

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 21	NÚMERO <b>45 1735</b>	13 A1
22	FECHA DE PRESENTACION <b>22 SET. 1976</b>		

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NÚMERO			52 FECHA			53 PAIS		
615.266			22 de septiembre de 1975			NORTEAMERICA		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>B29H</i>			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONAL A		
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LAMINADOS QUE CONTIENEN, COMO MINIMO, DOS CAPAS DE COMPUESTOS DE CAUCHO.								
71 SOLICITANTE (S) THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1200 Firestone Parkway, Akron, Ohio 44317, EE.UU. de A.								
72 INVENTOR (ES) GEORG GUSTAV ANTON BOHM.								
73 TITULAN (ES)								
74 REPRESENTANTE								

**POOR  
QUALITY**

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una lámina o tira compuesta laminada de mezcla de caucho, formada por diversas capas separadas de un compuesto de caucho específicamente diseñado. El laminado puede obtenerse por cualquiera de los métodos conocidos, tales como el calambreado y similares; no obstante, se prefiere que el laminado se forme por un proceso conocido como coextrusión, en el que dos o más compuestos de caucho se hacen pasar a través del troquel de preformación, para formar capas separadas que se unen en el troquel final. Una técnica reciente para este procedimiento se expone en la patente de los Estados Unidos Nos. 3.479.425 y 3.557.265. Este procedimiento de coextrusión ha sido aplicado a los plásticos y a los elastómeros termoplásticos para formar laminados de los mismos.

Se conocen artículos laminados en los que las capas separadas comprenden materiales con propiedades diferentes. Estos artículos han sido aplicados en la fabricación de neumáticos, en los que un compuesto de caucho rígido y parcialmente curado ha sido emparedado entre dos capas de compuesto de caucho no curado, blando y pegajoso laminando las capas blandas sobre el compuesto ya parcialmente curado. Se han empleado tiras de este tipo en la zona del talón del neumático, donde el neumático se pone en contacto con la llanta, como una tira de goma antiabrasiva para resistir a la abrasión que ocurre entre el neumático y la llanta.

Un compuesto de caucho no curado tiende a fluir durante la operación de curado, disminuyendo de ese modo su calibre efectivo o espesor. Esto ocurre particularmente en la zona del talón y en la zona del revestimiento interior del neumático donde es elevada la presión de curado. En el tipo anteriormente des-

5 crito de tira compuesta, la cura previa y parcial del compuesto rígido le permite conservar su calibre o espesor durante la operación de curado del neumático, pero el curado previo hace que la tira sea inherentemente seca, presentando un problema de adhesión entre ella y las demás partes del neumático durante las operaciones de construcción y curado. Las capas externas del compuesto de caucho blando, pehajoso y no curado ayudan a superar esta deficiencia y proporcionar la necesaria adhesión no curada de forma que la tira compuesta no se separe de los trozos  
10 restantes del neumático antes de su curado final. No obstante, sigue habiendo un problema de adhesión, porque algunas capas (las capas exteriores) se adhieren a una capa parcialmente curada.

15 Por otra parte, estas tiras compuestas de la técnica anterior han sido de fabricación difícil y cara. El procedimiento ha sido el de laminar la tira rígida interior; simeterla a una operación de curado, en la que se cura parcialmente; y a continuación, laminar las tiras blandas y pegajosas a ambos lados de la tira entonces rígida para formar el laminado compuesto final. Esta operación ha sido muy cara y ha llevado mucho tiempo  
20 en el pasado, e incluye varios pasos diferentes. Debido a las limitaciones de operación de laminado, exigía también el uso de tiras más gruesas para un margen apropiado de seguridad, de lo que es necesario para realizar las funciones en el producto final.  
25

30 El procedimiento del producto de la presente invención ha simplificado y perfeccionado notablemente la tecnología de tiras compuestas, permitiendo de ese modo la utilización de tiras compuestas, no sólo en las zonas anteriores, sino también en zonas que no eran factibles antes de este desarrollo. Tiras que

empleen esta invención pueden utilizarse en los neumáticos como el revestimiento impermeable al aire que cubre la periferia interior del neumático o como la tira de goma antiabrasiva situada en la zona del talón del neumático que se pone en contacto con la brida de la llanta de la rueda cuando se monta o se infla el neumático.

La tecnología y la invención de la presente solicitud no se limitan a estos lugares de una rueda de neumático. La tecnología puede aplicarse a varios productos finales, tales como cintas transportadoras y productos industriales.

El procedimiento y el producto de la invención son particularmente útiles cuando es necesario conseguir que un material conserve un cierto espesor en el producto final. Anteriormente, se solía conseguir esto utilizando un exceso en la cantidad del material, para asegurar que estuviese presente el mínimo necesario en el producto final después de que se hubiese encogido en los pasos de la elaboración. El procedimiento anterior de pre-curado parcial, aunque representaba una ayuda, seguía teniendo esta deficiencia porque sólo podía obtenerse un curado parcial; el curado completo hubiera hecho inutilizable el material curado debido a su mala adhesión.

La presente invención proporciona un laminado perfeccionado, alterando selectivamente alguna de las capas del laminado de forma que las capas se curen parcial o totalmente cuando se someten a irradiación o no quedan afectadas por la irradiación y permanezcan sin curar.

Esta técnica elimina al menos uno de los pasos de los procedimientos anteriores. En esta técnica, la tira compuesta se obtiene por calibrado o laminado, o bien, preferentemente, por coextrusión. Los compuestos de caucho de las diversas ca-

pas han sido sensibilizados o desensibilizados selectivamente, para reaccionar en diversos grados a la irradiación. La tira compuesta se somete acto seguido a irradiación en la que la capa o las capas sensibilizadas se curan total o parcialmente y no quedan afectadas la capa o capas desensibilizada. Como opción, todas las capas pueden ser desensibilizadas en diferentes grados de forma que el compuesto tenga todas sus capas curadas en cierto grado con diferentes capas curadas en grados distintos. Esto da lugar a diferentes capas en el compuesto con distintas características físicas, que podrían utilizarse en la fabricación última del producto final, como en la aplicación de la tira de goma antiabrasiva, que hemos expuesto anteriormente.

