



303208

303208

PATENTE DE INVENCIÓN

Por 20 años

por "Un método para la obtención de un producto para la aplicación a dispositivos disipadores de energía de histéresis."

a favor de PIRELLI, Società per Azioni, de nacionalidad italiana, domiciliada en; Centro Pirelli, Piazza Dica d'Aosta, nº 3, MILANO (Italia).

-----

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método para la obtención de un producto elastómero conteniendo polibutadieno 1,4-cis, eventualmente asociado a otros elastómeros seleccionados entre las gomas naturales y/o sintéticas, particularmente estudiado con vista a su aplicación en dispositivos disipadores de energía de histéresis.

Tales dispositivos disipadores de energía de histéresis comprenden elementos giratorios rígidos, en forma de esferas o de rodillos cilíndricos metálicos, colocados entre pistas de rodamiento de material viscoelástico, dotadas de movimiento relativo tal que induzcan a rodar tales elementos giratorios rígidos. Estos elementos giratorios rígidos, provocando la deformación del material viscoelástico, producen una disipación de energía y, en consecuencia, una acción de frenado.



Otros tipos de dispositivos disipadores de energía de histéresis comprenden a su vez elementos giratorios en material viscoelástico, en forma de esferas o de anillos o de rodillos cilíndricos, colocados entre pistas de rodamiento en material rígido, dotadas de movimiento relativo tal que induzcan a rodar los elementos giratorios, los cuales deformándose, producen la deseada disipación de energía.

Múltiples son los campos de aplicación de tales dispositivos disipadores de energía de histéresis: estos pueden relacionarse con frenos extinguidores, fricciones, volantes amortiguadores, parachoques, suavizadores, entre otras cosas.

El material viscoelástico destinado a constituir las pistas de rodamiento o los elementos giratorios debe poseer características físicas tales que presente poca deformación y mínima impresión permanente, máxima resistencia a la abrasión y al desgaste, buena propiedad de histéresis y buena resistencia al envejecimiento. También un bajo coeficiente de fricción, dado que el mecanismo de disipación de energía es histerético, es pues conveniente.

En muchas aplicaciones puede demostrarse particularmente ventajoso, al fin de un buen funcionamiento de los dispositivos disipadores de energía de histéresis el hecho que la variación de fuerza o del par resistente por ésta producida sea contenida dentro de los límites tolerables cuando se verifiquen variaciones de temperatura, debidas bien a sobrecalentamiento de los órganos a causa del funcionamiento, bien a cambios de la temperatura ambiente y/o de la velocidad.

En general, se ha encontrado que para tales aplicaciones se puede admitir una variación en el porcentaje de fuerza o



del par resistente respecto al valor inicial del 30 por cien como límite máximo, cuando las condiciones de temperatura en que se desenvuelve el funcionamiento de los frenos sufran una variación del orden de 40 grados centígrados de las condiciones de temperatura ambiente a dispositivo sin funcionar.

El fin de la presente invención es suministrar un método para la obtención de un producto viscoelástico destinado al empleo como constituyente de elementos viscoelásticos, tales como pistas de rodamiento o elementos giratorios de dispositivos disipadores de energía de histéresis, que, además de presentar las características físicas antes expresadas, sea apto de contener la variación de fuerza o del par resistente dentro el límite del 30 por cien para variaciones de la temperatura contenidas dentro del intervalo citado.

La solicitante ha encontrado que el empleo de composiciones elastómeras a base de polibutadieno, ya sea estereoespecífico, como el polibutadieno de alto y altísimo título en unidad monomérica de concadenamiento 1,4-cis, ya sea no estereoespecífico, como el polibutadieno con título de unidad monomérica de concadenamiento 1,4-cis del 20 por cien, se ha demostrado particularmente apto para contener dentro tales límites las variaciones de fuerza o de par resistente al variar la temperatura.

En efecto, han sido realizadas diversas pruebas de funcionamiento de frenos de rodamiento experimentales con pistas constituidas por mezclas elastómeras a base de un cualquier polibutadieno conteniendo unidad monomérica de conca-



denamiento 1,4-cis de valor a lo menos del 20 por cien, y han sido registradas las variaciones del par resistente al variar la temperatura a velocidad constante.

Los frenos de rodamiento que han sido construídos a tal fin están constituídos por elementos giratorios de acero, colocados entre dos pistas constituídas por un producto compuesto de una mezcla a base de polibutadieno 1,4-cis, que ha sido vulcanizado en molde. Las pistas así obtenidas son luego colocadas en dos anillos metálicos coaxiales que llevan en las superficies enfrentadas dos elementos en forma de cajas de pequeño espesor aptas de contener las pistas. Las pistas sufren durante el funcionamiento, movimientos relativos tales que inducen a los elementos giratorios de acero a rodar, con la consiguiente deformación del material viscoelástico.

En particular, se ha hecho una comparación entre los valores de variaciones del par resistente en relación a las variaciones de temperatura obtenidas en el funcionamiento de los frenos con pistas de rodamiento constituídas respectivamente por productos compuestos por mezclas a base de polibutadieno con contenido de forma 1,4-cis de 20 por cien aproximadamente, como el polibutadieno obtenido en emulsión, puesto en el comercio por la "Texas - U.S. Chemical Company" bajo el nombre "Sympol 8.407 E - BR", de polibutadieno con contenido de forma 1,4-cis del 33-35 por cien como el "Diene NF" de la "The Firestone Tire & Rubber Company", de polibutadieno con contenido de forma 1,4-cis del 95 por cien aproximadamente, como el "Cis 4" de la "Phillips Chemical Co.", y de polibutadieno con contenido de forma 1,4-cis del 98 por

303208



cien aproximadamente, como el "Astyr" de la Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica".

Las diversas mezclas han sido compuestas según una misma receta, que se aporta en la tabla 1. Las partes que en ésta  
5 figuran se entienden expresadas en peso:

	<u>TABLA 1</u>	<u>PARTES</u>
	Polibutadieno 1,4-cis	100
	Antioxidante	1
	N-oxidretilbenzotiazol-sulfenamida	1,25
10	Oxido de cinc	5
	Negro HAF	50
	Plastificante	5
	Acido esteárico	2
	Azufre	1,5

15 Los productos compuestos de estas diversas mezclas han sido vulcanizados en molde, a la temperatura de 143 grados centígrados durante 40 minutos. Los vulcanizados obtenidos han sido aplicados a los frenos de rodamiento experimenta-  
les. Tales frenos han sido hechos funcionar, y se han registra-  
20 do las variaciones del par resistente respecto al valor del par inicial al variar la temperatura.

Los resultados obtenidos se han aportado en el diagrama de la figura 1 en el que en abscisas se indican las sobreelevaciones de temperatura respecto a la temperatura ambiente  
25 y en ordenados los porcentajes de variación del par resistente respecto al valor del par inicial.

Se puede fácilmente notar por las curvas resultantes que para un valor de sobreelevación de temperatura respecto a la temperatura ambiente, sin funcionar el dispositivo, del



orden de 40 grados centígrados, las variaciones de porcentaje del par resistente obtenidas en correspondencia del empleo de los cuatro distintos polibutadienos son netamente inferiores al límite del 30 por cien. Se ve además que las curvas tienen trayecto similar, lo que demuestra la posibilidad de emplear cualquiera polibutadieno 1,4-cis a los fines de obtención del producto por el método de la presente invención, con resultados igualmente ventajosos.

El polibutadieno, además de demostrarse particularmente apto de contener la variación de fuerza o del par resistente al variar la temperatura dentro los límites restringidos, responde plenamente a las exigencias que el funcionamiento de los dispositivos disipadores de energía de histéresis requieren, dada la óptima resistencia a la abrasión, el bajo coeficiente de fricción y las estables propiedades de histéresis que tal polímero posee.

Se ha notado que para muchos polímeros polibutadiénicos se encuentra dificultad en la elaboración, cuando se preparan las mezclas con las maquinarias actualmente disponibles. Tales polímeros no se plastifican más que muy limitadamente en el mezclador Banbury o en mezcladores de cilindros. Durante la elaboración en el mezclador éstos se desmenuzan a cierta temperatura y presentan características mediocres de trefilabilidad. Esta dificultad es generalmente superada mezclando, en proporciones variables, estos polibutadienos con otros elastómeros, como la goma natural o la goma butadieno-estirénica.

