



19 ES	21	NUMERO	10 A2
	21	435.316	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		5 de Marzo 1975	

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
Ref. Cl: B60C 21/08		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	B60C 19/00	Nº 426.686
54 TITULO DE LA INVENCIÓN		
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº -- 426.686, concedida el 27 de Octubre de 1.976, por: "Un método para producir una banda estratificada de cierre hermético de pinchazos, útil para cubiertas de neumáticos".		
71 SOLICITANTE (S)		
THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY		(GT-739-F)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Akron, Ohio 44329, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Roy J. Emerson		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

30



FUNDAMENTO DE LA INVENCION

5 El uso de las bandas de cierre hermético de pin-
chazos, estratificadas, en cubiertas de neumáticos es anti-
guo en la técnica. Estas bandas comprenden en general una
pluralidad de capas de composición de cierre hermético super-
puestas, constituidas por una composición de cierre hermé-
tico de caucho sintético, pegajosa, blanda y capas o lámi-
nas de separación y recubrimiento constituidas por un com-
10 puesto de caucho vulcanizado. Tales bandas se fijan en el
interior de una cubierta de neumático generalmente sobre-
la zona de contacto con el camino. Las bandas de cierre
hermético son útiles para detener las fugas de aire debi-
das a la penetración de la cubierta por instrumentos tales
15 como clavos u otros objetos afilados, sin parar el vehícu-
lo.

Al penetrar un clavo a través de la banda de cie-
rre hermético de pinchazos, el caucho sintético pegajoso,
blando, en la capa de composición de cierre hermético capsu-
20 la el clavo y evita la fuga de aire a través del orificio
del clavo. El cierre hermético tiene lugar cuando sucede
la penetración y continúa o bien mientras el objeto pene-
trante se incrusta en la cubierta o al retirar el objeto,
en cuyo momento la composición de cierre hermético de cau-
25 cho sintético, pegajosa, blanda, entra en el orificio y le



30 ABR. 1975

cierra hermética y eficazmente impidiendo que escape el
aire.

Una banda de cierre hermético de pinchazos para
cubiertas de neumáticos debe cumplir una diversidad de re-
quisitos adicionales con objeto de que sea práctica. Debe
5 soportar la vulcanización repetida durante el recauchuta-
do de la cubierta. La composición de cierre hermético de
caucho sintético, pegajosa, blanda, no debe fluir cuando
el neumático permanece estacionario o incluso llegará a de-
10 sequilibrarse y provocará vibración en el vehículo. No debe
perder su capacidad de cierre hermético durante la vida del
neumático. No debe perder su capacidad de obturación duran-
te la vida del neumático. Además puede someterse a un se-
gundo ciclo de vulcanización técnica durante el recauchuta-
15 do del neumático. Una banda de cierre hermético de pincha-
zos típica se ilustra y describe completamente en la Paten-
te de EE.UU. 3.048.509. Otras referencias de interés inclu-
yen las Patentes de EE.UU. Nos. 2.039.401; 2.566.384; 2.657.729;
2.664.936; 2.739.639; 2.752.979; 2.756.801; 2.765.013;
20 2.802.505; 2.811.190; 2.902.220; 2.935.109; 3.042.098; y
3.090.416.

Las bandas de cierre hermético de pinchazos, estra-
tificadas, de la técnica anterior, adolecen predominantemen-
te de pérdida de capacidad de cierre hermético con el enve-
25 jecimiento. Un trabajo intenso de investigación ha puesto de



30 APR 1973

manifiesto que esta pérdida de capacidad de cierre hermético proviene del aumento de viscosidad y endurecimiento del caucho existente en la composición de cierre hermético. Este endurecimiento proviene de pérdida o emigración de sustancias plastificantes desde la composición de cierre hermético a las capas de separación y recubrimiento y a la masa de la cubierta, y de la reticulación progresiva del polímero de cierre hermético de caucho sintético. La emigración del plastificante tiene lugar cuando se coloca un compuesto de caucho plastificado en contacto con otro compuesto que carece de plastificante o tiene una concentración de plastificante inferior, y es capaz de hincharse por el plastificante de la composición que se pone en contacto. La reticulación progresiva tiene lugar por la emigración inversa de agentes de vulcanización en el cuerpo de la cubierta y las capas de separación y recubrimiento a la composición de cierre hermético, y por oxidación. Ambos procesos son acelerados por el calor generado por el uso del neumático a velocidad elevada y/o por ciclos repetidos de vulcanización a alta temperatura necesarios para las operaciones de recauchutado.

La técnica anterior ha intentado resolver estos problemas incorporando retardantes de vulcanización y antioxidantes en la composición de cierre hermético. Otros intentos llevan consigo el uso de cauchos ligeramente insatura-



30 ABR. 1975

dos o totalmente saturados en la composición de cierre hermético. Ninguno de estos intentos ha mostrado resolver el problema del endurecimiento, sin embargo, para las bandas actuales de cierre hermético de pinchazos en cubiertas de neumáticos, que sufren una pérdida grave de capacidad de cierre hermético con el envejecimiento.

SUMARIO DE LA INVENCION

10 En una banda de cierre hermético de pinchazos, estratificada, para cubiertas de neumáticos, que comprende una o más capas de cierre hermético superpuestas que están constituidas por una composición de cierre hermético de caucho sintético sin vulcanizar, pegajosa, blanda, y

15 capas de separación y recubrimiento constituidas por un compuesto de caucho vulcanizado, esta invención consiste en la mejora que comprende emplear en las capas de cierre hermético y en las capas de separación y recubrimiento, diferentes tipos de cauchos que tienen características de

20 solubilidad suficientemente diferentes que permiten que el caucho usado en la composición de cierre hermético sea ablandado con un plastificante que no hincha sustancialmente los cauchos usados en las láminas de separación y recubrimiento.