Un objeto de la presente invención es el de proporcionar una tira compuesta que pueda fabricarse de forma relativamente económica y poco complicada.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar una tira compuesta en la que el espesor de las capas separadas depende de la cantidad de la capa necesaria para realizar su función y no de los problemas inherentes a la fabricación de las tiras.

Un objeto más de la presente invención es el de proporcionar una tira compuesta en la que una de las capas o más están sensibilizadas para curarse total o parcialmente cuando se someten a irradiación y otras capas están desensibilizadas para que no queden afectadas por la irradiación.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar una tira compuesta en la que todas las capas están sensibilizadas para curarse total o parcialmente, pero algunas de ellas están sensibilizadas en grados diferentes, de forma que son distintas las características físicas de las capas.

Estos y otros objetos aparecerán evidentemente por la descripción detallada que sigue de la invención.

La presente invención se refiere a la tecnología de la obtención de laminados compuestos de diversas capas de material y el laminado resultante. Se sabe que los compuestos de caucho pueden sensibilizarse para que se curen total o parcialmente cuando se someten a irradiación. La utilización de este concepto por parte de la invención representa una novedad por el hecho de que ciertas capas del laminado se hacen con materiales sensibilizados y otras capas con materiales desensibilizados; esto da lugar a un compuesto que tiene capas curadas y no curadas después de ser sometido a irradiación. Esta técnica permite la producción de laminados compuestos en los que unas capas determinadas tienen características físicas predeterminadas que son muy convenientes en la fabricación del producto final. Por ejemplo, el revestimiento interior de un neumático de rueda debe ser suficientemente impermeable al aire, para impedir que entre en el neumático el aire de la cámara de inflado. Si el aire entra en el neumático, se dilatará, debido al calor generado durante el funcionamiento, y llegará incluso a producir la separación del neumático. Los materiales más impermeables al aire, por ejemplo, los cauchos de butilo halogenado, no poseen una buena pegajosidad y adhesión para la construcción, son blandos, y pierden espesor en las zonas de alta presión, cuando el neumático se dilata y vulcaniza en el procedimiento de vulcanización.

Es preciso que el revestimiento interior sea suficientemente impermeable al aire y conserve su estabilidad dimensional de forma que no pierda el espesor en esta zona de alta presión del neumático produciendo un espesor insuficiente para detener eficazmente el paso del aire al interior del neumático.

Es también necesario que el revestimiento interior tenga una adhesión suficiente para que se pegue a los trozos adyacentes del neumático hasta que este último esté curado. Anteriormente, era necesario colocar un revestimiento interior más grueso de lo necesario para detener eficazmente el paso del aire a través de toda la periferia interior del neumático de forma que se mantuviera el espesor mínimo en las zonas de alta presión (los rebordes de la huella) del neumático. La presente invención elimina la necesidad de proporcionar el revestimiento interior grueso a través de toda la periferia del neumático. Cuando se utiliza una técnica de coextrusión de perfil, se puede extruir un revestimiento interior contorneado en el que se aumenta el espesor en las zonas de mayor presión del neumático sin aumentar el espesor en las zonas de baja presión. Esto da lugar a un ahorro importante de material ya que puede utilizarse la cantidad mínima de material necesario en toda la periferia del revestimiento interior.

Esta invención permite, también, la fabricación de un revestimiento interior en el que las capas interiores del laminado pueden diseñarse de forma que proporcionen ciertas características al laminado total y las capas exteriores diseñarse de manera que proporcionen una adhesión de formación de forma que no ocurra ninguna separación antes de la vulcanización del neumático. Esto se consigue haciendo que una de las capas interiores esté formada por un compuesto de butilo halogenado que proporcionará la impermeabilidad al aire necesaria, otra capa interior compuesta por una mezcla de caucho de polibutadieno que proporciona la rigidez a la exposición a las irradiaciones de forma que mantenga su integridad dimensional durante la operación de vulcanización, y una capa exterior a ambos lados que comprende

un compuesto de caucho natural con suficiente adherencia para pegarse a los componentes contiguos del neumático y así mismo en la zona del empalme del revestimiento interior. Las dos capas interiores están sensibilizadas a la degradación o reticulación o se curan cuando son expuestas a la irradiación, mientras que las capas exteriores están desensibilizadas, de forma que este tratamiento con irradiación no afecta a ninguna de las características de adhesión. Esta tira compuesta puede fabricarse con calibres muy inferiores a las tiras de la técnica anterior, gracias a esta técnica, ahorrando de ese modo una cantidad apreciable de materias primas y de costes.

La misma tecnología puede aplicarse a la tira de goma antiabrasiva de un neumático. Esta tira está situada en la zona del talón del neumático y se pone en contacto con la brida de la llanta durante el funcionamiento del neumático. Es necesario que esta tira resista la elevada abrasión que sufre el neumático en esta zona, por diferentes materiales según las propiedades deseadas y el uso final. Es fundamental para la presente invención que algunas de las capas sean sensibilizadas o desensibilizadas selectivamente para reaccionar al tratamiento de irradiación y proporcionar estas propiedades deseadas. Como opción, todas las capas pueden estar sensibilizadas en grados diferentes, por diferentes niveles o tipos de agentes sensibilizantes, de forma que la tira compuesta irradiada tenga características físicas diferentes en sus capas.

