

260194

PATENTE DE INVENCIÓN  
=====

Your Order No. FA/9503 - Case D-3277,

260194

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Perfeccionamientos en cubiertas para vehículos".

=====

*Solicitante:* DUNLOP RUBBER COMPANY LIMITED, entidad inglesa,  
residente en 1 Albany Street, Londres, Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con cubiertas para  
vehículos de motor.

Entre las muchas propiedades deseables de las  
cubiertas están su poder de adherencia a la carretera, que  
5. tienen por resultado unas cortas distancias de frenado,





23

- buena actuación en la toma de curvas y mantenimiento en carretera o comodidad en la marcha, falta de chirridos en la toma de curvas o en los frenazos bruscos, ruidos apagados por lo general, etc. Especialmente por lo que
5. atañe al poder de adherencia a carreteras húmedas y a los chirridos, las cubiertas ordinarias hechas de caucho natural o sintético del tipo corriente de copolímero de butadieno-estireno, con una relación de peso butadieno: estireno de 77:23 aproximadamente, dejan muchísimo que
10. desear.

- Sabido es que las cubiertas que poseen una banda de rodamiento hecha de goma de butilo presentan mejor poder de adherencia sobre pavimentos húmedos y prácticamente no producen chirridos. Sin embargo, este
15. material posee ciertas graves desventajas sobre la goma natural y la goma de copolímero de butadieno-estireno aludida anteriormente. En primer lugar, es muy impermeable al aire, con el resultado de que, como la cubierta se forma capa por capa, es difícil asegurarse de que no
20. quede atrapado aire entre capas adyacentes; este aire atrapado forma "ampollas" que constituyen un serio y oculto origen de debilidad en la cubierta terminada. Además, la goma de butilo es difícil de ligar a otros materiales, dificultándose así su empleo en cubiertas
25. compuestas en las que, por ejemplo la banda de rodamiento es de una composición diferente a la del cuerpo de la cubierta, dificultándose igualmente mucho la obtención de una buena adherencia entre las cuerdas de la cubierta y la goma. Además, la goma de butilo se desgasta con
30. bastante facilidad.



2010

Es un objeto de la presente invención proporcionar cubiertas que posean un mejorado poder de adherencia y no produzcan chirridos, en comparación con las construídas con goma natural o gomas ordinarias de copolímero de butadieno-estireno, sin las desventajas que acompañan a la goma de butilo, antes citadas.

- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
- La invención comprende cubiertas en las que por lo menos el material de la banda de rodamiento incluya un copolímero de un dieno combinado con un mono-eno, en el que la proporción de dieno sea por lo menos del 30% por peso, poseyendo el citado material en su forma vulcanizada una temperatura de transición de segundo orden superior a  $-35^{\circ}\text{C}$ , ordinariamente de  $-35$  a  $0^{\circ}\text{C}$ . y preferiblemente de  $-30$  a  $-10^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de transición de segundo orden, que se considera como la temperatura a la que un elastómero pasa de un estado parecido al del vidrio a otro análogo al de la goma, se determina ordinariamente trazando una propiedad dependiente de la temperatura contra la temperatura. La curva así obtenida desciende en dos secciones, y el punto de discontinuidad entre ellas se toma como la temperatura de transición de segundo orden. Las temperaturas de transición de segundo orden que se dan en esta especificación fueron determinadas por mediciones de la dilatación térmica a diferentes temperaturas; este método es bien conocido y lo describe por ejemplo M.L. Dannis en "J. Applied Polymer Science", 1 121 (1959).

Para los fines de la presente especificación, el término "copolímero" ha de entenderse como indicador de polímeros derivados de dos o más monómeros, es decir,

- 30.

260194



como inclusivo de los denominados terpolímeros y polímeros más complejos.

5. El componente dieno del copolímero es convenientemente el butadieno, si bien pueden emplearse otros dienos conjugados, por ejemplo el isopreno.

10. El componente mono-eno puede ser ventajosamente el estireno, pero también puede ser por ejemplo un alquilacrilato inferior, por ejemplo acrilato de metilo, etilo, isopropilo o t-butilo, un ciano o haloalquil acrilato o metacrilato, por ejemplo acrilato de 2-clorometilo, alfa-cloroacrilato de metilo, o acrilato de 2-cianoetilo, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, una N-alquil o N,N-dialquil acrilamida o metacrilamida, vinil piridina o metil vinil piridina,
15. una alquil isopropenil cetona o una alquil vinil cetona. Si se desea, puede usarse más de un dieno y/o mono-eno.