En algunas aplicaciones particulares de los dispositivos disipadores de energía de histéresis, además de hacerse nece-



saria la constancia de fuerza o del par resistente al variar la temperatura, pueden ser requeridas determinadas propiedades que el polibutadieno 1,4-cis posee en cantidad relativamente moderada, como la resistencia a la laceración o la resistencia a los aceites lubricantes. Se ha comprobado que la adición, en porcentaje limitado, de otros elastómeros, que poseen en mayor cantidad tales propiedades a la composición elastómera a base de polibutadieno 1,4-cis aporta una notable mejora en las características que se imponen para estas particulares aplicaciones, mientras la variación de porcentaje de fuerza o par resistente respecto al valor del par inicial para una variación de temperatura del orden de 40 grados céntigrados de las condiciones de temperatura ambiente queda siempre contenida dentro del límite del 30 por cien.

El objeto de la presente invención es un método para la obtención de un producto constituido por mezclas elastómeras vulcanizables, particularmente aptas de constituir elementos viscoelásticos para dispositivos disipadores de energía de histéresis, caracterizado por el hecho de que tales mezclas comprenden como componente elastómero a lo menos parcialmente polibutadieno 1,4-cis, entendiéndose como tal el polibutadieno obtenido por adición de 1,3-butadieno con unidad de concadenamiento 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2, estando presentes las unidades monoméricas de concadenamiento 1,4-cis en la proporción de a lo menos el 20 por cien, presentando dichos dispositivos disipadores de energía de histéresis una variación en porcentaje de fuerza o del par resistente respecto al valor inicial contenida en el límite del



30 por cien para una variación de las condiciones de temperatura iniciales comprendida en el orden de los 40 grados centígrados.

Según una variante preferida, las mezclas elastómeras son exclusivamente a base de polibutadieno conteniendo unidad monomérica de concadenamiento 1,4-cis, en proporción a lo menos del 20 por cien.

Por el mismo método pueden emplearse mezclas elastómeras vulcanizables caracterizadas por el hecho de comprender polibutadieno 1,4-cis, en cantidad a lo menos de 50 partes en peso, estando constituida la fracción restante por otros elastómeros, tomados ya solos o en combinación, elegidos entre copolímero butadieno-estireno, goma natural, copolímero butadieno-acrilonitrilo, siendo el total de las partes en peso de los componentes elastómeros de dicha mezcla igual a 100.

Los polibutadienos 1,4-cis que son empleados en las mezclas elastómeras que constituyen el producto obtenido por el método de la presente invención pueden ser producidos con uno de los procedimientos de polimerización conocidos que dan polímeros con unidades monoméricas de concadenamiento 1,4-cis en proporción a lo menos del 20 por cien.

Por ejemplo se pueden emplear, además de los ya citados polibutadienos, la "Buna Húls CB" de la "Chemische Werke Húls A.G.", el "Ameripol CB" de la "Goodrich Gulf Chemicals, Inc" el "Cariflex BR" de la Shell Internationale Research Maatschappij, el "Budene 500" de la "The Goodyear Tire & Rubber Company" cuyos porcentajes de forma 1,4-cis

17 AG



292 303208

están comprendidos entre el 90 y el 98 por cien.

Se ha encontrado ahora que una de las características más notable del polibutadieno 1,4-cis es la de tener una moderada variación de parámetros viscoelásticos al variar la temperatura, inferior a la que se tiene con los otros elastómeros, como, por ejemplo, la goma natural o la goma butadieno-estirénica.

La relativa invariación de tales parámetros está en relación con la baja temperatura de transición de 2º orden característica de tal polímero.

La constancia del módulo dinámico y la moderada variación de los parámetros de histéresis que el polibutadieno 1,4-cis presenta al variar la temperatura resultan particularmente interesantes en el caso de empleo de tal elastómero como componente de las mezclas elastómeras destinadas a constituir el producto para las pistas de rodamiento o los elementos giratorios, cuando la aplicación de los dispositivos disipadores de energía de histéresis exija que el funcionamiento se desenvuelva sin perturbaciones debidas a variaciones de temperatura. Es sabido que la suma de los productos parciales de las fuerzas o de los pares frenantes de los elementos giratorios multiplicada por el número de rotaciones por unidad de tiempo es proporcional a la potencia perdida por efecto de la histéresis del material viscoelástico que constituye los elementos giratorios mismos o las pistas de rodamiento. Tal potencia es transformada en calor, que es disipado en el medio circundante.

Por otra parte, el valor de los parámetros de histéresis propios de un elastómero varía según la temperatura que vienen medidos. Resulta por consiguiente evidente que, si para



tal aplicación se emplea un elastómero cuya propiedad de histéresis esté influenciada solo en parte mínima por la variación de temperatura, también la fuerza o el par frenante de los elementos giratorios que, como antes se ha dicho, es proporcional a la potencia perdida por efecto de la histéresis del material viscoelástico empleado, será casi independiente de la temperatura misma. El empleo del polibutadieno 1,4-cis elastómero que responde de lleno a tales características físicas o mecánicas, ha permitido contener dentro de límites bastante moderados las variaciones de fuerza o del par resistente al variar la temperatura.

Es necesario recordar todavía que el polibutadieno 1,4-cis es un elastómero que no posee características particulares de resistencia al aceite mineral. Por ello, cuando en algunas aplicaciones particulares de los dispositivos disipadores de energía de histéresis se hace necesario el empleo de lubricantes derivados de los productos petrolíferos en contacto con las partes viscoelásticas, el uso de productos obtenidos por mezclas basadas exclusivamente en tal elastómero vulcanizados pueden presentar inconvenientes.

Se ha comprobado que, en el caso en que se imponga tal necesidad, la adición, en porcentaje limitado, en la mezcla elastómera que contiene el polibutadieno 1,4-cis, de a lo menos un elastómero resistente a los aceites y a las grasas, como, por ejemplo, la goma butadieno-acrilonitrílica, se muestra generalmente ventajosa, en el sentido que no son comprometidas de manera sensible las características físicas típicas del polibutadieno, y las variaciones de fuerza o del par resistente debidas a variaciones de temperatura son siempre contenidas en el límite del 30 por cien.



Cuando a su vez se hacen necesarios, para aplicaciones particulares unos dispositivos disipadores de energía de histéresis, que el material viscoelástico destinado a constituir las pistas de rodamiento o los elementos giratorios  
5 tenga características de resistencia a la laceración, se adiciona, en porcentaje limitado, en la mezcla elastómera que contiene el polibutadieno 1,4-cis, a lo menos un elastómero dotado de tales propiedades, que, por ejemplo, la goma natural, permita mejorar la poca resistencia a la laceración  
10 del polibutadieno mismo, sin por otra parte modificar apreciablemente las ventajas características típicas.

En las mezclas elastómeras comprendidas en el método para obtener el producto, de la presente invención, el polibutadieno 1,4-cis puede estar presente también en mezcla  
15 con más elastómeros, cuando se verifique la necesidad de que haya a la vez una mejora en más de una de las características antes citadas.

La preparación de las mezclas elastómeras se efectúa mediante los normales procedimientos conocidos en la técnica.  
20

En línea general los cuantitativos de polibutadieno 1,4-cis empleados en las mezclas que comprenden también otros elastómeros, como la goma natural, la goma butadieno-acrilonitrílica, la goma butadieno-estirénica, pueden variar,  
25 siempre no obstante en cantidad superior a las 50 partes en peso de polibutadieno 1,4-cis. Se ha comprobado en efecto que la progresiva disminución de los cuantitativos de polibutadieno 1,4-cis respecto a los otros elastómeros presentes en la mezcla hace que la variación del valor de fuerza o



del par resistente al variar la temperatura resulten siempre más amplias, hasta resultar perjudiciales, para un cierto porcentaje desde aquel momento, al regular el funcionamiento de los dispositivos disipadores de energía de histéresis que  
5 deban mantener tal fuerza o por más constante posible.

Con el producto obtenido por el método de la presente invención se pueden fabricar, por moldeo o de otra manera conveniente, artículos, en particular elementos viscoelásticos, como pistas de rodamiento y elementos giratorios, para  
10 dispositivos disipadores de energía de histéresis, debidamente vulcanizados.

