaturas por
encima del punto de descomposición del peróxido y del agente
expansivo capaz de separar gases. Se conocen procedimientos
para la obtención de estos materiales expandidos. Partículas
20 de polimerizado olefínico de células cerradas, expandidas,
apropiadas para los efectos de la invención pueden tener una
forma redonda, cilíndrica, de conformado extruido o cúbica.

Las partículas de polimerizado olefínico expandidas,
de células cerradas pueden contener los aditivos usuales que
25 se incorporan en polimerizados olefínicos, tales como esta-
bilizadores, agentes ignífugos, colorantes, agentes deslizan-
tes, cuerpos de relleno u otros polimerizados, tales como po-
liisobutileno, polibutadieno-1,3 ó poliisopreno.

Los neumáticos de seguridad para automóviles, sin cá-
30 mara, conforme a la invención se obtienen introduciendo las

42-3101



partículas de células cerradas, expandidas de un polimerizado olefínico, arriba descritas, por ejemplo, a través de una apertura en la llanta que puede cerrarse herméticamente, en el espacio entre la llanta y la cubierta del neumático, introduciendo, luego, un gas bajo presión. El gas puede introducirse por la apertura que puede cerrarse herméticamente o por una válvula separada. Como gases son adecuados todos los gases inertes frente a las poliolefinas empleadas, por ejemplo, aire, nitrógeno o dióxido de carbono. La presión de gas en el neumático asciende, generalmente, a 0,1 a 5, preferentemente 0,5 a 0,25 atmósferas de sobrepresión. Si se llena un neumático para automóviles con partículas completamente expandidas de un polimerizado olefínico y se introduce, a continuación, un gas inerte bajo presión, disminuye por un momento el volumen de las partículas expandidas, de células cerradas. Pero, las partículas se expanden después otra vez hasta alcanzar su volumen inicial. Esto sucede cuando la presión del gas en el neumático es igual a la presión en las células individuales de las partículas de polimerizado olefínico de células cerradas. Como ya se ha mencionado, resulta especialmente ventajoso emplear, partículas de polimerizado olefínico contraídas, expandidas, o también perfiles con así llamados canales de introducción de gas, ya que con esto se alcanza llenar el neumático en forma especialmente iniforme. Debido a que el volumen de las partículas contraídas asciende, por regla general, a tan sólo un 25 a 75 % del volumen de las partículas completamente expandidas, se expanden las partículas bajo la presión del gas inerte introducido, de manera que llenan la cavidad casi completamente. La presión de aire en el neumático prácticamente no cambia.



Partículas de polimerizado olefínico expandidas, de células cerradas y reticuladas se emplean cuando se exige que el material tenga una resistencia térmica bajo carga más elevada.

5 En caso de que el neumático sufra un desperfecto, disminuye la presión de gas en el lugar del defecto en el neumático entre las partículas expandidas, a presión atmosférica, pero el neumático mantiene su estabilidad dimensional. Puesto que la presión en las células de las partículas expandidas
10 es mayor que en el lugar del defecto del neumático, las partículas completamente espumadas se expanden ulteriormente, de manera que la rigidez del neumático y la presión total en el neumático no disminuyen notablemente. La presión en las células individuales de las partículas expandidas se reduce,
15 ahora, gradualmente por procesos de difusión a través de la pared celular, de manera que no hay el peligro de que cambien repentinamente las propiedades de camino del neumático. Si no existen o prácticamente no existen canales interparticulares, lo que se logra sobre todo si se emplea partículas contraídas,
20 no hay que contar, durante algún tiempo, con una reducción de presión en el interior del neumático, si hay un defecto en la banda de rodaje del neumático, porque las partículas se expanden tapando el defecto en la banda de rodaje.

25 Para mejorar el desprendimiento de calor en el neumático, se cubren las partículas de polimerizado olefínico expandidas con un polvo metálico, por ejemplo, con polvo de cobre o aluminio, o se colocan cintas metálicas, flexibles entre las partículas expandidas. Las partículas expandidas también pueden recubrirse con grafito, talco, aceite de parafina
30 o de ricino. De esta forma se reduce el desarrollo de calor



en el neumático durante la marcha, o bien se favorece el desprendimiento del calor.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención en más de talle.