20. Las proporciones relativas del dieno y el mono-eno se eligen de manera que den un producto que tenga, al componerse, una temperatura de transición de segundo orden comprendida dentro de los límites especificados. Más particularmente, resultan muy satisfactorios los copolímeros de butadieno y estireno, con un contenido de estireno del 35% o más, ordinariamente entre el 35 y el 60% y especialmente entre el 40 y el 50%,
25. por peso, Si se emplea la metil isopropenil cetona en lugar del estireno, se empleará preferiblemente en una proporción del 35 al 50% por peso. Los copolímeros pueden obtenerse por los métodos convencionales (usados por ejemplo en la producción de goma sintética ordinaria
30. de copolímeros de estireno) alterando simplemente las

260194



proporciones de los materiales iniciales.

Algunos ejemplos específicos de temperaturas de transición de segundo orden determinadas para varias composiciones de goma adecuadas para su uso como materiales para bandas de rodamiento de cubiertas, son:

- |     |  |             |
|-----|--|-------------|
| 5.  | Una composición de goma natural típica                                     | -55°C ± 2°C |
|     | Composición copolímera de butadieno-estireno<br>contenido de estireno, 23% | -45°C ± 2°C |
|     | Composición copolímera de butadieno-estireno<br>contenido de estireno, 42% | -31°C ± 2°C |
| 10. | Composición copolímera de butadieno-estireno<br>contenido de estireno, 48% | -27°C ± 2°C |

- No es preciso que la totalidad de la cubierta esté hecha de los copolímeros antes descritos; así, una banda de rodamiento que comprenda uno o más de esos copolímeros puede emplearse en combinación con un cuerpo de cubierta de goma natural o una goma sintética del tipo ordinario de copolímero de butadieno-estireno, y la facilidad con que los copolímeros pueden ser adheridos a otros materiales hace mucho más satisfactoria esta técnica que con goma de butilo. Normalmente se usarán los ingredientes ordinarios para la preparación, y la construcción del revestimiento puede ser también de cualquier tipo conocido, por ejemplo puede emplear hilos de rayón, nylon o acero de elevada tenacidad. También pueden emplearse extensores de aceite, y en tales casos el copolímero debe prepararse con un elevado valor Mooney, de manera que después de extenderse, su valor Mooney se halle en el grado normal de elaboración.
- 15.
- 20.
- 25.

- Pueden efectuarse varias modificaciones de la invención tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, la banda de rodamiento puede comprender zonas
- 30.



alternadas que incluyan respectivamente copolímero dieno-mono-cno de temperatura de transición de segundo orden superior a  $-35^{\circ}\text{C}$  y goma natural o una goma de copolímero ordinario de butadieno-estireno.

5. En la siguiente descripción de la invención, se hará referencia a los adjuntos dibujos, en los que:

La figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre elasticidad y temperatura para varias gomas.

10. La figura 2 es un gráfico en el que se halla trazada la pérdida de energía (lo inverso de elasticidad) contra la temperatura sobre unos valores inferiores para varias gomas.

15. La figura 3 es un gráfico que muestra las relaciones entre la temperatura del pavimento a que puede usarse una cubierta y la temperatura de máxima pérdida de energía.

Y la figura 4 es un gráfico en el que se traza el coeficiente de fricción de la cubierta (superficie húmeda) contra la temperatura para varias gomas.

20. En los dibujos, las abreviaturas GR-S y SBR se refieren a un copolímero de butadieno-estireno con un contenido de estireno del 23% por peso, y MIK indica metil isopropenil cetona.

25. Se considera que los excelentes resultados, en particular la combinación de un bien poder de adherencia y la ausencia de chirridos, con una general comodidad de rodamiento y la resistencia a la abrasión, que se obtienen de acuerdo con la invención, han de atribuirse a la relación general entre la elasticidad y la pérdida de energía del copolímero empleado y la temperatura. En

30.