25 En esta invención se emplean diferentes tipos de



30 ABR. 1975

caucho en las capas de cierre hermético y en las capas de
separación y recubrimiento. Estos diferentes tipos de cau-
cho tienen características de solubilidad suficientemente
diferentes que permiten que el caucho usado en la composi-
5 ción de cierre hermético sea ablandado con un plastifican-
te que es esencialmente incompatible e inmiscible con los
cauchos usados en las capas de separación y recubrimiento.
En particular, esta invención emplea en una manifestación,
cauchos de monómero diénico de etileno-propileno, conocidos
10 mediante su designación de ASTM como cauchos EPDM, en la
composición de cierre hermético, en combinación con cauchos
de medio a alto contenido de nitrilo, en las láminas de
separación y recubrimiento. El caucho EPDM es casi total-
mente saturado y por consiguiente resistente a cualquier
15 efecto curativo de los agentes de vulcanización comunmente
usados para los elastómeros altamente insaturados usados en
las cubiertas. El medio para el caucho de alto contenido de
nitrilo en las capas de separación y recubrimiento no es su-
ceptible de hinchar sustancialmente en los aceites parafi-
20 nicos usados para plastificar el caucho EPDM.

El objeto principal de esta invención es propor-
cionar una banda de cierre hermético de pinchazos, estrati-
ficada, para cubiertas de neumáticos mejorada, que cierra
herméticamente de modo consistente, los pinchazos de los
25 neumáticos, durante un tiempo más largo que las bandas de



cierre hermético que existen actualmente. Otro objeto es proporcionar una banda mejorada tal, mediante el uso de una cierta combinación de materiales en estructuras conocidas, en vez de mediante una nueva estructura. Otro objeto de esta invención es proporcionar una banda de cierre hermético de pinchazos, estratificada, para cubiertas de neumáticos, que puede soportar eficazmente las operaciones de vulcanización repetidas sin pérdida de la capacidad de cierre hermético y que no muestra fluidez en frío u otros fenómenos de desequilibrio de neumáticos durante el almacenamiento o la falta de uso de dichos neumáticos. Estos y otros objetos de la invención, que son evidentes según la descripción de las realizaciones preferidas, son satisfechos por esta invención.

15

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una vista en corte, en perspectiva, fragmentaria, de una cubierta que incorpora la invención;

20

La Figura 2 es un corte transversal fragmentario a través de la banda de rodadura de la cubierta, mostrado a escala ampliada;

25

La Figura 3 es una vista en perspectiva de un fragmento de la banda de cierre hermético de esta invención; y



La Figura 4 es un corte tomado a lo largo de la línea indicada en 4-4 de la Figura 3 y mostrado a escala ampliada.

5 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El caucho más preferido de esta invención para su empleo en la composición de cierre hermético, es un caucho EPDM que, por su naturaleza, está altamente saturado y por consiguiente es resistente al endurecimiento por envejecimiento, debido a reticulación progresiva. El caucho EPDM puede presentar un grado muy ligero de reticulación durante el curado del neumático debido a la migración de los agentes de curado desde las capas de recubrimiento o la carcasa o puede amasarse intencionadamente para producir un grado de reticulación muy ligero o puede espesarse con cargas para mejorar su resistencia al flujo bajo un esfuerzo de baja cizalla y evitar de este modo que el neumático llegue a desequilibrarse durante el servicio.

20 El caucho usado en la composición de cierre hermético, indicado anteriormente como un caucho EPDM preferentemente, se plastifica con aceite suficiente, preferiblemente un aceite parafínico, para hacer descender su viscosidad Mooney a un valor comprendido entre 10 y 30, y comunicar al caucho EPDM una mejor capacidad de cierre hermético.

30 ABR.



co, Aun cuando la viscosidad del aceite no es un factor de gran importancia en este uso particular, es deseable utilizar un aceite de viscosidad alta para hacer descender la capacidad del aceite para emigrar en la capa de cierre hermético.

5 Las capas de separación y/o recubrimiento, denominadas capas "autoobturadoras" se fabrican de caucho vulcanizado que no se hincha sustancialmente por el aceite plastificante usado en la composición de cierre hermético. Tal caucho vulcanizado debe hincharse no más de 20 por ciento aproximadamente, de preferencia no más de 10 por ciento aproximadamente, en el aceite plastificante. Son preferidos los cauchos nitrílicos con contenidos de acrilonitrilo entre medio y alto, por ejemplo, al menos 20 por ciento en peso de acrilonitrilo, ya que resisten el hinchamiento en los aceites parafínicos usados para plastificar el caucho en la composición de cierre hermético.

10 El encerrar la composición de cierre hermético de caucho sintético, blanda, pegajosa, en capas delgadas, entre capas o láminas de separación y recubrimiento para formar una banda estratificada evita sustancialmente el flujo a bajo esfuerzo de cizalla en la composición de cierre hermético de caucho, y el daño o desequilibrio que le acompañan como consecuencia de este flujo. Como es lógico, éste evita también el que la capa de cierre hermético



30 ABR. 1975

se adhiera a la cámara de una prensa de curado durante la vulcanización.

5 Se ha encontrado deseable incorporar el plastificante, por ejemplo aceites parafínicos, al caucho sintético de la composición de cierre hermético usando un mezclador interno templado o caliente, tal como un mezclador Banbury en contraposición a un mezclador o molino frío. Se pone de manifiesto que el mezclado es más rápido y la composición de cierre hermético mejora apreciablemente con respecto a la capacidad de cierre hermético, si el aceite se introduce en el caucho usando un mezclador templado o caliente, preferiblemente a una temperatura de 93°C o superior, en contraposición al uso de un mezclador frío, por ejemplo, a una temperatura de 71°C o más baja. Calentando el aceite a 121°C también se acorta el tiempo de incorporación.