Para su obtención el producto constituido por las mezclas elastómeras que contienen polibutadieno 1,4-cis, o que comprenden, además de tal polímero, a lo menos otro elastóme-  
15 ro, como la goma natural, la goma butadieno-acrilonitrílica y la goma butadieno-estirénica, obtenido según las indicaciones antes expuestas, es adicionado con los ingredientes usuales de vulcanización y de carga, de antioxidantes, de plastifi-  
cantes y otros aditivos, según los esquemas bien conocidos en  
20 la tecnología de las gomas insaturadas. El producto así completado es vulcanizado y moldeado a las condiciones de temperatura y presión requeridas por su composición, teniendo cuidado de obtener vulcanizados con deformación permanente re-  
lativamente baja. Como es sabido en la normal técnica de vul-  
25 canización, se pueden obtener vulcanizados con tal caracterís-  
tica prolongando al tiempo de vulcanización hasta una dura-  
ción igual al triplé, y aún más, del tiempo necesario para obtener el optimun dinamométrico, o bien variando oportunamente en la receta de la mezcla los porcentajes de carga, de

303208



- 13 -

azufre, y de acelerantes, o recurriendo a sistemas particulares de vulcanización o de reticulación, como por ejemplo, por medio de peróxidos, de resinas reticulantes, entre otros.

5 Los artículos elastómeros vulcanizados constituidos con el producto obtenido según el método de la presente invención, conteniendo los oportunos ingredientes y vulcanizados, son particularmente destinados al empleo como constituyentes de elementos viscoelásticos, como pistas de rodamiento o elementos giratorios, de dispositivos disipadores de energía de histéresis, habiéndose demostrado aptos para mantener dentro límites  
10 bastante bajos la variación de fuerza o del par resistente al variar la temperatura y habiéndose revelado poseer además una elevada resistencia a la abrasión y al desgaste, establecer propiedades de histéresis, poca deformación y mínima impresión permanente, bajo coeficiente de frotación y  
15 buena resistencia al envejecimiento.

Las ventajas derivadas del empleo de tales productos elastómeros resultarán más evidentes de los siguientes ejemplos que se aportan a título ilustrativo y no limitativo.

20 Ejemplo 1

Se han constituido frenos de rodamientos experimentales en los cuales las pistas de rodamiento en material viscoelástico están constituidas por productos elastómeros vulcanizados a base de mezclas de polibutadieno 1,4-cis, y copolímero  
25 butadieno-estireno, y se han estudiado las variaciones del par resistente al variar la temperatura.

Tales frenos de rodamiento experimentales están contruidos como se ha indicado en la descripción.

Para tal aplicación, se han constituido productos elastómeros compuestos de mezclas a base de solo polibutadieno



1,4-cis y de solo copolímero butadieno-estireno, ejecutando las mezclas estando comprendidos los dos elastómeros en las relaciones de 75/25; de 50/50 y de 25/75 respectivamente. En la tabla 2 son aportadas las recetas de las diversas mezclas, cuyas partes se entienden expresadas en peso:

5

	<u>TABLA 2</u>	<u>PARTES</u>
	Total contenido elastómero	100
	Fenil beta-naftilamina	2
	N-cidloxil -2- benzotiacil sulfenamina	1
10	Difenilguanidina	0,35
	Oxido de cinc	7
	Negro HMF	60
	Negro Lampback	10
	Plastificante	5
15	Resina de cumarone líquida	1,5
	Acido esteárico	1
	Azufre	3,5

El polibutadieno 1,4-cis empleado en tales mezclas es el polibutadieno con contenido de forma 1,4-cis del 98 por cien aproximadamente de la Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, puesto al comercio bajo el nombre de "Astyr".

Los productos formados por mezclas, a base de polibutadieno 1,4-cis o de copolímero butadieno-estireno, o a base de los dos elastómeros en las distintas relaciones citadas, han sido vulcanizadas, en molde, a la temperatura de 143 grados centígrados durante 60 minutos.

Los vulcanizados así obtenidos han sido aplicados a los frenos de rodamiento experimentales.

303208



- 15 -

Tales frenos han sido hechos funcionar a una determinada velocidad de manera de tener un valor dado del par resistente, que ha sido puesto igual a 100. Luego se ha hecho variar la temperatura, y se han registrado las variaciones de porcentaje del par resistente respecto al valor del par inicial. Los valores obtenidos han sido luego aportados a un diagrama, en el cual las abscisas indican las sobreelevaciones de temperatura respecto a la del ambiente, y las ordenadas los porcentajes de variación del par resistente (figura 2). Los símbolos BR y SER están para indicar respectivamente el polibutadieno 1,4-cis y el copolímero butadieno-estireno.

Como se puede notar por el examen de las curvas resultantes, es evidente que para pequeñas variaciones de temperatura ambiente, las curvas correspondientes a las diversas mezclas se diferencian poco, mientras aumentando las elevaciones de temperatura las curvas se desvían más. Esto significa que la variación del par resistente, que es relativamente moderada en el caso del freno constituido por pistas de productos constituidos con mezclas a base de solo polibutadieno 1,4-cis, también para notables variaciones de temperatura, resulta a su vez siempre más amplia con el progresivo aumento del porcentaje de copolímero butadieno-estireno presente en la mezcla, hasta resultar máxima en correspondencia del empleo del producto constituido con mezcla exclusivamente a base de copolímero butadieno-estireno.

En general, se ha encontrado que para un regular funcionamiento de tales frenos se admite una variación de porcentaje del par resistente respecto al valor del par inicial dependiendo de la variación de temperatura, del 30 por cien comD

303209



límite máximo. Con base a los datos obtenidos en las pruebas antes descritas, se puede saber por que porcentaje respectivo de los dos elastómeros comprendidos en la mezcla tal límite es superado.

5           En efecto si se toma en consideración un valor de sobreelevación de temperatura respecto a la temperatura ambiente, sin funcionar el dispositivo, del orden de 40 grados centígrados, valor que representa un notable cambio de las condiciones de temperatura en que se desenvuelve el funcionamiento de los frenos, se pueden saber por el diagrama precedente los porcentajes de variación del par resistente al variar las cantidades respectivas de los dos elastómeros citados.

10           En el diagrama representativo de la figura 3, en el cual han sido aportados en las abcisas los porcentajes respectivos de polibutadieno 1,4-cis (BR) y de copolímero butadieno-estireno (SBR), y en las ordenadas el porcentaje de variación del par resistente se ve que, para un valor de sobreelevación de temperatura respecto a la temperatura ambiente del orden de 40 grados centígrados, al límite máximo del 30 por cien de porcentaje de variación del par resistente corresponde una mezcla que contiene el 55 por cien de polibutadieno 1,4-cis y el 45 por cien de copolímero butadieno-estireno.

25           Por el examen de las curvas correspondientes a los diversos valores de sobreelevación de temperatura, se puede notar que, siempre quedando firme la limitación del 50 por cien de polibutadieno 1,4-cis presente en la mezcla, es posible emplear mezclas con porcentajes menores de tal elastómero, obteniendo



variaciones de porcentaje del par resistente comprendidas dentro del límite del 30 por cien, con tal que el funcionamiento de los frenos se desenvuelva en un intervalo de temperatura que corresponda a una variación de temperatura respecto a la del ambiente que no exceda los 40 grados centígrados.

### EJEMPLO 2

Se han constituido frenos de rodamiento experimentales en los cuales las pistas de rodamiento en material viscoelástico están constituidas por productos elastómeros vulcanizados a base de mezclas de polibutadieno 1,4-cis y goma natural, y han sido estudiadas las variaciones del par resistente al variar la temperatura.

Tales frenos de rodamiento experimentales están constituidos como se ha indicado en la descripción.

Para tal aplicación se han constituido productos elastómeros compuestos de mezclas a base de solo polibutadieno 1,4-cis y de goma natural sola y mezclas que comprenden los dos elastómeros en las relaciones de 75/25; de 50/50 y de 25/75 respectivamente. En la tabla 3 son aportadas las recetas de las mezclas con las cuales se han constituido los productos con que han sido moldeadas las pistas de rodamiento. Las partes se entienden, como de costumbre, expresadas en peso.