la figura 1 de los dibujos se muestra una curva típica relacionando la elasticidad con la temperatura de un copolímero de butadieno-estireno que contiene aproximadamente un 50% de estireno, y como se verá, a unas temperaturas relativamente bajas la elasticidad es baja también, y en consecuencia la pérdida de energía es elevada, mientras que a superiores temperaturas la elasticidad es considerablemente superior. La superficie de la cubierta que forma contacto efectivo con la superficie del pavimento estará normalmente a una temperatura que es aproximadamente igual o sólo ligeramente superior a la temperatura de esta última superficie, y por consiguiente la elasticidad en esta zona será baja, con el resultado de un buen poder de adherencia y ausencia de chirridos. Sin embargo, fuera de la superficie del pavimento la temperatura de la cubierta sube como resultado del trabajo efectuado en la deformación continuamente variante de la cubierta. Es importante evitar que la temperatura suba demasiado, por ejemplo por encima de 80°C bajo las condiciones ordinarias, y a tal fin se requiere una elevada elasticidad (es decir una baja pérdida de energía). Las ventajas de las cubiertas de la invención pueden atribuirse así al hecho de que, en condiciones de trabajo, hay una amplia diferencia entre la elasticidad en la superficie y en el cuerpo de la cubierta, de manera que en ambas zonas sea del orden requerido para producir los mejores resultados. Esto es imposible con la goma natural y con la goma de copolímero ordinario de butadieno-estireno, en las que la elasticidad no cambia mucho dentro de los valores ordinarios de

260 124



temperatura de funcionamiento.

- Por lo expuesto se comprenderá que las gomas a emplear de acuerdo con la invención podrían definirse también en cuanto a su temperatura de máxima pérdida de energía, que no sería muy diferente de la temperatura de la superficie del pavimento. La temperatura de máxima pérdida de energía puede determinarse mediante la máquina de pérdida de energía rotatoria, descrita por Bulgin y Hubbard en "Trans.Inst.Rubber Ind." vol. 34 No. 5. En la figura 2 de los dibujos se indican unas curvas que muestran la relación de la pérdida de energía con la temperatura, y como puede verse, un copolímero de butadieno-estireno que contiene aproximadamente un 41% de estireno tiene un punto de máxima pérdida de energía a unos  $-2^{\circ}\text{C}$ , mientras que cuando el contenido de estireno es del 48%, la pérdida máxima de energía se produce a unos  $+4^{\circ}\text{C}$ . Además, con estos dos copolímeros, la pérdida de energía es superior al 70% a temperaturas de unos  $-12$  a  $+10^{\circ}\text{C}$ , y de  $-1$  a  $+18^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Una goma de butadieno-metil isopropenil cetona, con un contenido de cetona del 40%, ofrece unas cifras similares a las de las gomas de butadieno y estireno con un contenido del 41% de estireno. Con una goma de copolímero ordinario de butadieno-estireno, por otra parte, la pérdida máxima de energía ocurre a unos  $-20^{\circ}\text{C}$ , y la pérdida ha descendido ya por debajo del 70% a  $-4^{\circ}\text{C}$ , mientras que a  $18^{\circ}\text{C}$  ha descendido en un 52% aproximadamente; la goma natural tiene una pérdida máxima de energía a unos  $-40^{\circ}\text{C}$  y a  $18^{\circ}\text{C}$  la pérdida de energía es sólo del 41% aproximadamente.

Los anteriores hechos ofrecen importantes

260194



- implicaciones relacionadas con la temperatura de la superficie de rodamiento (que bajo ordinarias condiciones de rodaje puede considerarse aproximadamente igual a la temperatura del pavimento) a la que la cubierta ofrece una óptima sujeción al suelo, y también con la temperatura mínima a que puede usarse aquélla con seguridad. La figura 3 demuestra esto con más precisión que la anterior explicación, mostrando las curvas que relacionan estas temperaturas con la temperatura de máxima pérdida de energía. Por estas curvas puede verse que el copolímero que contiene un 48% de estireno (figura 2) ofrece una óptima sujeción al pavimento a una temperatura de éste de unos 15°C, y el que contiene un 42% de estireno a unos 8°C. En contraste, un copolímero que tenga un 23% de estireno ofrecerá una óptima sujeción al pavimento a la temperatura, mucho menos útil, de unos -11°C y la goma natural a unos -32°C.