15 Al contrario que las bandas de cierre hermético estratificadas de la técnica anterior que tienen cinco o más capas, como indica la Patente de EE.UU. 3.048.509, esta invención es capaz de funcionar cuando solamente se utilizan tres capas, es decir, una capa de composición de cierre hermético interpuesta entre dos láminas de recubrimiento o capas autoobturadoras. Los espesores de las capas de composición de cierre hermético y de las láminas de separación y recubrimiento pueden variar a lo largo de un



30 ABR. 1975

intervalo amplio. Las capas de composición de cierre her-
mético pueden ser tan delgadas como 0,76 mm. en su espe-
sor primitivo, aproximadamente de preferencia aproximada-
mente 1,27 a 2,54 mm, mientras que las láminas o capas
5 de recubrimiento y separación (capas autoobturadoras)
pueden ser tan delgadas como 0,38 mm en su espesor primi-
tivo. Ambos tipos de capas serán considerablemente más
delgadas en una cubierta curada. Por ejemplo, el neumáti-
co en bruto es armado en una configuración; luego se expan-
10 de y cura en otra configuración de modo que las capas pue-
dan reducirse en espesor tanto como el 50%.

La banda de cierre hermético de pinchazos, estra-
tificada, de esta invención puede ser colocada en una cu-
bierta de neumático sin vulcanizar y las láminas de sepa-
15 ración y recubrimiento pueden ser vulcanizadas durante el
curado o vulcanización de la cubierta en el molde, o la
banda puede ser montada y vulcanizada y después, seguida-
mente, unida a un armazón de una cubierta de neumático
curada y unida en su sitio durante un ciclo de calor como
20 en el recauchutado. Cualquier método razonable de cons-
trucción, incluyendo éstos dos, da como resultado el fun-
cionamiento adecuado de la banda de cierre hermético.

En los dibujos que se acompañan se muestra una
banda de cierre hermético 10 que tiene una lámina de re-
25 cubrimiento o autoobturadora 11 de un caucho sintético



30 ABR. 1975

vulcanizado, una capa más estrecha y más gruesa 12 de la
composición de cierre hermético de caucho sintético, blan-
da, pegajosa, de esta invención y una segunda lámina de autoob-
turadora 13, de caucho sintético vulcanizado que tiene por-
5 ciones de borde 14 unidas con la lámina 11 detrás de bor-
des laterales opuestos de la capa 12. En una banda típica
de cierre hermético de pinchazos, estratificada, de tres
capas, una lámina de recubrimiento o autoobturadora 11 tie-
ne 0,76 mm de espesor, la capa de composición de cierre
10 hermético 12 tiene 1,78 mm de espesor y la segunda lámina
de recubrimiento o autoobturadora 13 tiene 0,38 mm de espe-
sor. Mientras que las láminas autoobturadoras 11 y 13 pue-
den tener el mismo espesor, una de las láminas es preferi-
blemente más gruesa que la otra. Por ejemplo, la lámina
15 de 0,76 mm puede ser preparada estratificando dos láminas
de 0,38 mm con lo que se evitan los agujeros a través de
los cuales puede escapar la composición de cierre herméti-
co al contacto con la cámara de curado. Tal banda de cierre
hermético 10 está unida al revestimiento interno 15 de
20 una cubierta 16, de tal modo que la lámina autoobturadora
más delgada 13 está unida al revestimiento interno de la
cubierta 15, y la lámina autoobturadora más gruesa 11,
está expuesta al aire en la cubierta 16. Una banda típica
de cierre hermético de pinchazos, estratificada, de cinco
25 capas, de esta invención podría comprender una lámina de

30 ABR



recubrimiento o autoobturadora en la parte más alta de
0,76 mm de espesor, una capa de composición de cierre her-
mético, superior, de 1,78 mm de espesor, una capa media
de separación o autoobturadora de 0,38 mm de espesor una
5 capa inferior de composición de cierre hermético de 1,78
mm de espesor, y una lámina de recubrimiento o autoobtura-
dora en la parte más baja de 0,38 mm de espesor. Una ban-
da de cierre hermético tal se ilustra en la Figura 4 de
la Patente de EE.UU. 3.048.509. Aun cuando tal banda de
10 cierre hermético de cinco capas puede ser usada, la banda
de tres capas es completamente satisfactoria como se pone
de manifiesto en los resultados de ensayo que se indican
más adelante. Cuando se une una banda cierre hermético de
cinco capas a un revestimiento interno de una cubierta,
15 la lámina de autoobturadora externa, más delgada, de dicha
banda se une a dicho revestimiento interno de la cubier-
ta.

En una modificación adicional para construcción
de neumático radial la banda de cierre hermético 10 puede
20 disponerse o situarse en el área de la corona del neumá-
tico entre el forro interior 15 del neumático y la capa de
la armazón del neumático primera o más interna.

El caucho sintético en la capa de composición
de cierre hermético consta esencialmente, de preferencia,
25 de un caucho EPDM. Existe una extensa variedad de materia-



les de caucho EPDM disponibles en el comercio e indentifi-
cados genéricamente como tales. Las características físi-
cas del material de caucho empleado en la composición de
cierre hermético deben ser tales que la composición de
5 cierre hermético sea lo bastante movable para cerrar her-
méticamente un pinchazo en una capa de autoobturadora,
sin llegar a ser tan movable que fluya a través de tal pin-
chazo o que fluya dentro de la banda de cierre hermético
cuando la cubierta que la contiene está en reposo. Por lo
10 general son adecuados materiales de EPDM que tienen visco-
sidades Mooney (ML 1+4 a 121°C) de 40 a 90 aproximadamen-
te.