Se ha comprobado que algunos productos químicos son útiles para acelerar, en diversos grados, la cura de los compuestos de caucho por irradiación y se han encontrado algunos productos químicos útiles para desacelerar o inhibir el curado de los compuestos de caucho por irradiación. Estos acelerado-

res y retardadores se clasifican como agentes sensibilizantes o desensibilizantes. El tipo de caucho utilizado en el compuesto es crítico y dicta el tipo de acelerador o retardador que funcionará. El tipo de acelerador o retardador variará cuando se utilizan diferentes tipos de caucho en el compuesto y la cantidad de estos productos químicos variará según el tipo de caucho utilizado o la dosis (cantidad) de irradiación que recibe el compuesto de caucho.

Específicamente, se ha determinado que el paradicloro benzeno (PDCB) es un acelerador eficaz para el curado por irradiación en los compuestos de caucho. Se ha comprobado igualmente que algunos de los tioeterpolitioles son aceleradores eficaces; en la Tabla I se indican los politioles específicos que han sido evaluados y se ha comprobado que son útiles. El compuesto 2 identificado en esta tabla se utilizó en los ejemplos que siguen y en ellos se designa como "TEPT".

T A B L A I

POLITIOETER-POLITIOLES DERIVADOS DE POLIADICIONES DE TRIENO-DI TIOL ó TRIENO-H<sub>2</sub>S.


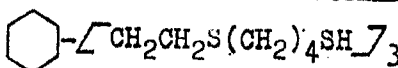
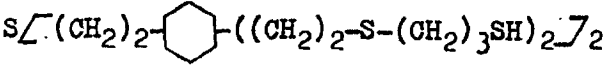
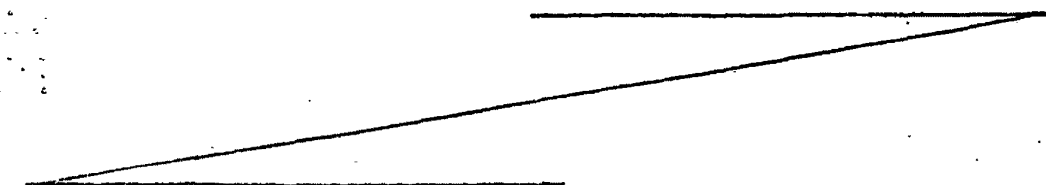
Compuesto	FUNCION TIOL SH EQUIV./g	ESTRUCTURA QUIMICA IDEALIZADA Y DERIVACION
1	0,0050	 $\text{S(CH}_2)_3\text{SH}$ a partir de clodocetrieno y 1,3-propanditíol.
2	0,0082	$\text{S(CH}_2\text{CH}_2\text{-}\langle\text{hexagon}\rangle\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2\text{)}_2$ a partir de trivinil-ciclohexano y H <sub>2</sub> S
3	0,0045	$\text{S(CH}_2\text{CH}_2\text{-}\langle\text{hexagon}\rangle\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{S(CH}_2)_2\text{SH})_2\text{)}_2$ a partir de trivinil-ciclohexano y etanolditíol

TABLA I (Continuación)

<u>Compuesto</u>	<u>FUNCION TIOL SH EQUIV./g</u>	<u>ESTRUCTURA QUIMICA IDEALIZADA Y DERIVACION</u>
4	0,0041	 a partir de trivinil-ciclohexano y 1,4-butan-ditíol
5	0,0049	 a partir de trivinil-ciclohexano y 1,3-propanditíol.

Se ha determinado igualmente que entre los retardadores efectivos del curado por irradiación o de la degradación se incluyen los aceites aromáticos, los aceleradores del curado con azufre, el azufre y algunos antioxidantes y/o antiozonantes de caucho, del tipo de la difenilamina sustituida, tales como la N-(1,3-dimetilbutil)N'-fenil-p-fenilendiamina.

En la Tabla II se enumeran algunos antioxidantes/antiozonantes comerciales que se han encontrado útiles como retardadores del curado por irradiación. Una proporción mayor de hinchamiento indica un mayor efecto retardador. La relación de hinchamiento se obtuvo componiendo una parte del antioxidante particular con 100 partes de caucho de polibutadieno, sometiendo el compuesto a 5 Megarrads de irradiación, sumergiendo la muestra en tolueno durante 48 horas a la temperatura ambiente y midiendo el peso del caucho hinchado contra el peso del caucho se-



T A B L A II

PRUEBA	ANTIOXIDANTE	COMPOSICION QUIMICA	RELACION DE HINCHAMIENTO
	Ninguno	---	11,5
5	DBPC	2,6-di-t-butil-para-cresol	15,1
	Cristales de Santowhite	4,4'tiobis(6-t-butil-m-cresol)	13,6
	PBNA	fenil-beta-naftilamina	14,7
	Blanco de Age rita	sin-di-betanaftil-p-fenilendiamina	11,9
10	Santoflex 13	N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina	27,4

La dosis de irradiación que se utiliza para llevar a la práctica la presente invención depende de diversas variables el tipo de caucho y el compuesto de caucho, el acelerador o retardador utilizado en el compuesto de caucho, el nivel del acelerador o retardador utilizado en el compuesto de caucho, el espesor de la capa de material, el espesor de las capas adyacentes de materiales, el orden de las capas de material, el número de las capas de material y si la irradiación se aplica a uno o ambos lados de la tira compuesta. Se obtiene la combinación adecuada que proporciona las propiedades físicas deseadas en la tira compuesta.

La dosis puede también controlarse por la cantidad de energía empleada de forma que los electrones no penetren completamente en la tira. Esto da lugar a una irradiación de parte de la tira, pero no de toda ella.

La Figura 1 es una vista en sección transversal parcial de la presente invención incorporada en una tira de goma antiabrasiva para neumáticos.

La Figura 2 es una vista en sección transversal par-

cial de la presente invención incorporada en un revestimiento interior para neumáticos.