TABLA 3

PARTES

	Total contenido elastómero	100
25	Antioxidante	1
	N-oxidietilbenzotiazol-sulfenamida	1,25
	Oxido de cinc	5
	Negro H A F	50
	Elastificante	5



Acido esteárico	2
Azufre	1,5

El polibutadieno 1,4-cis empleado en tal mezcla es el polibutadieno con contenido de forma 1,4-cis del 95 por cien aproximadamente, de la Phillips Chemical Co., puesto en el comercio bajo el nombre de Cis 4. Los productos formados por la mezcla, a base de polibutadieno 1,4-cis o de goma natural o a base de los dos elastómeros en las diversas relaciones citadas, han sido vulcanizados a la temperatura de 143 grados centígrados durante 40 minutos.

Los vulcanizados así obtenidos han sido aplicados a los frenos de rodamiento experimentales. Tales frenos se han hecho funcionar como se ha descrito en el ejemplo 1; registrándose las variaciones del par resistente respecto al valor del par inicial al variar la temperatura.

Los valores obtenidos han sido aportados en el diagrama relativo (abcisas: sobreelevaciones de temperatura respecto al ambiente; ordenadas: porcentajes de variación del par resistente, figura 4). Los símbolos BR y NR indican respectivamente polibutadieno 1,4-cis y goma natural.

Como se puede notar por el examen de las curvas resultantes, también en el caso de empleo de goma natural como componente de la mezcla, es evidente que para pequeñas variaciones de temperatura respecto a la temperatura ambiente, las curvas correspondientes a las diversas mezclas se diferencian poco, mientras aumentando las elevaciones de temperatura las curvas se desvian más.

Esto indica que la variación del par resistente, que es relativamente moderada en el caso del freno constituido



con pistas de producto obtenido con mezcla a base de solo polibutadieno 1,4-cis, también para notables variaciones de temperatura, resulta a su vez siempre más amplia con el progresivo aumento del porcentaje de goma natural hasta re-  
5 sultar máxima en correspondencia del empleo del producto obtenido con mezcla exclusivamente a base de goma natural.

Como ya se ha indicado, en base a los datos obtenidos en esta prueba, se puede saber por que porcentaje respectivo de los dos elastómeros comprendidos en la mezcla es su-  
10 perado el límite máximo del 30 por cien de variación del par resistente, respecto al valor del par inicial, en relación a la variación de temperatura.

A tal objeto, siempre teniendo en consideración un valor de sobreelevación de temperatura respecto a la temperatura ambiente, con dispositivo sin funcionar, del orden  
15 de 40 grados centígrados, se saben por el diagrama de la figura 4 los porcentajes de variación del par resistente al variar las cantidades respectivas de los dos elastómeros empleados.

En el diagrama relativo, ilustrado en la figura 5, se  
20 ve fácilmente que al límite máximo del 30 por cien de porcentaje de variación del par resistente corresponde una mezcla que contiene el 50 por cien de polibutadieno 1,4-cis y el 50 por cien de goma natural.

Se puede además notar que, siempre quedando firme la li-  
25 mitación del 50 por cien de polibutadieno 1,4-cis presente en la mezcla, es posible emplear mezclas con porcentajes menores de tal elastómero obteniendo sea como fuere variaciones de porcentaje del par resistente comprendidas dentro del

313208



límite del 30 por cien, con tal que el funcionamiento de los frenos se desenvuelva en un intervalo de temperatura que corresponda a una variación de temperatura respecto a la ambiente que no exceda los 40 grados centígrados.

EJEMPLO 3

5 Se han construido frenos de rodamiento experimentales en los cuales las pistas de rodamiento en material visco-elástico están constituidas por productos elastómeros vulcanizados a base de mezclas de polibutadieno 1,4-cis y copolímero butadieno acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo, y han sido estudiadas las variaciones del par resistente al variar la temperatura.

Tales frenos de rodamiento experimentales están contruidos como se ha indicado en la descripción.

15 Para tal aplicación, se han constituido productos elastómeros compuestos de mezclas a base de solo polibutadieno 1,4-cis y de solo copolímeros butadieno acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo, y mezclas que comprenden los dos elastómeros en las relaciones de 75/25; de 50/50; y de 25/75 respectivamente.

20 En la tabla 4 son aportadas las recetas de las mezclas con las cuales se han constituido los productos con los que han sido moldeadas las pistas de rodamiento. Las partes se entienden, como de costumbre, dadas como partes en peso.

TABLA 4

PARTES

	A	B	C	D	E
25 Peracril AJ (1)	100	75	50	25	-
Dieno NF Firestone (2)	-	25	50	75	100



TABLA 4

PARTES

	A	B	C	D	E
Fenil beta-nafti- lamina	2	2	2	2	2
N-cicloexil-2-ben- zotiazol-sulfenamida	3	2'75	2'5	2'25	2
Disulfuro de tetra- metilticureamilo	3	2'5	2	1'5	1
Oxido de cinc	5	5	5	5	5
5 Negro Philblack A (3)	70	70	70	70	70
Hycar 1312 (4)	10	10	10	10	10
Acido esteárico	0'5	0'75	1	1'25	1'5
Azufre	0'5	0'625	0'75	0'825	1

10 (1) Copolímero butadieno-acrilonitrilo de bajo conte-  
nido de acrilonitrilo de la Naugatuck Chemical Division  
United States Rubber.

(2) Polibutadieno con contenido de forma 1,4-cis del  
35 por cien aproximadamente de la The Firestone Tire &  
Rubber Company.

15 (3) Negro de humo tipo FEF producido por la Rubber Chemi-  
cal Division de la Phillips Chemical Co.

(4) Copolímero butadieno-acrilonitrilo, de medio-alto  
contenido de acrilonitrilo, de bajo peso molecular, que es  
empleado como plastificante, de la B.F. Goodrich Company.

20 Los productos compuestos con mezclas a base de polibu-  
tadieno 1,4-cis o de copolímero-butadieno-acrilonitrilo de  
bajo contenido de acrilonitrilo, o a base de los dos elas-  
tómeros en las diversas relaciones citadas, han sido vulca-  
nizados en molde, a la temperatura de 143 grados centígra-  
25 dos durante 40 minutos.



Los vulcanizados así obtenidos han sido aplicados a los frenos de rodamiento experimentales. Tales frenos han sido hechos funcionar como se ha descrito en el ejemplo 1º, registrándose las variaciones del par resistente respecto al valor del par inicial, al variar la temperatura.

Los valores obtenidos son aportados en el diagrama relativo (abcisas: sobreelevaciones de temperatura respecto al ambiente; ordenadas: porcentajes de variaciones del par resistente; figura 6). Los símbolos B R y F B R indican respectivamente polibutadieno 1,4-cis y copolímero butadieno-acrilonitrilo de bajo contenido de acrilonitrilo.

Como se puede ver por el examen de las curvas resultantes es evidente que para pequeñas variaciones de temperatura respecto a la temperatura ambiente las curvas correspondientes a las diversas mezclas se diferencian poco, mientras aumentando las elevaciones de temperatura las curvas se desvian más. Esto indica que la variación del par resistente, que es relativamente moderada en el caso del freno constituido por pistas obtenidas con un producto compuesto por mezcla a base de solo polibutadieno 1,4-cis, también para notables variaciones de temperatura, resulta a su vez siempre más amplia con el progresivo aumento del porcentaje de copolímero butadieno-acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo, presente en la mezcla, hasta resultar máxima en correspondencia del empleo de la mezcla exclusivamente a base de tal copolímero butadieno-acrilonitrilo.

Como ya se ha indicado en el ejemplo 1, en base a los datos obtenidos en esta prueba, es posible saber por que



porcentaje respectivo de los dos elastómeros comprendidos en la mezcla es superado el límite máximo del 30 por cien de variación del par resistente, respecto al valor del par inicial, en relación a la variación de temperatura.

5 A tal objeto, siempre teniendo en consideración un valor de sobreelevación de temperatura respecto a la temperatura ambiente, con dispositivo sin funcionar, del orden de 40 grados centígrados, se saben por el diagrama de la figura 6 los porcentajes de variación del par resistente  
10 al variar las cantidades respectivamente de los dos elastómeros.