Algunos materiales de EPDM muestran caracterís-
ticas de flujo indeseables bajo un esfuerzo de baja ciza-
15 lla. Tal flujo de baja cizalla, sin tratamiento posterior,
podría ocasionar desequilibrio del neumático. Una vulcani-
zación o reticulación muy ligera del material de EPDM co-
rrige este flujo a baja cizalla sin perjudicar a la capa-
cidad de cierre hermético. Por ejemplo, en un ensayo de
20 laboratorio un material comercial de EPDM (ML 1+4 a 121°C
de 70) se mezcló con 0,3 ppc (partes en peso por cien par-
tes en peso de caucho hidrocarbonado) de azufre, 5 ppc
de ZnO, 1,5 ppc de monosulfuro de tetrametiltiuram y 0,5
ppc de mercaptobenzotiazol, y se calentó durante sesenta
25 minutos a 166°C para conseguir la ligera reticulación ne-



cesaria. Se obtienen resultados semejantes en el laboratorio usando 0,4 ppc de peróxido de dicumilo con un ciclo térmico de 45 minutos a 166°C o en algunos cauchos EPDM, 5 ppc de un agente de vulcanización de resina de fenol
5 alcoholado con bromometilo-formaldehído, comercial (peso específico a 25°C = 1-1,1; punto de fusión (método de capilaridad = 57- 66°C) y 5 ppc de ZnO, con un ciclo térmico de sesenta minutos a 166°C. Otro sistema de reticulación
10 basado en quinona-dioxima y peróxido de plomo puede producir aismismo resultados satisfactorios en algunas variedades de caucho EPDM cuando se emplea a los niveles apropiados. No todos los cauchos EPDM son vulcanizables mediante los dos últimos sistemas de reticulación. Los resultados dependen de la estructura química de las porciones insaturadas de las moléculas de caucho.
15

Hasta ahora, no se ha encontrado ningún polímero de EPDM que sea satisfactorio solo, de modo que son necesarios en la actualidad otros ingredientes de amasado en la composición de cierre hermético. La cantidad total
20 de estos otros ingredientes puede variar desde 10 ppc a 200 ppc. Estos ingredientes comprenden sólidos y líquidos que se incorporan al caucho EPDM usando prácticas bien conocidas en la técnica del caucho. Son ejemplos de tales
ingredientes adicionales posibles plastificantes, antioxidantes, ablandadores, coadyuvantes de tratamiento, agentes
25



30 ABR. 1975

de dispersión, adherentes, negros de humo gruesos, cargas inorgánicas y orgánicas colorantes inorgánicos y orgánicos, sistemas de vulcanización para disminuir el flujo frío, adhesivos y agentes de unión.

5 Se incorpora al material de EPDM un ingrediente
plastificante tal como un aceite hidrocarbonado. Como se
sabe en general, los aceites de viscosidad superior tien-
den a emigrar a través de los compuestos de caucho más len-
tamente que los aceites de viscosidad inferior. Son prefe-
10 ridos en esta invención aceites parafínicos de alta vis-
cosidad, por ejemplo viscosidad a 38°C de 2775 SUS y de
155 SUS a 99°C. Sin embargo, pueden ser usados otros acei-
tes con viscosidades tales como 980 SUS a 38°C y 85 SUS a
99°C; 515 SUS a 38°C y 63 SUS a 99°C; o 505 SUS a 38°C y
15 57,3 SUS a 99°C. Estos aceites que pueden usarse, pueden
tener fracciones aromáticas, parafínicas y nafténicas varia-
bles. Por ejemplo, existe en la actualidad un número de
aceites adecuados disponibles en el comercio que tienen de
2 a 5 % en peso de fracciones aromáticas, de 29 a 43% en
20 peso de nafténicas y de 55 a 67% en peso de fracciones
parafínicas y que actúan bien, pero otros de esta natura-
leza general son eficaces en sistemas seleccionados. En
general, se añade aceite suficiente para reducir la visco-
sidad Mooney del EPDM a valores comprendidos entre 10-15.
25 Tal cantidad de aceite varía habitualmente entre 100 y 180



30 ABR. 1973

ppc.

Los retardadores de reticulación convencionales usados normalmente en las composiciones de cierre hermético de pinchazos de la técnica anterior, pueden ser eliminados sin efecto adverso sobre el funcionamiento de la banda de esta invención en el cierre hermético de pinchazos de cubiertas de neumáticos.

Una receta típica para una composición de cierre hermético preferida de esta invención comprende 100 partes en peso de un caucho EPDM, de 100 a 180 partes, preferiblemente de 120 a 140 partes en peso por cien partes de caucho, de un aceite parafínico, de 10 a 50, preferiblemente de 15 a 30, partes en peso por cien partes de caucho, de negro humo, de tamaño de partícula grueso, de 2 a 8, preferiblemente unas 5, partes en peso por cien partes de caucho de un estabilizador térmico tal como el óxido de zinc y de 1 a 3, preferiblemente unas 2, partes en peso por cien partes de caucho de un antioxidante tal como el producto de condensación a alta temperatura, comercial, de acetona y difenilamina.

Las capas de separación y recubrimiento o láminas autoobturadoras efectúan dos funciones principales. La primera es mecánica, ya que evitan que la composición de cierre hermético sin curar o ligeramente curada se pegue a la cámara de curado usada en la vulcanización de la cubierta

30 ABR. 1954



5 verde. La segunda función es evitar la emigración de aceites plastificantes fuera de la capa de composición de cierre hermético. Se prefiere en esta invención utilizar cauchos nitrílicos que poseen contenidos de acrilonitrilo de
10 medios a altos, de 20 por ciento en peso por lo menos, más preferiblemente de 30 por ciento en peso por lo menos, de acrilonitrilo, en las láminas autoobturadoras. Los cauchos nitrílicos adecuados típicos contienen en general de 30 a 35 por ciento en peso aproximadamente de unidades
15 de acrilonitrilo y poseen una viscosidad Mooney (ML1+4 a 100°C) comprendida entre 30 y 60 aproximadamente. Los cauchos nitrílicos son muy conocidos como sumamente resistentes a los aceites parafínicos. Por consiguiente, el uso de caucho nitrílico en las láminas de separación y recubrimiento evita eficazmente que los aceites parafínicos
20 empleados en la composición de cierre hermético de caucho sintético, emigren desde ésta. Se prefiere que el caucho nitrílico constituya por lo menos la mitad aproximadamente del contenido total de caucho de las láminas de separación y recubrimiento.