- Además de las favorables relaciones entre elasticidad o pérdida de energía y temperatura exhibidas por los copolímeros de butadieno-estireno, de un contenido de estireno comprendido entre el 40 y el 60%, y especialmente entre el 40 y el 50%, estos mismos copolímeros tienen sus máximos coeficientes de fricción de la cubierta a temperaturas mucho más cercanas a las normales temperaturas del pavimento que la goma natural y las gomas de copolímeros ordinarios de butadieno-estireno. Efectivamente, como puede verse en la figura 4, el coeficiente de fricción contra una superficie húmeda se halla a un máximo poco más o menos a la misma temperatura que la pérdida de energía. Por ejemplo, a unos 14 a 20°C, una cubierta de



201194

- copolímero que tenga un 50% de estireno presenta un coeficiente de fricción de 0,7 o superior, en comparación con 0,4 aproximadamente para un copolímero que contenga un 23% de estireno, y bastante menos para la
5. goma natural a 20°C. Con un contenido de estireno del 42%, el copolímero tiene un coeficiente de 0,7 o superior a 3-11°C. mientras que a esta última temperatura el coeficiente es de 0,47 y 0,43 para la goma de copolímeros ordinarios de butadieno-estireno y para la goma
10. natural, respectivamente.

- Aunque la goma de butilo tiene una relación elasticidad-temperatura del mismo tipo general que los copolímeros especificados, éstos últimos son más permeables al aire en un grado tal que, aunque no disminuyan
15. sustancialmente las cualidades de contención del aire de la cubierta acabada, facilitan el asegurar la ausencia de ampollas formadas por la retención de aire durante la formación de la cubierta. Además se facilita en ellos mucho más la adherencia a otros materiales, de manera
20. que las cubiertas que contienen tales polímeros son más fuertes a este respecto, siendo también más resistentes a la abrasión, con lo que las cubiertas que contienen dichos polímeros tienen una mayor duración que aquéllas que poseen una banda de rodamiento de goma de butilo.

25. Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1.

- Se compuso un copolímero de butadieno y estireno con un contenido de estireno del 40% por peso y preparado con un elevado valor de viscosidad Mooney,
30. como sigue:



0194

Partes por peso

	Copolimero	100
	Aceite extensor	37,5
	Azufre	2,2
5.	Cicloexilbenciltiacil sulfenamida	1,2
	Acido esteárico	1,0
	Oxido de zinc	4,5
	Aceite mineral	5,0
	"Nonox" HFN (Antioxidante - una mezcla de arilaminas)	1,0
10.	"Santoflex" AW (Antioxidante)	1,0
	Negro de horno ("Phillblack" O)	70,0

Las cubiertas provistas de una banda de rodamiento moldeada con esta composición y de un cuerpo con igual composición o de goma natural resultaron poseer un poder de adherencia considerablemente superior al de cubiertas similares provistas de una banda de rodamiento de goma natural o de copolímero de butadieno-estireno con un contenido del 23% de estireno, y hallarse exentas de chirridos, produciendo además menos ruidos en general.

15. Su resistencia a la abrasión era mejor que la de las cubiertas provistas de una banda de rodamiento similar de goma de butilo. Estas cubiertas son particularmente adecuadas para uso en climas templados y fríos.

EJEMPLO 2.

25. Se compuso un copolímero de butadieno y estireno como se describe en el ejemplo 1, poseyendo un contenido de estireno del 48% por peso y preparado a un elevado valor de viscosidad Mooney. Las cubiertas producidas con esta composición poseían unas propiedades muy similares a las del ejemplo 1, pero eran más adecuadas para uso en

30.



260194

condiciones tropicales, aunque como las del ejemplo 1, eran útiles también para climas templados.

EJEMPLO 3.

5. Se preparó un copolímero, a un valor normal de viscosidad Mooney, de un 60% por peso de butadieno y un 40% por peso de metil isopropenil cetona (temperatura de transición de segundo orden, -30°C), y se compuso como sigue:

	<u>Partes en peso</u>
10. Copolímero	100
Azufre	2,5
Cicloexilbenciltiacilsulfenamida	1,0
Acido esteárico	1,0
Oxido de zinc	5,0
15. "Nonox" ZA (Antioxidante y antiozonante)	2,0
Plastificador ("D.A.P.")	5,0
Negro de horno ("Philblack" O)	35,0

20. La composición así obtenida se empleó en la fabricación de cubiertas como en el ejemplo 1, y las cubiertas así producidas resultaron poseer propiedades muy similares a las descritas en el ejemplo 1.

N O T A

25. 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 patente presentada en Inglaterra con fecha 13 de agosto de 1959, nº 27683/59, acogiendo por lo tanto a los beneficios

30.