En el diagrama relativo, representado en la figura 7 se ve fácilmente que el límite máximo del 30 por cien de porcentaje de variación de par resistente corresponde una  
15 mezcla que contiene el 75 por cien de polibutadieno 1,4-cis y el 25 por cien de copolímero butadieno-acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo.

#### EJEMPLO 4

Se han construido frenos de rodamiento experimentales en los cuales las pistas de rodamiento en material visco-  
20 elástico están constituidas por productos elastómeros vulcanizados a base de mezclas de polibutadieno 1,4-cis en mezcla con copolímero butadieno-estireno y copolímero butadieno-acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo, y han sido estudiadas las variaciones del par resistente  
25 al variar la temperatura.

Los frenos de rodamiento experimentales están contruidos como se ha indicado en la descripción.

Para tal aplicación, se han constituido tres productos:



respectivamente, uno compuesto de una mezcla a base de solo polibutadieno 1,4-cis, otro por una mezcla a base de copolímero butadieno-estireno y copolímero butadieno-acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo, en la relación de 50 a 50; y el tercero por una mezcla a base de los tres elastómeros, obtenida mezclando 50 partes de polibutadieno con 25 partes de cada uno de los otros dos elastómeros.

En la tabla 5 son aportadas las recetas de las mezclas con las cuales se han constituido los productos con los que han sido moldeadas las pistas de rodamiento. Las partes se entienden, como de costumbre, dadas como partes en peso.

	<u>TABLA 5</u>	<u>PARTES</u>
	Total contenido elastómero	100
15	Fenil beta-naftilamina	2
	N-cicloexil-2-benzotiazol-sulfenamida	1
	Difenilguanidina	0'35
	Oxido de cinc	7
	Negro HMF	60
20	Negro Lampblack	10
	Plastificante	5
	Resina de cumarone líquida	1'5
	Acido esteárico	1
	Azufre	3'5

El polibutadieno 1,4-cis empleado en tales mezclas es el polibutadieno con contenido de forma 1,4-cis del 98 por cien aproximadamente, de la Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, puesto en el co-



mercio bajo el nombre de "Astyr"; como polímero butadieno acrilonitrilo de bajo contenido de acrilonitrilo, se emplea el Paracril AJ de la Naugatuck Chemical Division United States Rubber.

5 Los productos compuestos con mezclas a base de polibutadieno 1,4-cis o de copolímero butadieno-estireno y de copolímero butadieno-acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo, o a base de los tres elastómeros en la relación citada, han sido vulcanizados, en molde, a la temperatura de 143 grados centígrados durante 60 minutos.

Los vulcanizados así obtenidos han sido aplicados a los frenos de rodamiento experimentales.

15 Tales frenos se han hecho funcionar como se ha descrito en el ejemplo 1º, registrándose las variaciones del par resistentes respecto al valor del par inicial al variar la temperatura.

Los valores obtenidos se han aportado en el diagrama relativo (figura 8). Los símbolos BR, SBR, NBR indican respectivamente polibutadieno 1,4-cis, copolímero butadieno acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo y copolímero butadieno-estireno.

25 Se puede ver fácilmente por el examen de las curvas resultantes, que, también en el caso de mezcla del polibutadieno 1,4-cis con los dos elastómeros en objeto, muestran la variación del par resistente, es relativamente moderada para los frenos constituidos por pistas constituidas de productos compuestos de mezclas a base de solo polibutadieno 1,4-cis, también para notables variaciones de temperatura, ésta resulta siempre más amplia con el progre-



sivo aumento del porcentaje de copolímero butadieno-  
estireno y copolímero butadieno-acrilonitrilo, de bajo  
contenido de acrilonitrilo, introducidos en la mezcla,  
hasta resultar máxima en correspondencia del empleo de  
5 la mezcla a base de estos dos elastómeros.

Como se ha indicado en el ejemplo 1º, en base a los  
datos obtenidos en esta prueba se puede saber por que  
porcentaje respectivo de los tres elastómeros comprendi-  
dos en la mezcla es superado el límite máximo de 30 por  
10 cien de variación del par resistente, respecto al valor  
del par inicial, en relación de la variación de temperatura.

A tal objeto, siempre teniendo en consideración un  
valor de sobreelevación de temperatura respecto a la tem-  
peratura ambiente, con dispositivo sin funcionar del or-  
den de 40 grados centígrados, se saben por el diagrama  
15 de la figura 8 los porcentajes de variación del par re-  
sistente al variar las cantidades respectivas de los tres  
elementos empleados.

En el diagrama relativo, ilustrado en la figura 9,  
20 se ve fácilmente que al límite máximo del 30 por cien  
de porcentaje de variación del par resistente correspon-  
de una mezcla que contiene respectivamente el 50 por cien  
de polibutadieno 1,4-cis, el 25 por cien de copolímero  
butadieno-estireno y el 25 por cien de copolímero buta-  
25 dieno-acrilonitrilo, de bajo contenido de acrilonitrilo.

Como se ve por los ejemplos descritos, los produc-  
tos que figuran han sido constituidos por mezclas obteni-  
das empleando polibutadieno de diverso contenido de forma  
1,4-cis como el Dieno NF, el Cis 4 y el Astyr. La aplica-



ción en cada receta de uno de estos polibutadienos más bien que otros no se da por motivo alguno discriminante dado que, como ya se ha demostrado antes, no hay entre los diversos polibutadienos diferencias tales que puedan aportar alteraciones significativas en el cuadro total de funcionamiento de los frenos de rodamiento experimentales con pistas constituidas con dichos productos.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un método para la obtención de un producto para la aplicación de dispositivos disipadores de energía de histéresis, caracterizado por el hecho de que consiste en constituir el producto con mezclas elastómeras vulcanizables que comprenden como componente elastómero a lo menos parcial polibutadieno 1,4-cis, entendiéndose como tal el polibutadieno obtenido por adición de 1,3-butadieno con unidad monomérica de concadenamiento 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2, estando presente las unidades monoméricas de concadenamiento 1,4-cis en la cantidad de a lo menos del 20 por cien, presentando dichos dispositivos disipadores de energía de histéresis una variación porcentual de fuerza o del par resistente respecto al valor inicial contenido en el límite del 30 por cien para una variación de las condiciones de temperatura iniciales comprendidas en el intervalo de 40 grados centígrados.

2.- Un método tal como el especificado en 1, carac-



terizado por el hecho de que el contenido elastómero consiste totalmente de polibutadieno 1,4-cis.

3.- Un método tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla comprende polibutadieno 1,4-cis en cantidad a lo menos de 50 partes en peso, estando constituida la restante fracción elastómera por otros elastómeros tomados solos o en combinación, escogidos entre copolímero butadieno-estireno, goma natural, copolímero butadieno-acrilonitrilo, siendo el total de las partes en peso de los componentes elastómeros de dicha mezcla igual a 100.

4.- Un método tal como el especificado en 3, caracterizado por el hecho de que la mezcla comprende polibutadieno 1,4-cis en cantidad a lo menos de 50 partes en peso, estando constituida la restante fracción elastómera a lo menos por copolímero butadieno-estireno y/o goma natural, al fin de conferir a dicha mezcla mejores características de elaboración.

5.- Un método tal como el especificado en 3, caracterizado por el hecho de que la mezcla comprende polibutadieno 1,4-cis, en cantidad a lo menos de 50 partes en peso, estando constituida la restante fracción elastómera a lo menos por goma natural, al fin de conferir a dicha mezcla, después de la vulcanización, características mejores de resistencia a la laceración.

6.- Un método tal como el especificado en 3, caracterizado por el hecho de que la mezcla comprende polibutadieno 1,4-cis, en cantidad a lo menos de 50 partes en peso, estando constituida la restante fracción elastómera a lo menos por copolímero butadieno-acrilonitrilo, al fin de conferir a di-



cha mezcla, después de la vulcanización, características mejores de resistencia a los aceites lubricantes.

7.- Un método para la obtención de un producto para la aplicación a dispositivos disipadores de energía de histé-  
5 resis.

Conta la presente memoria de veinte y nueve hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 1º de Agosto de 1964.