25 En lugar de parte o la totalidad del caucho de nitrilo también puede emplearse un copolímero vulcanizable cauchoide de óxido de propileno y éter alil-glicídico que contiene de aproximadamente 0,5 a 10% en peso de éter alil-glicídico copolimerizado o un caucho de óxido



30 ABR. 1975

de propileno similar.

El caucho natural o el cis-poliisopreno sintético u otros polímeros tales como algunos como los policloroprenos y trans-polipentenámeros podrían añadirse a la composición en lámina autoobturadora, para proporcionar pegajosidad y calidades adhesivas mejoradas en el armado del estratificado y para mejorar la unión entre la lámina de recubrimiento y la superficie adyacente de la cubierta. El caucho natural o el cis-poliisopreno en la composición de la lámina de separación y recubrimiento puede constituir hasta la mitad aproximadamente del contenido total de caucho de dicha composición.

Aún cuando en alguna composición de las capas autoobturadoras pueden no ser necesarios adherentes u otras sustancias que favorezcan la adhesividad, pueden usarse resinas adherentes en lugar del caucho natural y otros polímeros con ciertas ventajas tales como una resistencia al desgarre mejorada y mejores propiedades de barrera para la emigración. Es preferible que tales adherentes se usen en cantidades hasta de 20 ppc aproximadamente. Los adherentes típicos incluyen un adherente de resina fenólica oleosoluble, termoplástica, comercial, que tiene una temperatura de reblandecimiento (Bola y Anillo) de 100 a 110°C, un peso específico a 25°C de 1,02 a 1,12 y posee solubilidad en aceites vegetales, compuestos aro-

30 ABR 1973

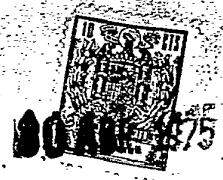
máticos y cetonas, y un adherente de resina alcohilfenó-
lica modificada con terpenos, comercial, que tiene una
temperatura de reblandecimiento (Bola y Anillo) de 125 a
145°C, un peso específico a 25°C de 1,02 a 1,04, un índi-
5 ce de acidez de 75 a 105 y posee solubilidad en tolue-
no.

Dado que las composiciones de la lámina de sepa-
ración y recubrimiento se vulcanizan, deben contener nece-
sariamente ingredientes para efectuar la vulcanización jun-
10 to con cierto número de otros aditivos para alcanzar las
propiedades deseadas. La cantidad total de estos materia-
les puede estar comprendida entre 50 y 150 partes en peso
por cien partes en peso del caucho total en la composición.
Los ejemplos de estos ingredientes y otros aditivos inclu-
15 yen negro de humo, óxido de zinc, ácido esteárico, acele-
radores, antioxidantes, cargas y semejantes. Una formula-
ción para una lámina autoobturadora típica de esta inven-
ción comprende de 70 a 100 partes en peso de un caucho
hidrocarbonado nitrílico medio a alto, 0 a 30 partes en
20 peso de caucho natural, de 20 a 100, preferiblemente de 50
a 70, ppc de negro de humo y otras cargas, de 0 a 20 ppc
de adherente, de 0,8 a 1,6 ppc de azufre y de 1 a 10 ppc
de estabilizadores, aceleradores, antioxidantes y otros
aditivos. Los cauchos y otros ingredientes se combinan usan-
25 do prácticas convencionales. Después de que se forma el



estratificado las capas de recubrimiento se vulcanizan durante el ciclo de curado del neumático.

Aún cuando el sistema preferido antes descrito e ilustrado en los Ejemplos que figuran seguidamente, emplea una composición de cierre hermético a base de caucho EPDM y láminas autoobturadoras basadas en caucho nitrílico, pueden ser empleados otros materiales correspondientes. Por ejemplo, puede usarse caucho butílico o poliisobutileno en lugar de caucho EPDM en la composición de cierre hermético. No obstante, con el poliisobutileno el flujo en frío podría ocasionar más de un problema, principalmente debido a que la falta de insaturación podría hacer más difícil y posiblemente evitar, la técnica de curado parcial controlado recomendada para usar con la composición de cierre hermético basada en caucho EPDM. En la obturación hermética pueden emplearse mezclas de polímeros en lugar de un polímero único tal como una mezcla curable de butilo o butilo clorado con un poliisobutileno cauchoide o una mezcla de un copolímero cauchoide de etileno-propileno y 10 a 20% en peso de un copolímero cauchoide de butadieno-estireno (por ejemplo un CEB de aproximadamente 23,5% de estireno fijado) o caucho natural o cis-poliisopreno y otros cauchos altamente insaturados. Pueden añadirse agentes de curado a las mezclas para mejorar la fluidez en frío y mejorar la adhesión a las lá-



minas auto-obturadoras. Con respecto a las láminas autoob-
turadoras puede usarse caucho de policloropreno en lugar del
caucho nitrílico indicado. Sin embargo, podría esperarse
que el caucho de policloropreno se hinchara más que el
5 caucho nitrílico indicado, con el aceite de hidrocarburo
empleado en la composición de cierre hermético y por con-
siguiente podría no ser bueno como barrera para la emigra-
ción del aceite.