5 La Figura 3 es una vista en sección transversal parcial de la presente invención incorporada en un revestimiento interior contorneado para neumáticos.

La Figura 4 es una vista en sección parcial de otra realización de la presente invención, que se utiliza para un revestimiento interior autoobturador para neumáticos.

10 La Figura 5 es una vista en sección transversal parcial de un neumático que incorpora la presente invención como una tira de goma antiabrasiva y un revestimiento interior.

15 En la Figura 1 el laminado compuesto se representa genéricamente con el número 10, con una capa interna, rígida y sensibilizada 12, y dos capas externas desensibilizadas 11; la capa interna es un compuesto de caucho que comprende 100 partes de una solución de copolímero de estireno/butadieno, 80 partes de un negro de carbón de refuerzo, 4 partes de PDCB y otros ingredientes del compuesto, excluyendo los aceleradores de azufre y de curado por azufre. Las dos capas exteriores, 11, son un compuesto de caucho que comprende 100 partes de caucho natural, 45 partes de negro de carbón, y otros ingredientes para el compuesto, incluyendo los siguientes que retardan la degradación por irradiación: Santoflex 13, Aceite aromático, azufre y aceleradores de curado por azufre.

25 En la presente invención, el laminado 10, después de su construcción, se somete a un tratamiento de irradiación que degrada a la capa 12 y no afecta a las capas 11. El laminado se coloca entonces en el producto final y se realizan los pasos siguientes del proceso para dar el producto final, incluida su vulcanización, que cura las capas 11 y no degrada la capa 12.

30

En la aplicación de la presente invención, el laminado compuesto 10, puede obtenerse por calandrado o coextrusión. Se prefiere el procedimiento de coextrusión, ya que proporciona un mejor control del espesor de las capas a calibres inferiores una mejor adhesión entre las capas y permite la formación de laminados con contornos en posiciones preseleccionadas, tales como las que se muestran en la figura 3. Para demostrar la viabilidad de la presente invención, se fabricaron laminados compuestos con una lámina de compuesto de caucho natural blando formada por 100 partes de caucho natural, 45 partes de negro de carbón y otros ingredientes tales como Santoflex 13, aceite aromático, azufre y aceleradores de curado por azufre, todos los cuales tienen un efecto de desensibilización en el curado por irradiación, y una capa de un compuesto de caucho duro, formada por 100 partes de un copolímero en solución de estireno/butadieno, 80 partes de negro de carbón de refuerzo y 4 partes de PDCB, un agente sensibilizante. En este laminado compuesto, el compuesto de caucho natural tenía un espesor de 0,1143 cm y el compuesto en solución de estireno/butadieno tenía un espesor de 0,0889 cm. Estas capas fueron separadas por dos capas de Mylar y una capa de dosimetría de celofán azul para medir la dosis de irradiación utilizada. Dos pares idénticos de muestras de laminados compuestos se sometieron inicialmente a irradiación por un lado y se les dió la vuelta, sometiénolos a irradiación por el otro lado; una irradiación doble. Después de este paso de irradiación se desmontaron los laminados. Se comprobaron las propiedades físicas (datos de esfuerzo-tensión) de las capas de uno de cada par de tales tiras. Estos resultados se dan en la Tabla III en la columna "/Curado por Irradiación". Las capas separadas de las tiras irradiadas restantes recibieron un curado térmico adicio-

nal durante 10 minutos a 328°F en un molde de calibre 0,040, determinándose sus propiedades físicas. En la Tabla III se dan estos resultados bajo la columna "Curado por irradiación y Térmico". De esta forma se realizaron tres pruebas separadas, cada una a una dosis diferente, tal como se indica en la Tabla III.

T A B L A III

	<u>PRUEBA</u>	<u>CURADO POR IRRADIACION</u>		<u>CURADO POR IRRADIACION Y TERMICO</u>	
	<u>Compuesto de caucho</u>	<u>Caucho natural desensibilizado</u>	<u>Stereon sensibilizado</u>	<u>Caucho natural desensibilizado</u>	<u>Stereon sensibilizado</u>
10	<u>PRUEBA 1</u>				
	Dosis media 8,6 Megarads				
15	Resistencia a la tracción (libras/pulgada cuadrada)	590	2285	2860	2490
	Módulo (1/p <sup>2</sup> ) a				
	100% de alargamiento	45	570	285	670
	200% de alargamiento	75	1290	800	1815
20	300% de alargamiento	150	2240	1590	-
	Alargamiento a la rotura (%)	560	300	445	260
	<u>PRUEBA 2</u>				
25	Dosis media 11 Megarads				
	Resistencia a la tracción (1/p <sup>2</sup> )	840	2620	2895	1695
	Módulo (1/p <sup>2</sup> ) a				
	100% de alargamiento	50	605	260	530
	200% de alargamiento	90	1495	700	1200
30	300% de alargamiento	190	2515	1435	-

TABLA III (Continuación)

	PRUEBA	CURADO POR IRRADIACION		CURADO POR IRRADIACION Y TERMICO	
		Caucho natural desensibilizado	Stereon sensibilizado	Caucho natural desensibilizado	Stereon sensibilizado
5	Compuesto de caucho				
	Alargamiento a la rotura (%)	630	315	460	260
	<u>PRUEBA 3</u>				
	Dosis media 12,3 Megarrads				
10	Resistencia a la tracción (l/p <sup>2</sup> )	855	2440	2595	2050
	Módulo (l/p <sup>2</sup> ) a				
	100% de alargamiento	55	705	220	610
15	200% de alargamiento	100	1745	690	1425
	300% de alargamiento	205	-	1295	-
	Alargamiento a la rotura (%)	595	265	455	265

20 Estos datos demuestran claramente la viabilidad de la presente invención, demostrando que la capa sensibilizada se cura por el paso de irradiación, la capa desensibilizada no se cura, la capa desensibilizada se cura por el paso posterior de vulcanización y la capa sensibilizada no queda afectada negativamente por el paso posterior de vulcanización.