260194



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: "Perfeccionamientos en cubiertas para

5. vehículos"; caracterizándose por lo siguiente:

12.- Perfeccionamientos en cubiertas para vehículos, caracterizados porque por lo menos el material de la banda de rodamiento comprende un copolímero de un dieno conjugado con un mono-eno, en el que la proporción de dieno es por lo menos de un 30% por peso, teniendo el citado material en su estado vulcanizado una temperatura de transición de segundo orden superior a  $-35^{\circ}\text{C}$ .

10.

22.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizados porque el material tiene una temperatura de transición de segundo orden de  $-35^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ .

15.

32.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizados porque el material de la banda de rodamiento comprende una goma de copolímero de butadieno-estireno con un contenido de estireno del 35% al 50% por peso.

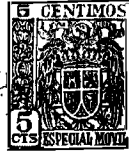
20.

42.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizados porque el material de la banda de rodamiento comprende un copolímero de butadieno y metil isopropenil cetona que tiene un contenido de cetona del 35 al 50% por peso.

25.

52.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizados porque el cuerpo de la misma comprende una composición de goma natural o una composición de goma sintética que no tiene una temperatura de transición de segundo orden superior

30.



260194

a -35°C.

6º.- Perfeccionamientos en cubiertas para vehículos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

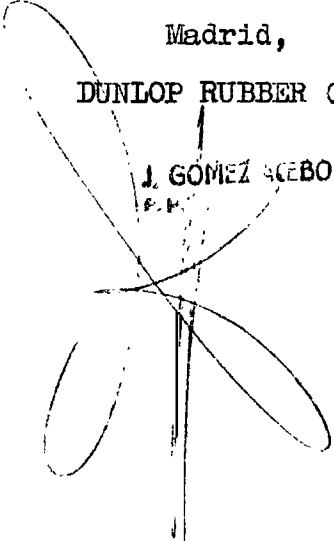
5. Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

5-8 AGO. 1906

Madrid,

DUNLOP RUBBER COMPANY LIMITED.