Otros sistemas están comprendidos dentro del
10 concepto general de esta invención, siempre y cuando cual-
quier composición plastificada de cierre hermético esté
encerrada entre láminas autoobturadoras en las que el cau-
cho forme una barrera para la emigración del plastifican-
te. Por ejemplo, la composición de cierre hermético pue-
15 de estar basada en un copolímero de óxido de propileno
(OP) y éter alilglicidílico (EAG) en una proporción molar
comprendida entre 95:5 y 99,5:0,5 aproximadamente, prefe-
riblemente en el intervalo de 96:4 a 99:1, diluida con
un poliéter tal como un polímero líquido de óxido de pro-
20 pileno. Un copolímero de óxido de propileno/éter alilgli-
cidílico que se encuentra disponible en el comercio, tie-
ne una proporción molar de OP/EAG de 97:3, una viscosidad
Mooney (ML1+4 a 100°C) de 84 y una viscosidad intrínseca
en benceno de 5,87. Tal copolímero OP puede plastificar-
25 se con un poliéter tal como óxido de propileno líquido



que típicamente está terminado en hidroxilo, pero tal funcionalidad no es necesaria para los fines de este invento y los cuales son asequibles en el comercio con intervalos de pesos moleculares de hasta 6.000, pero pueden
5 emplearse poliésteres de peso molecular superior, por ejemplo de hasta 12.000 . Con una composición de cierre hermético tal, la capa autoobturadora puede estar basada en un caucho butílico o en un caucho butílico clorado o en una mezcla que contenga una o ambas en calidad de com-
10 ponente principal que, cuando cura, actúa como barrera para el polímero líquido de óxido de propileno. Esto tiene un valor particular debido a que muchos revestimientos interiores de cubiertas de neumáticos contienen una fracción grande de caucho butílico o de caucho butílico clorado, de modo que una banda de cierre hermético de
15 pinchazos estratificada con láminas autoobturadoras de caucho butílico, puede servir también como revestimiento interno de cubiertas de neumáticos si la lámina autoobturadora es lo suficientemente grande para cubrir la totalidad de la superficie interna de la cubierta. Incluso
20 cuando se usa un revestimiento interior, la lámina autoobturadora sirve de revestimiento interno auxiliar sin problema de adhesión alguno cuando la lámina autoobturadora y el revestimiento interior primario son compatibles. Nótese que el caucho butílico curado como composición de las
25



30 ABR. 1975

5 láminas autoobturadoras es una barrera para la emigración del plastificante de poliéter en un sistema, pero el caucho butílico sin curar puede diluirse con un aceite de hidrocarburo para formar la base de una composición de cierre hermético, en otro sistema.

10 En lugar de una lámina autoobturadora de caucho butílico sencilla como se ha descrito, es preferible usar una mezcla tal como 70 partes en peso de un polímero clorobutílico y 30 partes en peso de caucho natural para mejorar la adherencia de las láminas autoobturadoras a la armazón de la cubierta. Alternativamente, el caucho butílico en el material autoobturador, puede ser modificado con una resina de curado tal como un agente de vulcanización de resina de fenol alcoholado con bromometilo-formaldehído, disponible comercialmente, con un peso específico 15 comprendido entre 1 y 1,1 y un punto de fusión (método de capilaridad) comprendido entre 57 y 66°C. Como alternativa a la composición de cierre hermético de OP-EAG con un plastificante de poliéter, puede ser usado un poliacrilato con un plastificante de poliéter adecuado tal como un poliéter alifático de bajo peso molecular, por ejemplo los 20 éteres butílicos o di ó tri-etilenglicol o butil-carbitol, butilcelo sobre u otro plastificante polar.

25 Los ejemplos siguientes son ilustrativos de los mejores modos conocidos en la actualidad para poner en



práctica la invención, pero no están destinados a limitar la extensión de esta invención, cuya extensión está apropiadamente descrita en las reivindicaciones que se acompañan. A menos que se indique de otro modo, todas las medidas cuantitativas están en peso.

5

EJEMPLOS

Las bandas de cierre hermético de pinchazos, estratificadas, empleadas en estos ejemplos, fueron preparadas a partir de los componentes siguientes.

10

Se preparó un material A para láminas autoobturadoras usando 100 partes de un material de caucho nitrílico comercial que comprendía 32 por ciento de acrilonitrilo y el resto butadieno y que tenía una viscosidad Mooney (ML1+4 a 100°C) de 30, 500 ppc de negro de humo de horno semirreforzado, 20 ppc de negro de humo térmico medio (carga sin refuerzo), 10 ppc de un adherente comercial para elastómeros nitrílicos constituido por una resina fenólica termoplástica, soluble en aceites, que tiene una temperatura de reblandecimiento (Bola y Anillo) de 100 a 110°C y un peso específico a 25°C de 1,02 a 1,12, 5 ppc de activador de vulcanización de óxido de zinc, 2 ppc. de disulfuro de 2-mercapto benzotiazol, 0,6 ppc de monosulfuro de tetrametiltiuram y 0,6 ppc de un azufre polímero que es

15

20

25

30 ABR. 1975

insoluble hasta que es calentado, para vulcanización.

Otro material B para láminas autoobturadoras era idéntico al A, con excepción de que se usó el doble (1,2 ppc) de azufre polímero y el material de caucho era un material de caucho nitrílico comercial constituido por un copolímero de butadieno con 30 a 35 por ciento de acrilonitrilo y que tenía una viscosidad Mooney (MLL+4 a 100°C) de 45 a 60).

Un tercer material para láminas autoobturadoras, C, era idéntico a A, con excepción de que se usó el doble (1,2 ppc) de azufre polímero y las 10 ppc de adherente se reemplazaron por una combinación de 7 ppc del mismo adherente más 7 ppc de un adherente alcohol-fenólico modificado con terpenos, soluble de tolueno, comercial, que tenía un punto de fusión (método del tubo capilar) de 115 a 135°C y un peso específico a 25°C de 1,02 a 1,04. También fueron empleadas 2 ppc de N-ciclohexil-2-benzotrazilsulfenamida reemplazando al disulfuro de 2-mercaptobenzotiazol.