25 En la Figura 2 se representa en general con 20 el laminado compuesto, que tiene dos capas exteriores 21, y dos capas interiores diferentes, 22 y 23. Esta realización demuestra la aplicación de la presente invención a un laminado compuesto que tiene al menos tres compuestos separados de caucho. Las capas 30 exteriores 21, que comprenden un compuesto de caucho blando di-

señado para tener una buena adhesión en la formación, se desensibilizan contra la exposición por irradiación, por ejemplo, incluyendo en la misma agentes desensibilizantes tales como el Santoflex 13. La capa interior 22 es un compuesto de caucho relativamente duro con una base de caucho de polibutadieno, reforzado con negro de carbón. Contiene agentes sensibilizantes (tales como el TEPT) que aceleran la degradación por irradiación. Este compuesto se curaría cuando fuera sometido a irradiación de forma que no fluiría durante los pasos siguientes de la elaboración. El compuesto está diseñado de manera que conserve su espesor en el producto final.

La capa 23 se sensibiliza de nuevo a la degradación por irradiación, por ejemplo, por medio del agente de sensibilización TEPT. Esta capa comprende una base de caucho de butilo halogenado que es impermeable al aire. La capa está diseñada de manera que conserve su forma durante los pasos posteriores de la elaboración y proporcione una barrera contra el paso del aire desde la cámara interior de aire de un neumático al cuerpo del neumático. También aquí, después de la construcción, este laminado es irradiado y compuesto en el producto final que se somete a los pasos posteriores de elaboración para completar su fabricación.

Esta realización de la invención no se limita al orden de las capas que se exponen en la Figura 2: se piensa que la presente realización pueda contener una o más tiras internas de diversas composiciones, destinadas a responder a una necesidad específica para la aplicación de la tira compuesta. Por ejemplo, la capa 22 podría eliminarse del laminado compuesto si la rigidez a la degradación irradiada de la capa 23 es suficiente para conservar el calibre de la capa en todos los pasos posteriores

de fabricación. De igual modo, pueden añadirse capas adicionales para superar otros problemas.

5 La Figura 3 representa otra realización del laminado compuesto del revestimiento interior que se representa en la Figura 2. En la Figura 3, las capas exteriores 31 comprenden igualmente un compuesto de caucho blando que se desensibiliza contra el curado por irradiación y posee una buena adhesión para la formación. La capa 32 es también una capa de caucho duro que se desensibiliza para que se cure cuando se someta a irradiación. Esta capa comprende un caucho en solución de polibutadieno y negro de carbón como refuerzo. La capa 33 es también una capa de caucho duro formada por un caucho de butilo halogenado y un negro de carbón de refuerzo. Esta capa es la capa impermeabilizante que se opone al paso del aire.

15 La Figura 3 demuestra la realización contorneada de la presente invención, en la que las capas 32 y 33 son más gruesas en una zona predeterminada del neumático en la que el revestimiento interior está sometido a la más alta presión en las operaciones de conformado y curado. En esta realización, el espesor de cada capa se mantiene en la misma proporción de las demás capas en todo lo ancho de la tira. El exceso de espesor en esta zona impide que pierda espesor el revestimiento interior y la decoloración del cordón (los cordones del cuerpo realmente salen del revestimiento interior adelgazado) que podría ocurrir en esta zona del neumático. Esta tira contorneada proporciona el espesor necesario en las zonas que plantean más problemas sin tener que conservar dicho espesor en toda la anchura de la tira como había que hacer con los laminados de la técnica anterior.

30 La Figura 4 representa otra realización de un laminado compuesto para revestimiento interior. En la Figura 4 el lami-

nado se designa en general con el número 40. Contiene dos capas exteriores 41, formada por un compuesto de caucho blando destinada a tener una buena adhesión en la formación y que está desensibilizada contra el curado por irradiación, por ejemplo, por la inclusión de un antioxidante tal como el Santoflex 13. Dentro de las capas 41 se encuentran situadas dos capas intermedias 42 y 43. Estas capas comprenden un compuesto de caucho duro que contiene caucho de butilo halogenado y negro de carbón de refuerzo que han sido sensibilizados para el curado por exposición a la irradiación, por ejemplo, con la inclusión de TEPT. Entre las capas 42 y 43 se encuentra una capa de poliisobutileno 44, sin ningún agente sensibilizante ni desensibilizante. Este material puede o no contener algún material de refuerzo, como por ejemplo el negro de carbón. Unos puentes 45 y 46, del mismo material utilizado en las capas 42 y 43, conectan entre sí las capas 42 y 43. Estos puentes forman unas bolsas que contienen la capa 44.

Cuando se somete a irradiación el laminado de la Figura 4, las capas 41 no quedan afectadas y permanecerán blandas y adhesivas, para proporcionar adhesión durante los pasos posteriores de la elaboración del producto final. Las capas 42 y 43 se curarán total o parcialmente, proporcionando una cimentación rígida y dura para el laminado compuesto. El material de la capa 44 se degradará por escisión de cadena y formará un material líquido y pastoso. Este compuesto puede aplicarse entonces como revestimiento interior de un neumático y someterse al paso posterior de vulcanización. El neumático resultante tendrá un revestimiento interior que contiene bolsas del material de poliisobuteno líquido. Este material actuará como obturador ante cualquier punción que pueda ocurrir en el neumático proporcionando

con ello la capacidad de autoobtención al neumático. Los puentes 45 y 46 son necesarios para mantener la integridad del laminado compuesto después del paso de la irradiación, debido al hecho de que la capa 44 se licua por el paso de irradiación.