P. p. de: PIRELLI, Società per Azioni,

J BONET DEL RIO  
R. P.

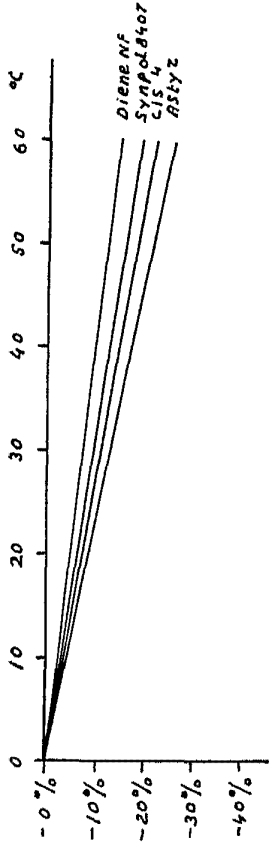
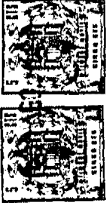


FIG. 1

303208

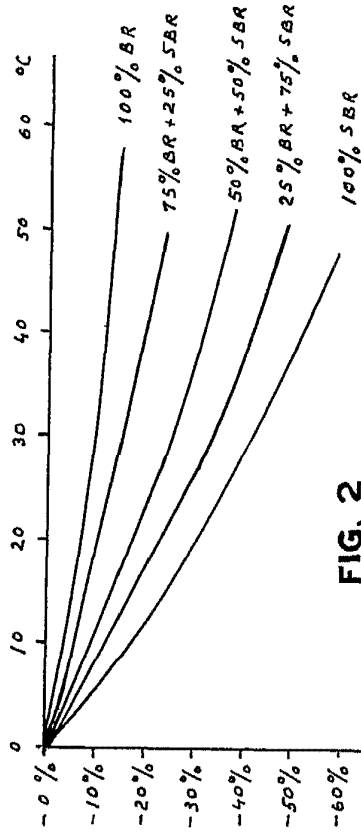


FIG. 2

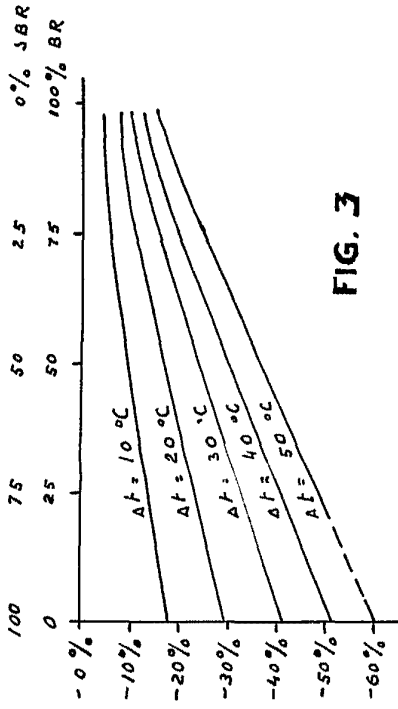


FIG. 3

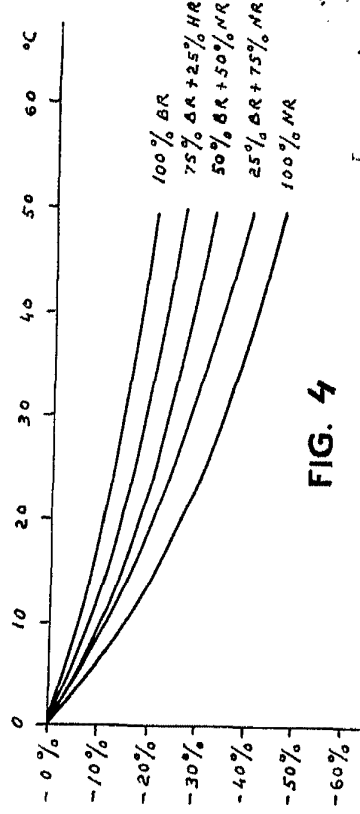


FIG. 4

*Shimizu*

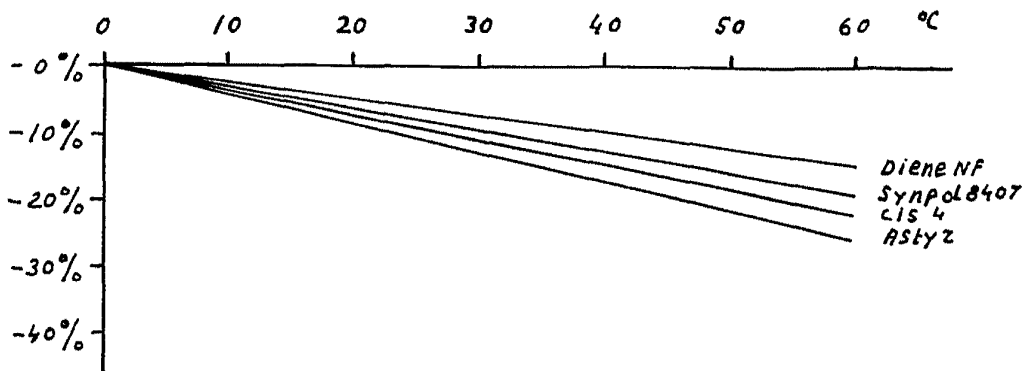


FIG. 1

303208

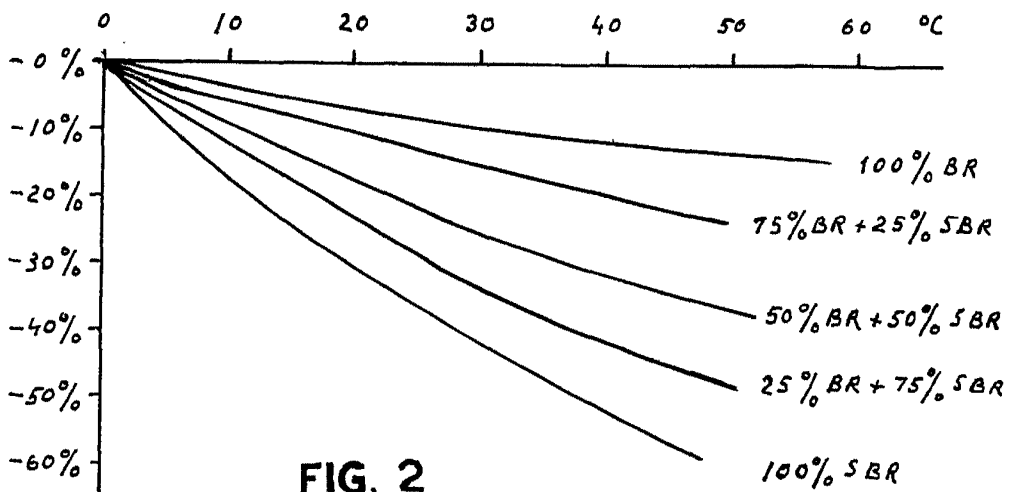
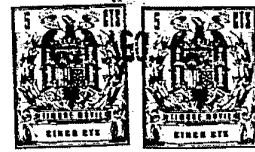