Todas las composiciones de cierre hermético D, E, F, G, H y J eran mezclas uniformes de 100 partes de polímero EPDM comercial que tenía una viscosidad Mooney (MLL+4 a 121°C) de 70, de 100 a 140 partes por cien partes de polímero de caucho (ppc) de un aceite de hidrocarburo comercial SUS a 38°C de 2775; SUS a 99°C de 155) en el que de 67 a 68 por ciento de los átomos de carbono son parafínicos,



de 28 a 29 por ciento de los átomos de carbono son nafté-
nicos y el resto de los átomos de carbono son aromáticos,
de 15 a 45 partes de una carga de negro de humo térmico
medio, sin reforzar, comercial, 5 partes de óxido de zinc
5 y 2 partes de un antioxidante comercial constituido por
el producto de condensación a alta temperatura de aceto-
na y difenilamina, como sigue:

	Composición de	Cantidad (ppc)	
10	<u>cierre hermético</u>	<u>Diluyente oleoso</u>	<u>Negro de humo</u>
	64A D	100	15
	66D E	120	15
	66E F	120	30
	120A G	140	15
15	66B H	140	30
	66C J	140	45

Para fines de ensayo, se encontró que un ensayo
de Warburg modificado, anteriormente usado para ensayar
20 bandas de cierre hermético de pinchazos estratificadas, era
insuficientemente sensible. Por consiguiente, se ideó un
ensayo de parche en el que (1) se construyeron bandas estra-
tificadas de tres capas de 15 x 20 cm, con una capa de com-
posición de cierre hermético de 1,78 mm entre una capa
25 autoobturadora de 0,76 mm y una capa autoobturadora de 0,38

30



mm; (2) se unieron varios parches tales como un adhesivo bromobutílico a los revestimientos interiores vulcanizados de cubiertas normales que habían de ser recauchutadas, usándose la cámara de recauchutado para que suministrara presión suficiente para asegurar una adherencia adecuada por vulcanizado de los parches, a cada revestimiento interior de la cubierta; (3) los conjuntos resultantes fueron vulcanizados bajo condiciones de recauchutado, es decir 60 minutos a 149°C; (4) las cubiertas ensayadas se montaron sobre llantas y se inflaron a 1,69 kg/cm². man; (5) se usaron clavos de tamaño adecuado (sixpenny) para pinchar cada parche en tres lugares por lo menos; (6) los clavos se retiraron con una ligera torsión; y (7) se detectaron las fugas usando un manómetro de presión de aire y una solución de jabón.

Como se ha indicado anteriormente, en los ensayos iniciales los parches estratificados de 15 x 20 cm se prepararon prensando en frío en moldes de entramado separados, una capa autoobturadora de 0,38 mm de espesor, una capa autoobturadora de 0,76 mm de espesor y una capa de cierre hermético de 1,78 mm de espesor, montando las capas en estado sin vulcanizar y vulcanizando los parches a 149°C durante unos 60 minutos después de adherir al revestimiento interior de una cubierta o de la armazón de una cubierta. Los resultados de ensayo se muestran en la



30 ABR. 1975

Tabla I. Los ensayos subsiguientes se llevaron a cabo usando bandas estratificadas en las que se calandrarón bandas autoobturadoras de 0,38 mm y bandas de cierre hermético, de espesores diversos, se apilaron dos bandas autoobturadoras de 0,38 mm para formar una banda autoobturadora de 5 0,76 mm y estas bandas se estratificaron, usándose tales bandas en neumáticos nuevos de cinturón diagonal. Los resultados se muestran en la Tabla II.

Los resultados fueron los siguientes:

10

15

20

25

21-2-75

- 29 -



TABLA I

<u>Material</u>	<u>Material de</u>	<u>Esesor de la</u>	<u>Ensayo con la</u>	<u>Aspecto de la su-</u>	<u>Férdida de presión</u>
<u>autoobturador</u>	<u>cierre hermético</u>	<u>Composición de</u>	<u>solución de</u>	<u>perficie del cla-</u>	<u>en 24 horas</u>
		<u>(mm.)</u>	<u>jabón</u>	<u>vo.</u>	<u>(kg/cm² man.)</u>
A	D	1,78	fuga muy lenta	Capa granosa	0,07
A	E	1,78	cierre hermético	Capa uniforme	0
A	F	1,78	"	"	0
A	G	1,78	"	"	0
A	H	1,78	"	"	0
A	J	1,78	"	"	0

TABLA I

<u>Material</u> <u>autoobturador</u>	<u>Material de</u> <u>cierre hermético</u>	<u>Espesor de la</u> <u>Composición de</u> <u>cierre hermético</u> (mm)	<u>Ensayo con</u> <u>solución de</u> <u>jabón</u>
A	D	1,78	fuga muy l
A	E	1,78	cierre her
A	F	1,78	inmediato
A	G	1,78	"
A	H	1,78	"
A	J	1,78	"



TABLA I

<u>Grado de la posición de cierre hermético (mm)</u>	<u>Ensayo con la solución de jabón</u>	<u>Aspecto de la su- perficie del cla- vo.</u>	<u>Pérdida de presión en 24 horas (kg/cm² man.)</u>
1,78	fuga muy lenta	Capa granosa	0,07
1,78	cierre hermético inmediato	Capa uniforme	0
1,78	" "	" "	0
1,78	" "	" "	0
1,78	" "	" "	0
1,78	" "	" "	0



30 ABR. 1975

TABLA II

Conjunto	Material	Material de	Espesor original de	
	autoobturador	cierre hermético	la composición de	
			<u>cierre hermético (mm)</u>	
5				
	1	A	E	1,27
	2	A	E	1,52
	3	A	E	1,78
	4	A	E	2,03
10				
	5	B	E	1,27
	6	B	E	1,52
	7	B	E	1,78
	8	B	E	2,03

15 En todos los casos hubo inmediatamente cierre herme-
tico del pinchazo; los clavos anteriormente citados (sixpenny)
estaban recubiertos con una capa uniforme de composición de
cierre hermético; y no se detectaron fugas de aire ni median-
te la técnica de la solución de jabón o la del manómetro de
20 presión.

 Se encontró según los ensayos subsiguientes, que
los dos conjuntos (números 1 y 5) de la composición de cie-
rre hermético cerraron hermética e inmediatamente los pin-
chazos debidos a clavos de 4 mm de diámetro.

25 Los pinchazos ocasionados por clavos del tamaño pri-



meramente indicado (sixpenny) no ocasionaron fugas detectables en ninguno de los neumáticos de la Tabla II en ensayos dinámicos en neumáticos G78-15 bajo una carga radial de 430 kg y una presión de inflado inicial de 1,69 kg/cm² man. que habían sido hechos funcionar a 96 km/hora durante 60 minutos contra una roldana de 60 cm de diámetro.