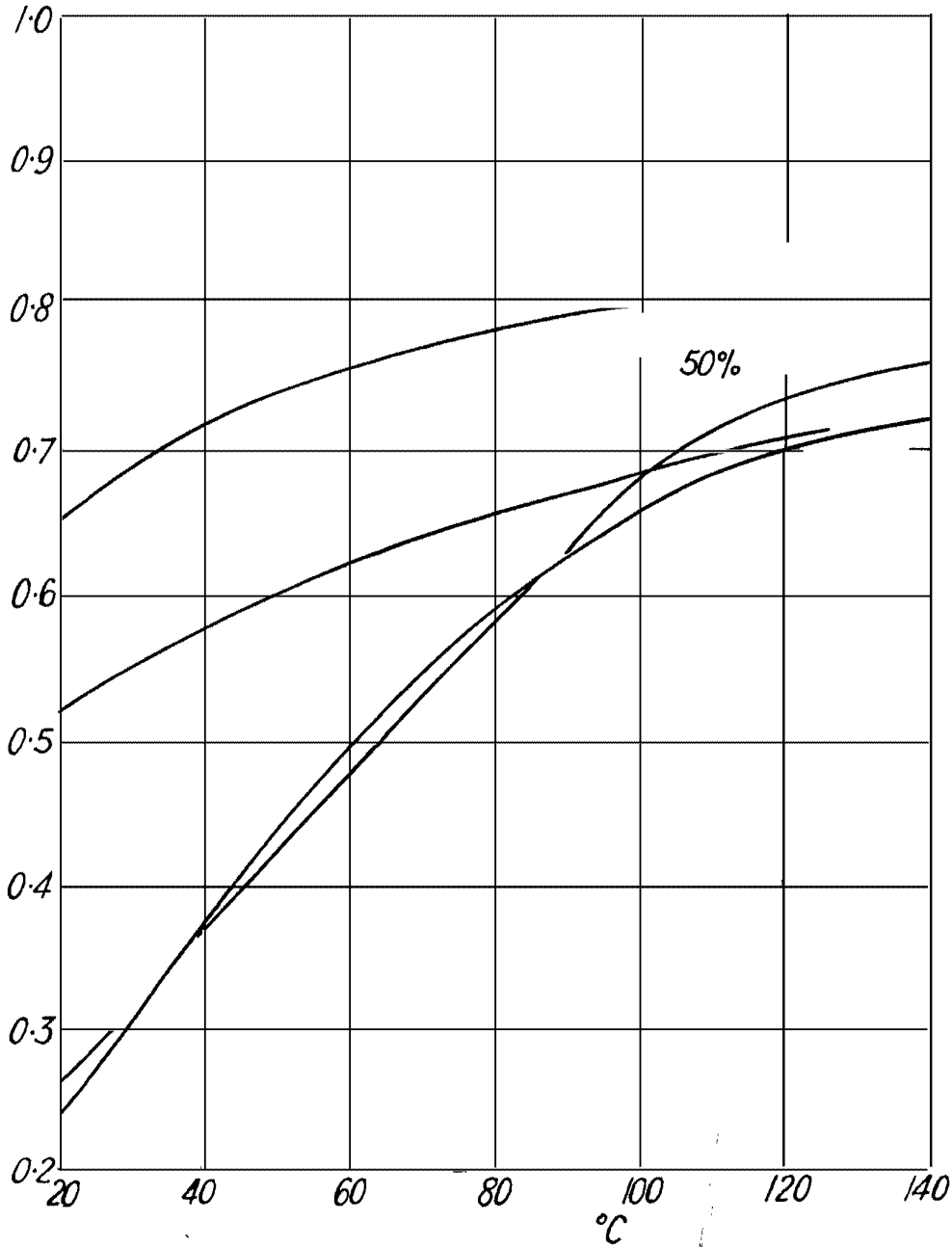
J. GÓMEZ ACEBO Y MODET



ESTADÍSTICA



Fig.1. 260194



Madrid,

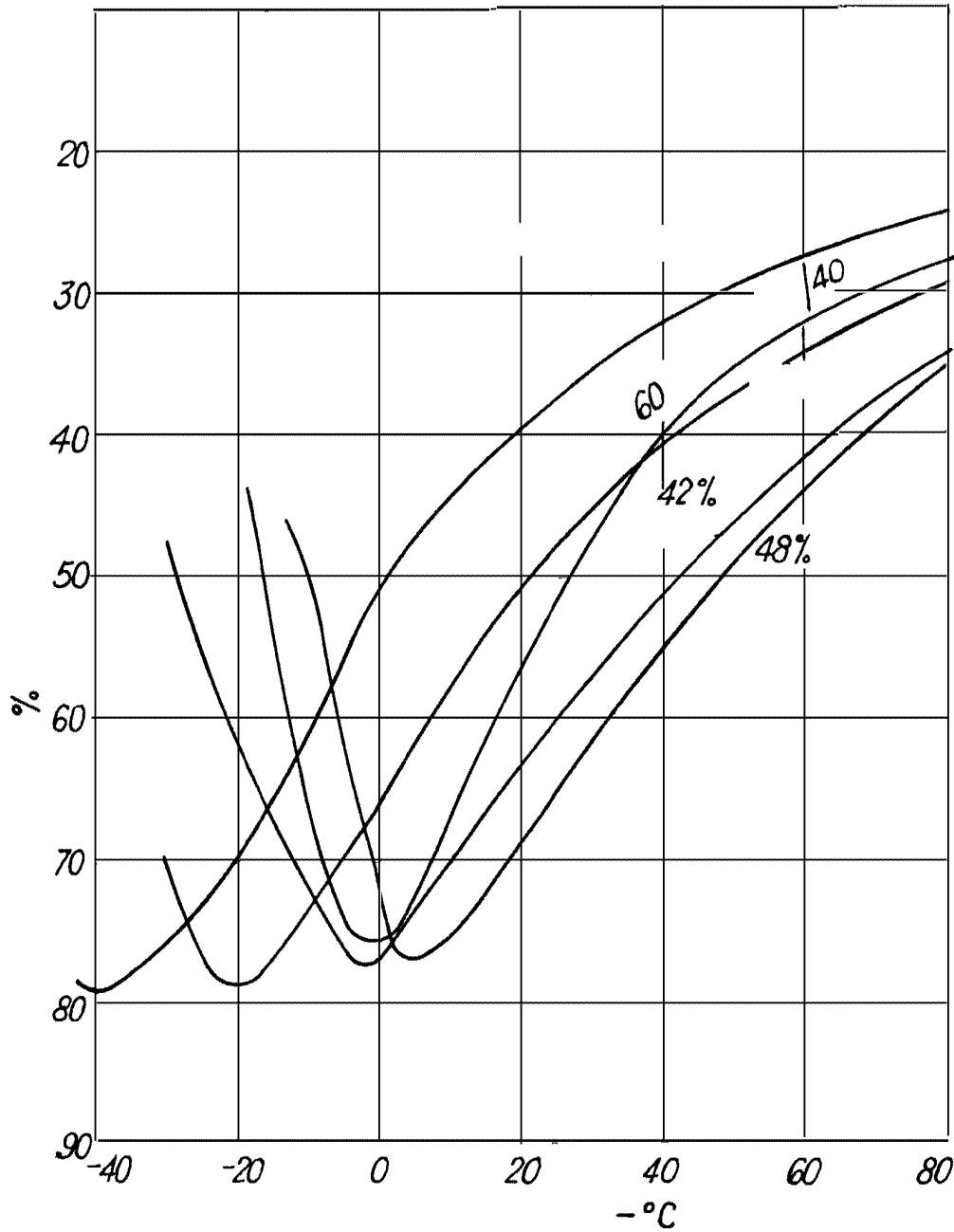