5 El laminado de la Figura 4 es factible porque la irradiación provoca la escisión de la cadena del poliisobutileno, mientras que la reticulación que ocurre no equilibra la degradación, debido a esta reacción de escisión de cadena del material. El caucho de butilo standard, un copolímero de poliisobutileno  
10 e isopreno, se degrada en un cierto grado por irradiación, pero esta degradación queda compensada por una reacción simultánea de reticulación. Las mismas dos reacciones de compensación ocurren en los cauchos de butilo halogenado, excepto que la reacción de reticulación predomina más en el butilo halogenado que  
15 el butilo standard. Esta forma de comportarse los cauchos de butilo demuestra la naturaleza crítica del tratamiento por irradiación y la importancia de seleccionar los agentes adecuados de sensibilización o desensibilización para cada caucho específico.

20 Se piensa que estas situaciones de escisión de cadena en relación con la reticulación, puedan emplearse también en un laminado de tres capas en el que las dos exteriores son compuestos de caucho blandos y pegajosos, desensibilizados para resistir el curado por irradiación y la capa interior contiene una  
25 mezcla de polímeros, tales como el poliisobutileno y el caucho de butilo halogenado. Cuando se irradia el poliisobutileno se degrada y forma un líquido que quedará atrapado en el caucho de butilo halogenado y reticulado. Este compuesto tendrá características de autoobtención.

30 La Figura 5 presenta un neumático que contiene la pre-

sente invención. El neumático se muestra en general con el número 50 y tiene la superficie de rodadura 51, las paredes laterales 52 y los talones 53. La tira de goma antiabrasiva, descrita en la Figura 1, 10, se coloca en la zona del talón del neumático, donde éste se pone en contacto con la llanta. El revestimiento interior descrito en la Figura 2, 20, se coloca en la periferia interior del neumático. Las demás características del neumático pueden ser de cualquiera de las construcciones conocidas, (radiales, desviados, desviados y prensados) para neumáticos de turismos, camiones, aviones, todo terreno, tractores o industriales.

La Tabla IV demuestra las características de sensibilización y desensibilización de algunos productos químicos en un producto compuesto de caucho con la siguiente fórmula básica:  
 Copolímero en solución de estireno/butadieno(SBR): 100 partes  
 Negro de carbón para refuerzo (CB): 50 partes

Cada comparación se enumera debajo de un número de prueba; la primera columna indica los ingredientes de la fórmula básica anterior. La segunda columna, el módulo a diferentes alargamientos y la última, la dosis media de irradiación a la que se expuso cada compuesto. En las pruebas, los dos compuestos fueron laminados entre sí e irradiados; a continuación se separaron, determinándose las propiedades físicas de cada uno.

T A B L A IV

PRUEBA	Módulo al alargamiento			Dosis media en Megarrads
	100 %	200 %	300 %	
SBR/CB	187	-	-	7,3
SBR/CB+3,5 TEPT <sup>®</sup>	1004	-	-	7,2
<u>PRUEBA 2</u>				
SBR/CB+3,5 TEPT	889	-	-	7,6
SBR/CB+3,5 Santoflex 13	127	-	-	7,2

TABLA IV (Continuación)

	Módulo al alargamiento			Dosis media en Megarrads	
	100 %	200 %	300 %		
	<u>PRUEBA 3</u>				
	SBR/CB	219	325	-	6,9
5	SBR/CB+1,5 TEPT, 2 PDCB**	632	1824	-	7,1
	<u>PRUEBA 4</u>				
	SBR/CB+3,5 Santoflex 13	178	213	-	6,9
	SBR/CB+1,5 TEPT, 2 PDCB	623	1706	-	6,9
10	<u>PRUEBA 5</u>				
	SBR/CB+1,5 TEPT, 2 PDCB, 30 aceite nafténico**	235	683	1447	8,3
	SBR/CB+3,5 Santoflex 13, 30 aceite aromático**	48	57	68	8,0
	<u>PRUEBA 6</u>				
15	SBR/CB+1,5 TEPT, 2 PDCB, 20 aceite nafténico	315	1090	-	10,1
	SBR/CB+3,5 Santoflex 13, 20 aceite aromático	68	85	-	10,1
	<u>PRUEBA 7</u>				
	SBR/CB+1,5 TEPT, 2 PDCB, 10 aceite nafténico	405	1165	2267	7,8
20	SBR/CB+3,5 Santoflex 13, 10 aceite aromático	88	110	145	7,6
	<u>PRUEBA 8</u>				
	SBR/CB+1,5 TEPT, 2 PDCB, 20 aceite nafténico	325	1033	-	9,6
25	SBR/CB+3,5 Santoflex 13, 20 aceite aromático	55	55	-	3,5
	<u>PRUEBA 9</u>				
	SBR/CB+20 aceite nafté- nico	141	302	702	9,9
	SBR/CB+20 aceite aromá- tico	75	101	143	10,0

TABLA IV (Continuación)

	Módulo de alargamiento			Dosis media en
	100 %	200 %	300 %	<u>Megarrads</u>
<u>PRUEBA 10</u>				
SBR/CB+3,5 TEPT	293	963	1793	8,3
SBR/CB+3,5 Santoflex 13, 20 aceite aromá- tico	57	72	92	8,2

5

10

15

20

25

- # TEPT = Tioeterpolitiol (compuesto 2 de la Tabla 1)
- # PDCB = p-diclorobenzeno
- ~~###~~ aceite nafténico = Sunthene 4240
- ~~####~~ aceite aromático = Dutrex 726

Estos datos demuestran el cuidado selectivo del compuesto de caucho en un laminado cuando han sido sensibilizados o desensibilizados los compuestos de caucho para reaccionar por el tratamiento por irradiación. Todas estas pruebas fueron sometidas al tratamiento de irradiación por ambos lados, excepto la Prueba 6, que se irradió en un único lado; el lado que tiene la mayor dosis.