Se efectuó el mismo ensayo dinámico usando un estratificado de material autoobturador A (Figura 4, espesor 0,76 mm para la capa 11 y espesor 0,38 mm para la capa 13) con una capa de 2,03 mm de composición de cierre hermético E (Neumático N° 4). El ensayo se efectuó con cuatro clavos del primer tipo citado (sixpenny) en el neumático. Se retiraron dos de estos clavos, mientras el neumático todavía estaba caliente y dos después de que se hubo enfriado. Sólo uno de los dos clavos separados bajo una de las condiciones de cierre hermético sugería la posibilidad de colocación permanente en la armazón de la cubierta. Ensayos subsiguientes en carretera de 256 km, tres días, con clavos del primer tipo citado (sixpenny), en el mismo tipo de neumáticos en que las bandas de cierre hermético tenían espesores variables de composición de cierre hermético, en los que algunos clavos fueron sacados después de 120 km mientras que los restantes fueron sacados después de 256 km, pusieron de manifiesto que donde no tuvo lugar inmediatamente el cierre hermético, los pinchazos se cerra-

ron herméticamente después de 3 a 5 kilómetros adicionales de conducción, con pérdida mínima de aire. El material auto-obturador C tiene la ventaja de una retención excelente de la pegajosidad de armado debido a que
5 no existen ingredientes de amasado sólido cristalizados en su superficie durante el almacenamiento y fue utilizado con éxito en ensayos subsiguientes.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de l.e.r. certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 426.686, concedida el 27 de Octubre de 1976, por: "Un método para producir una banda estratificada de cierre hermético de pinchazos, útil para cubiertas de neumáticos", según las cuales se realizan las operaciones de formar una capa de un compuesto de cierre
25



5 hermético de un caucho sintético pegajoso y blando, dis
poner dicha capa de compuesto de cierre hermético entre
láminas de separación y de recubrimiento de un compuesto
de caucho vulcanizable de modo que dichas láminas encapsu
10 len a dicho compuesto de cierre hermético para propor
cionar un estratificado, y vulcanizar las láminas de se
paración y de recubrimiento, utilizándose en dicho com
puesto de cierre hermético y en dichas láminas de separa
ción y de recubrimiento tipos diferentes de cauchos que
15 tienen características de solubilidad suficientemente
diferentes para permitir que el caucho usado en dicho
compuesto de cierre hermético sea ablandado con un plasti
ficante que no hinche sustancialmente el caucho utilizado
en dichas láminas de separación y de recubrimiento, y com
20 prendiendo dichas capas de cierre hermético una mezcla
de diferentes polímeros cauchoides.

2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación
1ª, según las cuales los cauchos en dichas láminas de se
paración y de recubrimiento y en dicho compuesto de cie
25 rre hermético comprenden cada uno una mezcla de diferen
tes polímeros cauchoides.

3ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación
1ª o 2ª, según las cuales dichas operaciones de formar y
disponer se repiten una o más veces, y los miembros en
30 capsulados resultantes se ensamblan conjuntamente para



constituir un estratificado múltiple de dichos miembros encapsulados.

5 4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 426.686, concedida el 27 de Octubre de 1976, por: "Un método para producir una banda estratificada de cierre hermético de pinchazos, útil para cubiertas de neumáticos".

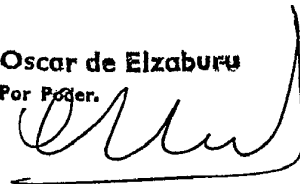
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11.ENE.1978

15 P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.

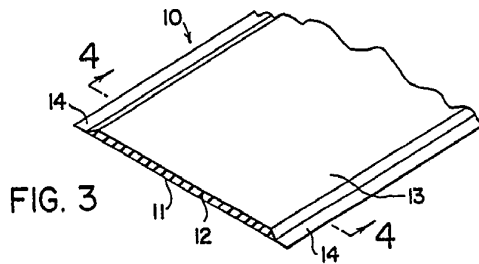
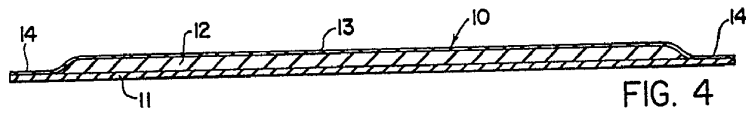
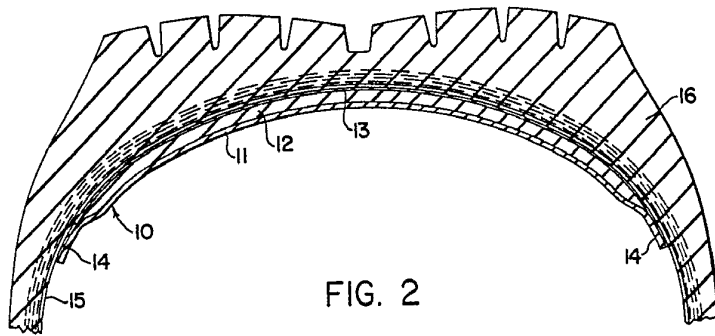
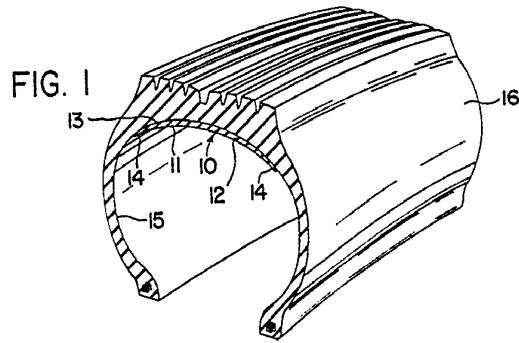


20

25

7/2/60

30 AB



Oscar de Elizaburu
Por Hecho