-6 AGO 1954

COMPLUTENSE

Fig. 2.

260194

260194



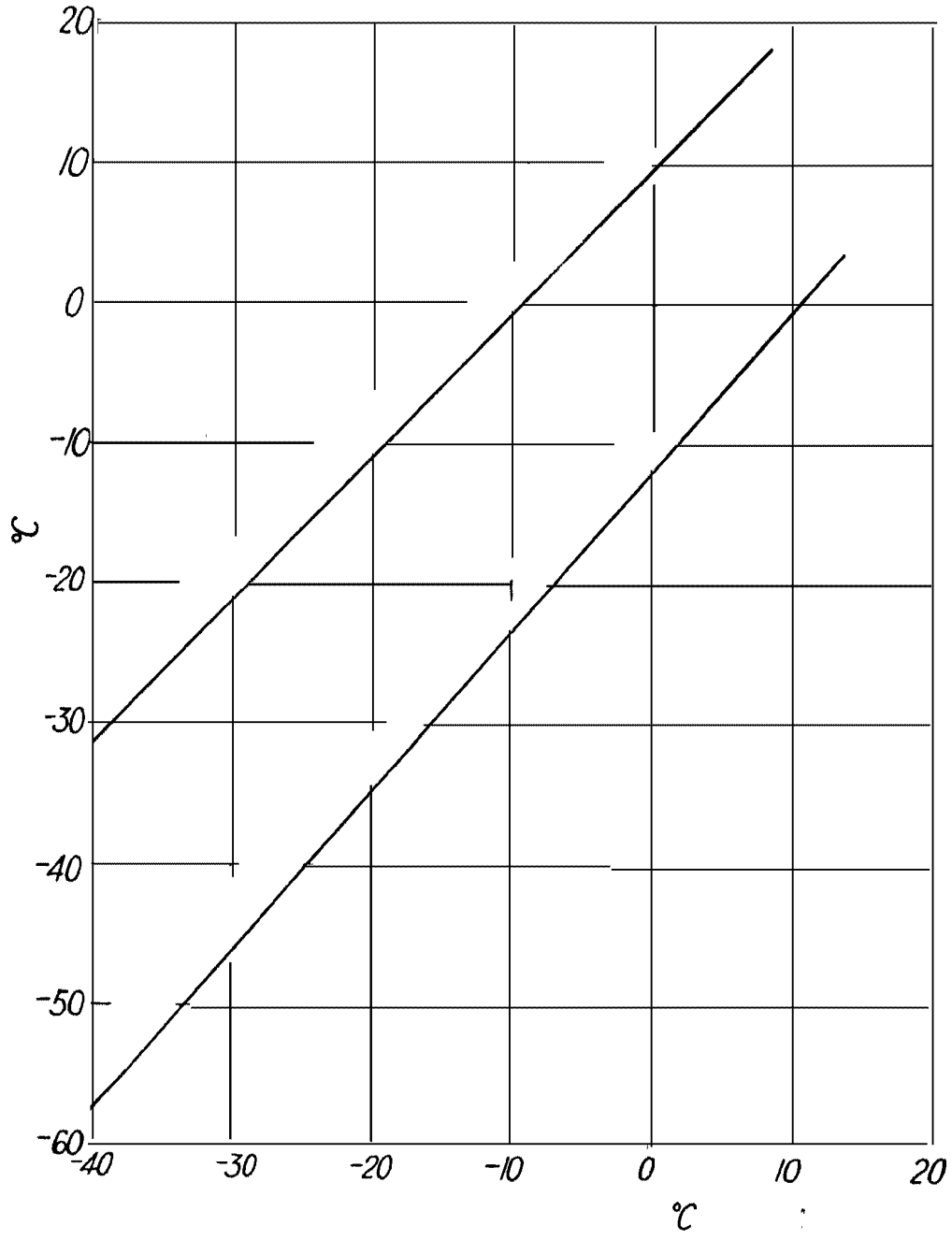
Madrid,

1914

2000

Fig.3.

