

23.000 1975

414356

P. 54.340.-

Case No.

RC.5162/5233

ANULADO
MEMORIA DESCRIPTIVA

**PRESENTE LA CONSULTA
Y LA EXAMEN DE COTAS
Y CERTIFICACIONES.**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DUNLOP LIMITED

entidad británica

establecida en Dunlop House, Ryder Street, St. James's,
Londres S.W.1., Inglaterra

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN DISPOSITIVO
AMORTIGUADOR PARA SUSPENSIONES DE VEHICULOS"

21.8.75

- 1 -



Este invento está relacionado con los dia-
fragmas y, en particular, pero no exclusivamente, con
los diafragmas flexibles del tipo de lóbulo rodante co
mo los que se utilizan en ciertos sistemas de suspen-
5 sión de vehículos.

Los diafragmas convencionales de lóbulo ro-
dante se construyen de un tejido de cuerda elastómero
reforzado con fibra, especialmente cauchutado, denomi
nado "sin trama" o de trama débil. Los preparados de
10 cuerda se cortan al sesgo y se construyen, usualmente
en parejas, en un conformador perfilado. Se aplican un
forro y un revestimiento de caucho, y a continuación
se moldea y cura el conjunto. También se ha propuesto
utilizar un procedimiento de devanado de filamentos a
15 fin de obtener el refuerzo de cuerda deseado antes de
la aplicación del caucho y de la etapa de moldeo y cu
rado.

Los métodos que se acaban de describir para
la producción de diafragmas de lóbulo rodante son cos
20 tosos, en el sentido de que implican preparados caros
con refuerzo de fibra, y operaciones de construcción
y conformación que requieren una mano de obra relati
vamente intensa. Además, los diafragmas usualmente ne
cesitan estar provistos de un forro, por ejemplo, de
25 caucho butílico.



Se ha averiguado ahora que si se hace un diafragma de un copolímero de bloque lineal elastoplástico como se describe a continuación, se pueden omitir un refuerzo de fibra y un forro sin detrimento de las propiedades requeridas en un diafragma, particularmente en un diafragma para uso en dispositivos de suspensión hidráulica, por ejemplo, la capacidad de soportar altas presiones y una flexión dinámica constante, una baja fluencia y una elevada resistencia al ataque por fluidos hidráulicos, aceites y grasas. Se ha observado también que el diafragma del presente invento posee una flexibilidad y una resistencia a la fluencia inoperadamente buenas en los altos módulos necesarios para permitir la omisión de cuerdas y cordones de refuerzo.

De acuerdo con el presente invento, un diafragma flexible del tipo de lóbulo rodante consta de una estructura sin tejido formada por un copolímero de bloque lineal elastoplástico.

Se entiende por "sin tejido", el hecho de que el diafragma no contiene refuerzo convencional de tejido de cuerda; sin embargo, el diafragma puede llevar un refuerzo anular en sus partes situadoras del cordón.

El diafragma se hace preferentemente por mol



deo, y convenientemente por moldeo por inyección.

Un aspecto particularmente preferido de este invento se basa en un diafragma para utilizarlo entre una presión de fluido que actúa sobre una cara del diafragma y medios sólidos de transmisión de carga tales como un pistón que actúa en la cara contraria del diafragma. El fluido es usualmente un líquido, pero alternativamente puede ser un gas o un vapor.

El diafragma es particularmente adecuado para emplearlo en un dispositivo amortiguador, por ejemplo, una unidad de suspensión, en la que una carga transmitida a una cara del diafragma se amortigua por la presión del fluido que actúa en la cara opuesta del diafragma. La unidad de suspensión puede ser del tipo conocido que se utiliza en la suspensión de una rueda para carretera, fijándose los medios de transmisión de carga directa o indirectamente a la rueda para carretera y uniéndose el recipiente de presión de fluido directa o indirectamente a la carrocería o chasis del vehículo. La unidad de suspensión puede estar conectada hidráulicamente a una o más de otras unidades del mismo tipo asociadas con una o más ruedas para carretera, o puede ser independiente de dichas unidades. La presión de fluido en el recipiente puede ser, por ejemplo, superior a 15 Kg/cm^2 . El lóbulo del diafragma



13 73

puede estar soportado mediante una falda que se extien
da desde el recipiente de presión de fluido y/o por me
dio de una brida en el medio transmisor de carga, o
puede ir sin soportar. La utilización de un diafragma
5 de lóbulo rodante permite alcanzar una variación pro
gresiva de volumen interior del recipiente de presión
de fluido para una velocidad constante de variación
de movimiento del medio transmisor de carga.

10 El recipiente de presión de fluido puede es
tar unido a medios adicionales de almohadillado o amor
tiguación. Por ejemplo, cuando el fluido es un líquido
el recipiente de presión de fluido puede estar conecta
do hidráulicamente a otra vasija de presión cuyo volu
men está dividido por una membrana flexible en una cá
15 mara llena de líquido y una cámara llena de gas compri
mido. Este tipo de membrana (a veces mencionado como
un diafragma) no está sometido a esfuerzos en su uso
normal; su función es simplemente separar el líquido
y el gas en la vasija. La conexión hidráulica entre el
20 recipiente de presión de fluido y la otra vasija de
presión puede contener medios restrictores de flujo.