FIG. 2



NF  
18407

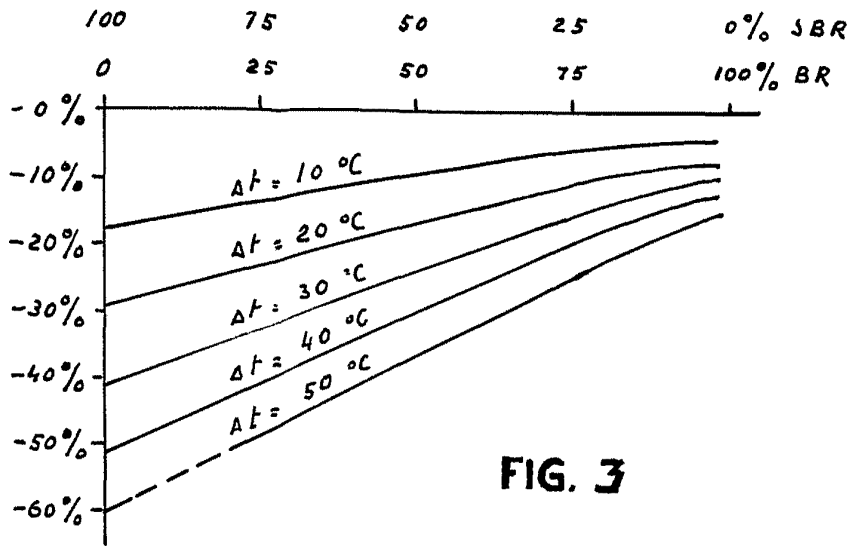


FIG. 3

SR

BR

SR

SR

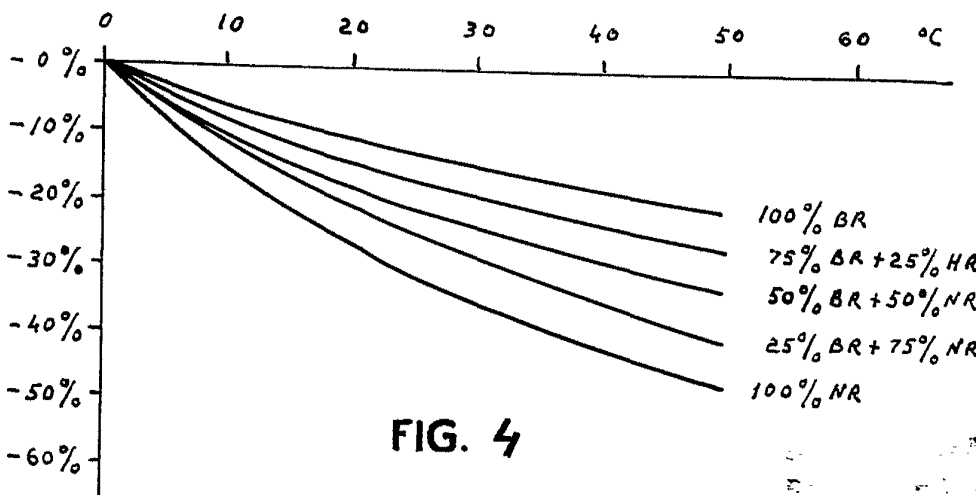


FIG. 4

100% BR  
75% BR + 25% NR  
50% BR + 50% NR  
25% BR + 75% NR  
100% NR

Handwritten signature and some illegible text at the bottom right of the page.