5 Ejemplo 1

Un neumático para automóviles se llena con partículas contraídas, casi esféricas de polietileno, que tiene una densidad de $0,918 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fusión de $1,5 \text{ g/10 min.}$ y a continuación, se introduce aire bajo una presión de $1,4 \text{ atmósferas}$ de sobrepresión. El diámetro de las partículas de polietileno expandidas, de células cerradas asciende a $4 \text{ a } 5 \text{ mm}$, el peso específico aparente a 30 g/l . Las partículas contraídas se obtuvieron almacenando partículas completamente expandidas teniendo un peso en volumen de 12 g/l y un diámetro medio de $6 \text{ a } 8 \text{ mm}$, durante 40 minutos bajo una presión de 550 Torr . Al cabo de 48 horas se simula un desperfecto en el neumático, descomprimiendo el aire introducido bajo presión. El neumático todavía poseía una muy buena estabilidad dimensional, así como propiedades de camino igual de favorables.

20 Ejemplo 2

Un neumático para camiones se llena con partículas contraídas de conformados de polietileno reticulados, que tienen un diámetro de 10 mm , una longitud de 54 mm y un peso específico aparente de 14 g/l y, a continuación, se introduce aire bajo una presión de $1,9 \text{ atmósferas}$ de sobrepresión. El polietileno tiene una densidad de $0,918 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fusión de $3,8 \text{ g/10 min}$ y contiene un 45% en peso de proporciones reticuladas. El volumen de los conformados de polietileno contraídos ascendió a un 60% de los conformados no contraídos. Al cabo de 3 días se simula un desperfecto en el neumá-



5 tico, descomprimiendo el aire introducido bajo presión. Aún después de sufrir el desperfecto simulado el neumático mostró las propiedades deseadas en cuanto a estabilidad dimensional y resistencia. En lugar de las partículas de polietileno reticuladas también pueden introducirse partículas expandidas de polibuteno-1, que tienen un peso específico aparente de 16 g/l.

De esta forma se logra una muy buena estabilidad térmica del neumático.

10 Ejemplo 3

Según el ejemplo 1 se llenan partículas espumadas, contraídas de polietileno sindiotáctico, que tiene una densidad de 0,915 g/cm³ en un neumático para automóviles. El diámetro de las partículas expandidas, no contraídas, de células cerradas de polipropileno asciende a 6 a 7 mm, el peso específico aparente a 35 g/l. Estas partículas se almacenan al vacío durante 60 minutos bajo una presión de 650 Torr para alcanzar la contracción. El neumático obtenido posee una buena resistencia térmica.

20 Ejemplo 4

Un neumático para automóviles se llena con partículas de material espumado, reticuladas bajo irradiación (un 35 % en proporciones insolubles) de un polietileno que contiene un 4,5 % en peso de vinilacetato incorporado por copolimerización, una densidad de 0,924 g/cm³ y un índice de fusión de 3,7 g/10 min. Las partículas expandidas, que tienen un diámetro medio de 12 mm y un peso específico aparente de 13 g/l, se introducen mediante una pistola de inyección que trabaja con aire de presión en una apertura en la llanta del neumático.

30

428181

- 11 -



Ya después de 20 horas se simula un desperfecto en el neumático, descomprimiendo el aire introducido bajo presión. El neumático muestra buenas propiedades de camino aún en este estado.

5

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 Alemania, con fecha 12 de julio de 1.973, bajo el número P 23 35 481.6, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NEUMATICOS DE SEGURIDAD, SIN CAMARA DE AIRE, PARA AUTOMOVILES; caracterizándose por lo siguiente.

10

15

20

25

1º.- Procedimiento para la obtención de neumáticos de seguridad, sin cámara de aire, para automóviles, caracterizado porque se introducen partículas de células cerradas, expandidas a partir de un polimerizado olefínico parcialmente cristalino de olefinas con 2 a 6 átomos de carbono en el espacio entre la llanta y la cubierta del neumático introduciendo, a continuación, un gas bajo presión.

30

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material expandido se emplean partículas de células cerradas, expandidas a partir de un polimerizado olefínico en parte cristalino de olefinas con 2 a 6 átomos de





carbono.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplean partículas de células cerradas, expandidas, que se han contraído.

5 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque las partículas de células cerradas, expandidas contienen proporciones reticuladas.

10 5ª.- Procedimiento para la obtención de neumáticos de seguridad, sin cámara de aire, para automóviles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 11 JUL 1974

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

L. GONZALEZ ACEDO Y MODET

p. p. Firmado: L. Goeta Fernández