La Tabla V demuestra la aplicación de la presente invención en una tira compuesta en la que la capa interior se cura por irradiación y no quedan afectadas las dos capas exteriores. Estos laminados fueron preparados con tres capas conteniendo cada una una solución de copolímero de estireno/butadieno, según se indica en la Tabla V. Se colocó una película de Mylar entre cada capa para facilitar la separación posterior. Los laminados se sometieron a un tratamiento de irradiación en ambos lados; las capas se separaron a continuación, determinándose las propiedades físicas de cada capa:

T A B L A V

LAMINADO A	Calibre (pulgas)	Dosis (Mega- rrads)	Módulo al 300% de alargamien to ( $1/p^2$ )	Resisten- cia a la tracción ( $1/p^2$ )	Alarga miento (%)
5 A. 100 SBR/CB 40 aceite aromático/- 2 Santoflex 13	0,021	3,8	41	51	800
B. 100 SBR/CB/ 50CB/2PDCB	0,030	3,5	258	822	733
10 C. 100 SBR/50 CB/2 Santo- flex 13	0,33	3,75	143	303	992
<u>LAMINADO B</u>					
15 A. 100 SBR/70 CB/2 Santo- flex 13, 40 aceite aro- mático	0,023	5,7	67	107	840
B. 100 SBR/50 CB/2 PDCB	0,034	5,4	383	1391	713
C. 100 SBR/50 CB/2 Santo- flex 13	0,035	6	196	628	860

20  
Estos datos demuestran que el curado por irradiación de la capa interior sensibilizada de un laminado de tres capas mientras que las capas exteriores desensibilizadas no quedan afectadas por el tratamiento por irradiación. Las capas exte-  
25  
riores conservan su pegajosidad a la formación mientras que la capa interior se endurece y conservará sus dimensiones.

30  
La dosis recibida por las capas en los ejemplos anteriores se midió con el uso de tiras de azul de colofán conteniendo colorante de azul de metileno. Estas tiras se aplicaron a la parte superior e inferior de los laminados que había que irra-

diar. Se tomaron mediciones de la densidad óptica en las tiras antes y después de la irradiación. La irradiación reduce el colorante a estado incoloro, siendo la cantidad de blanqueamiento proporcional a la dosis de irradiación recibida por la tira.

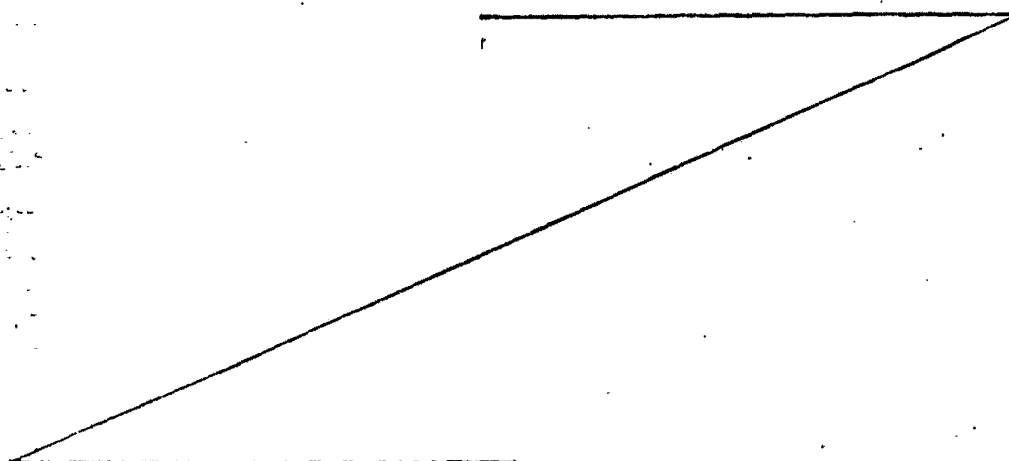
5           La dosis en la tira se determina por un trazado del cambio de densidad óptica (antes y después de la irradiación) en función de la cantidad de la dosis. La dosis media en una capa se calcula por la dosis superficial y una curva de distribución profundidad-dosis previamente determinada para el acelerador particular de electrones que se utilice. Una dosis uniforme a través de cada capa se obtiene con una selección apropiada de la cantidad de energía de electrones y la técnica de la dosificación a ambos lados.

10

          La presente invención aprovecha al máximo la teoría del laminado de que cuanto mayor es el número de superficies de contacto mayor es la resistencia al deslizamiento del laminado. Esta invención hace posible obtener laminados que tienen más capas y capas más gruesas de las obtenidas previamente. Las superficies de contacto distribuyen más uniformemente los esfuerzos de dilatación y proporcionan al laminado una mayor estabilidad dimensional.

15

20



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la fabricación de laminados que contienen como mínimo dos capas de compuestos de caucho, caracterizado porque comprenden las etapas de: (a) proporcionar al menos a una de las capas de laminado un agente sensibilizante que fomenta la reticulación cuando se somete a irradiación; (b) montar las capas en relación contigua para formar el laminado; y (c) someter el laminado a irradiación para reticular, al menos parcialmente, la capa o capas sensibilizadas; para obtener un laminado en el que dos o más de las capas difieren en su grado de reticulación.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos una de las capas que comprenden el laminado lleva un agente de desensibilización que retarda la reticulación cuando se somete a irradiación.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la capa sensibilizada se encuentra situada entre dos capas desensibilizadas.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando el laminado contiene al menos cinco capas de compuestos de caucho, comprende las etapas de: proporcionar a las dos capas exteriores un agente de desensibilización que retarda la reticulación cuando se somete a irradiación; proporcionar a dos capas interiores un agente de sensibilización que fomenta la degradación cuando se somete a irradiación; proporcionar a una capa media situada entre las capas sensibilizadas un material que se descompone cuando se expone a la irradiación; montar el laminado con la capa media situada entre las dos capas sensibilizadas y una de las capas desensibilizadas situada fuera de las capas sensibilizadas; y someter el laminado a irradia-

ción de forma que las capas se reticulen de forma diferente, reticulándose las capas sensibilizadas en mayor grado que la capa desensibilizada, y descomponiéndose la capa media para proporcionar un producto blando.