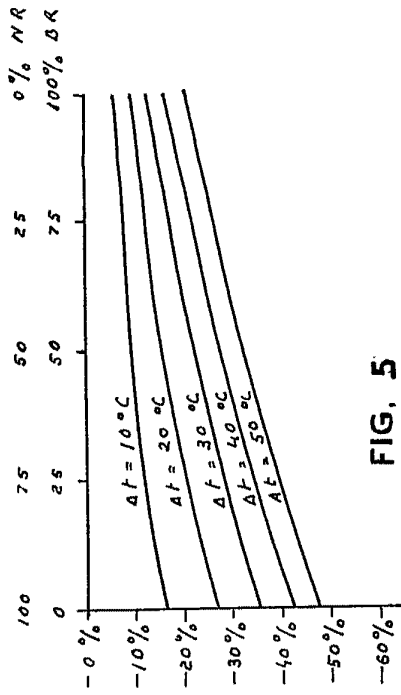


FIG. 5

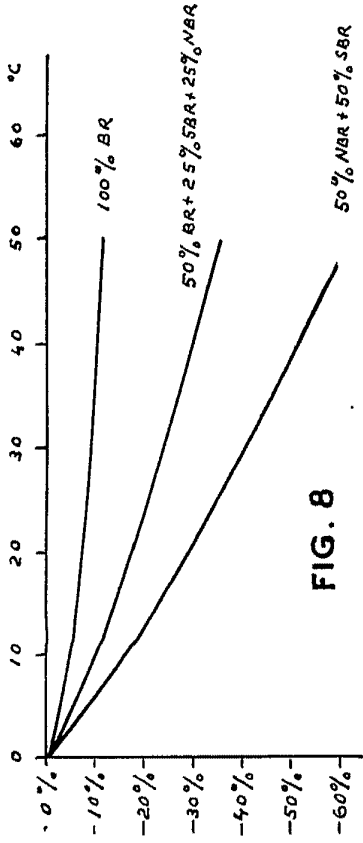


FIG. 8

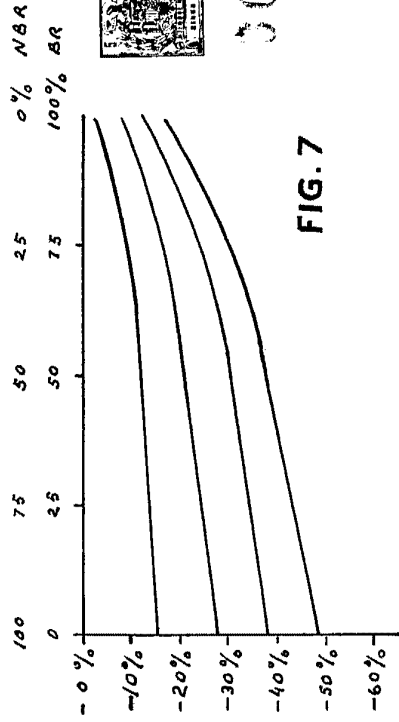


FIG. 7

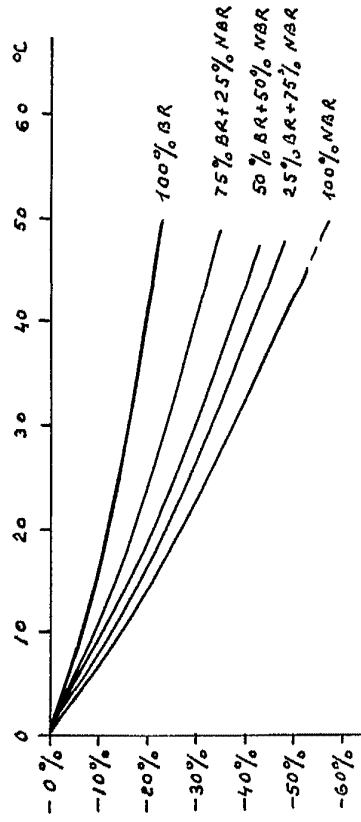


FIG. 6

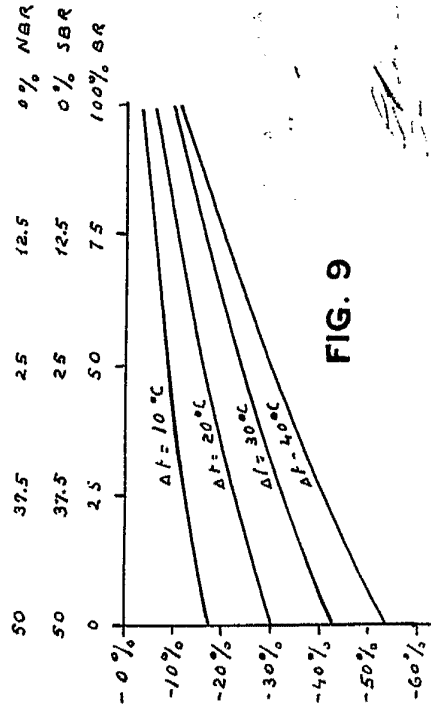


FIG. 9



003208

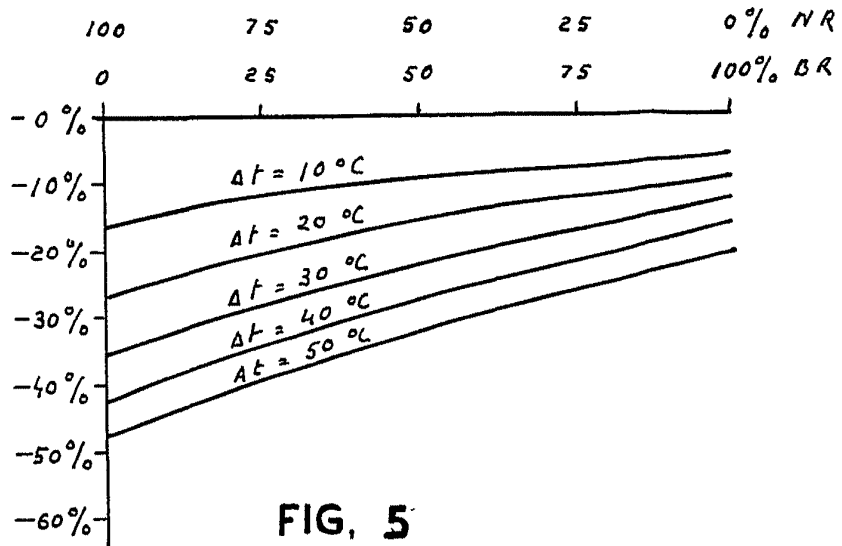


FIG. 5

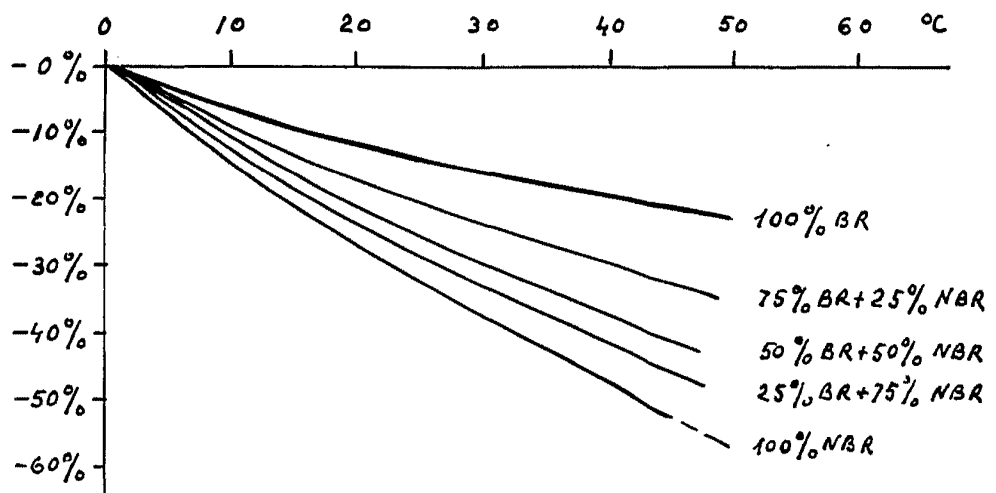
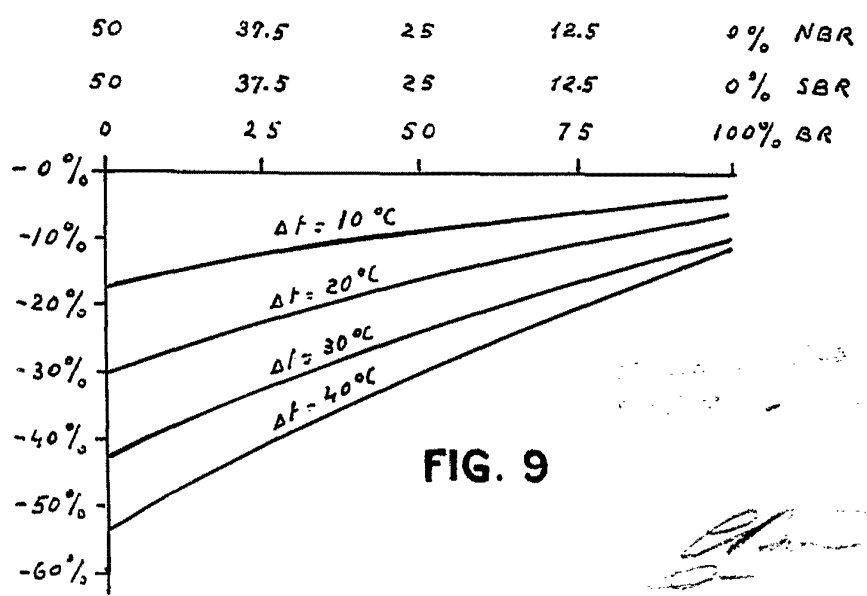
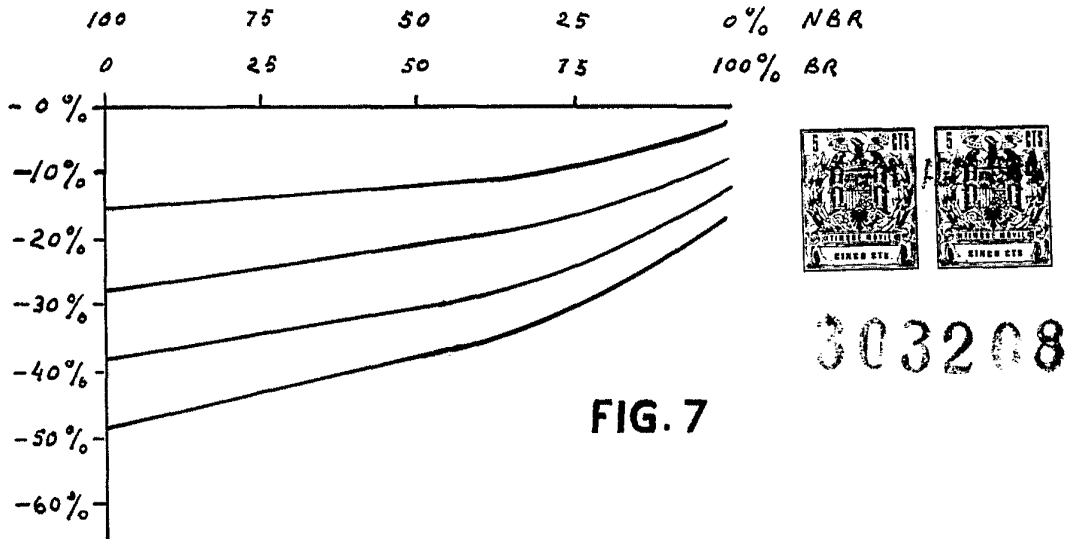
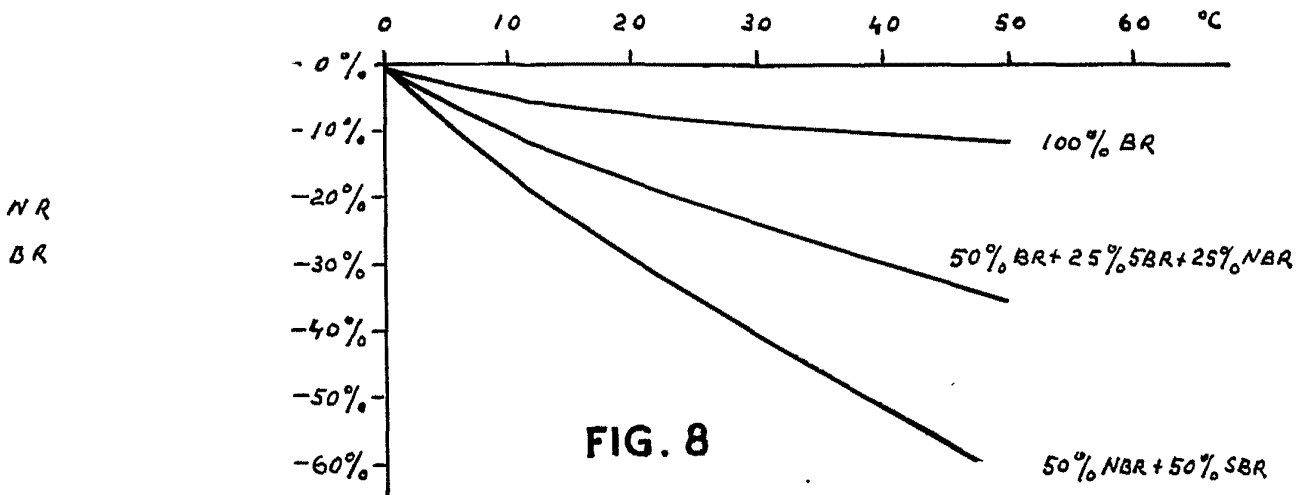


FIG. 6



60 °C

00% BR  
5% BR + 25% NBR  
10% BR + 50% NBR  
15% BR + 75% NBR  
00% NBR

*[Handwritten signature]*