ESTIMATION OF ...



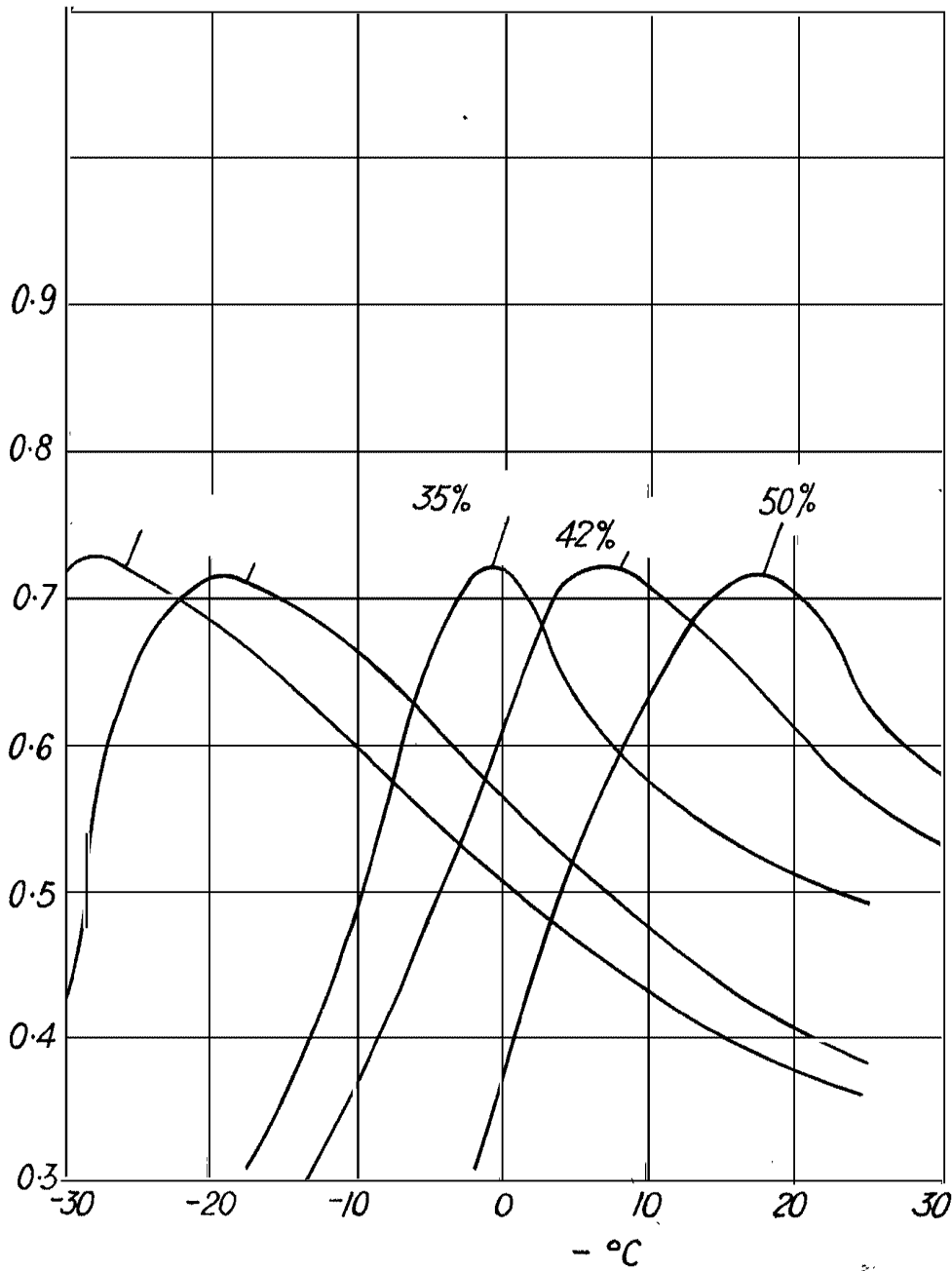
Madrid,

...

260104

MODULO VARIACIONES

Fig. 4.



Madrid,

1950