5           5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las capas quedan reticuladas diferencialmente después de exposición a la irradiación.

          6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque todas las capas son curadas, al menos parcialmente, cuando se someten a irradiación.

10

          7ª.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque al menos una de las capas sensibilizadas varía de espesor en su sección transversal de forma que el laminado queda contorneado para proporcionar más de la capa variable en algunas de las zonas predefinidas a lo largo de su anchura.

15

          8ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque al menos una de las capas contiene un agente desensibilizante que retarda la reticulación cuando se procede a la irradiación, de forma que las capas quedan reticuladas de forma diferente después de su exposición a la irradiación.

20

          9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque cuando el laminado contiene al menos tres capas, las dos capas exteriores contienen un agente desensibilizante que retrasa la reticulación por irradiación y al menos una de las capas interiores contiene un agente desensibilizante que fomenta la reticulación o degradación, cuando se procede a la irradiación, de forma que las capas quedan reticuladas de forma diferente después de su exposición a la irradiación.

25

          10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque las capas exteriores contienen azufre y acelerado-

30

res del curado a base de azufre, de forma que las capas exteriores se vulcanizarán cuando se expongan a un tratamiento térmico posterior.

5 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque cuando tiene al menos tres capas, una capa interior contiene un material que se descompone cuando se somete a irradiación y las capas contiguas y exteriores a la capa interior contienen agentes sensibilizantes que fomentan la reticulación cuando se someten a irradiación, de forma que el laminado, después de exposición a la irradiación, tiene una capa interior descompuesta dentro de un mínimo de dos capas exteriores parcialmente reticuladas.

10 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 5 u 11, caracterizado porque cuando tiene al menos tres capas, una capa interior contiene un material que se descompone para formar un líquido cuando se expone a irradiación y un material que se reticula cuando se expone a irradiación, de forma que la capa interior tiene un líquido atrapado dentro de un material reticulado después de exposición a la irradiación.

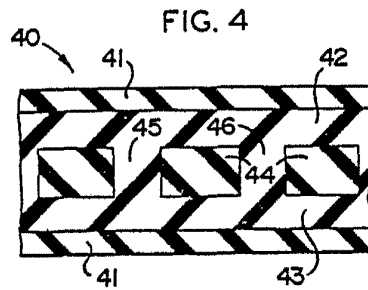
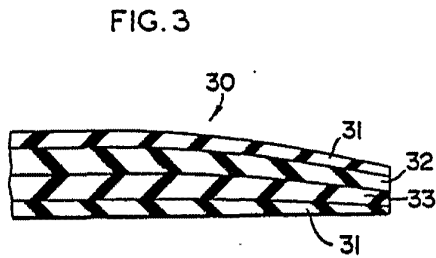
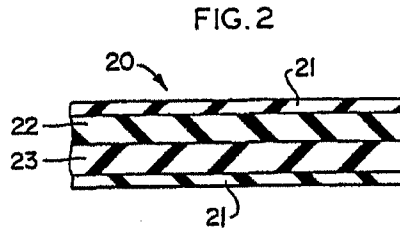
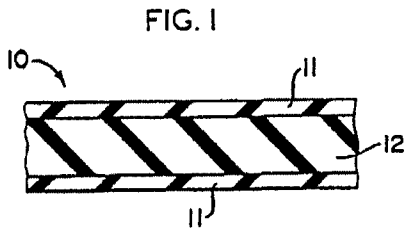
15 20 13<sup>a</sup>.- Procedimiento para la fabricación de laminados que contienen, como mínimo, dos capas de compuestos de caucho, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

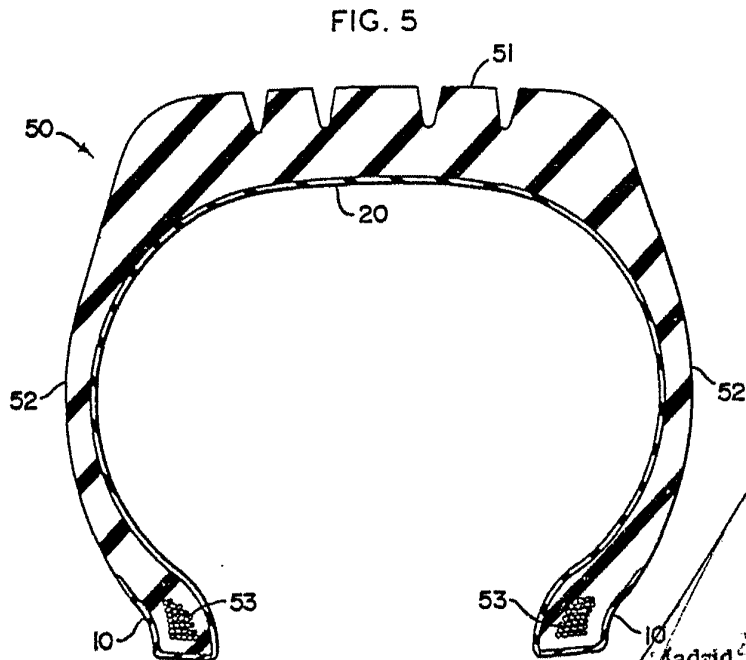
25 AGO, 1977

Madrid

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY  
I. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p.p. Firmado: Alejandro Calle López



ESCALA  
VARIABLE



Madrid 25 JUN 1977

A. M. QUIJERO ACERO Y PARRA  
p.p. firmado: Alejandro Cella López