25 El copolímero de bloque lineal elastoplásti
co del diafragma tiene convenientemente un módulo de
Young a la temperatura ambiente (unos 20°C) que es ma
yor de 40 MN/m², preferiblemente como mínimo 70 MN/m²,



y con más preferencia al menos 80 MN/m^2 . El copolíme-
ro de bloque tiene también convenientemente un módulo
de Young a 100°C superior a 20 MN/m^2 , preferiblemente
como mínimo 35 MN/m^2 , y con mayor preferencia al menos
5 40 MN/m^2 . También conviene que tenga un alargamiento,
después de 1000 horas a 100°C bajo una carga de $3,68$
 MN/m^2 , inferior al 15%, preferiblemente menor del 10%,
y con mayor preferencia inferior al 8%. Es ventajoso
que a la temperatura ambiente el alargamiento en el lí-
10 mite aparente de elasticidad del material sea mayor
del 20%, y preferiblemente un 25% como mínimo.

Es de desear que el material tenga una re-
sistencia a la fatiga por flexión a la temperatura am-
biente (unos 20°C) que sea superior a 12.000.000 de
15 ciclos, preferiblemente como mínimo 20.000.000 de ci-
clos, y con más preferencia al menos 25.000.000 de ci-
clos, utilizando un ensayo de De Mattia (Norma Britá-
nica 903: Parte A10: 1956 y ASTM D813-59) modificado
) flexionando una pieza del material sustancialmente de
20 forma de U entre una posición en la que la profundidad
de la "U" sea aproximadamente de 50,8 mm y una posición
en que la profundidad de la "U" sea aproximadamente
de 25,4 mm.

Para permitir la fabricación, es de desear
25 que el copolímero sea termoplásticamente elaborable a



temperaturas no muy superiores a 200°C, a fin de que no conduzca a pérdidas de calidad por inestabilidad térmica, por ejemplo, por pirólisis o por degradación por oxidación.

5 Los materiales que son particularmente apropiados para los diafragmas del invento son los copolímeros de bloque lineales elastoplásticos que tengan n segmentos "blandos" (siendo n igual o mayor que uno) de peso molecular comprendido en el intervalo de 1.000 a 10.000, alternando con n+1 segmentos de plástico "duro" con enlace polar y/o con enlace reticular que son segmentos de polímeros lineales de alto punto de reblandecimiento, preferiblemente con un intervalo de peso molecular comparable al de los segmentos "blandos".

10

15 Los segmentos "blandos" serán en general sustancialmente amorfos cuando el polímero se encuentre en la condición sin estirar, y los segmentos "duros" serán generalmente cristalinos.

20 Los segmentos "blandos" pueden ser, por ejemplo, poliéter, como el politetrahidrofurano o poli(óxido de propileno), poliéster, como el poli(adipato de propileno) o policaprolactona, o hidrocarburos, como los copolímeros de etileno/propileno. Estos segmentos "blandos" pueden constar alternativamente de subsegmentos de una o más de las especies citadas adecuadamente

25

interenlazados, por ejemplo, en el caso de las especies terminadas en hidroxil, por medio de di-isocianatos.

5 Los segmentos "duros" tienen convenientemente un punto de fusión superior a 170°C y pueden contener, por ejemplo, poliéster (incluyendo policarbonato), particularmente poliéster aromático, polisulfona, poliamida aromática-alifática, aromáticos, poliepóxido y poliuretano. Los segmentos "duros" pueden constar de
10 cadenas de polímeros mezclados basadas en dos o más unidades monómeras diferentes, por ejemplo, un poliéster mezclado.

Los segmentos "blandos" de copolímeros de bloque preferidos se derivan de un poliéster difuncional tal como el poli(óxido de propileno), poli(trimetilenglicol) o politetrahidrofurano. La relación de
15 carbono a oxígeno en la unidad que se repite del poliéster debe ser convenientemente mayor de 2,5:1, y el punto de fusión debe ser convenientemente menor de
20 55°C. El peso molecular medio del poliéster debe estar preferentemente dentro del intervalo aproximado de 600 a 6.000. Los segmentos "duros" deben ser poliésteres cristalinos derivados de uno o más ácidos dicarboxílicos, preferiblemente aromáticos, y uno o más alquilen-dioles con pesos moleculares menores de 250. El
25



enlace entre segmentos "duros" y "blandos" adyacentes es un enlace éster producido, por ejemplo, por la condensación de un poliéter terminado en hidroxilo con un poliéter terminado en carboxilo.

5 Los ejemplos preferidos de esta clase de copolímeros de bloque de poliéter son los que constan de alrededor del 30% hasta cerca del 60% de segmentos "duros" constituidos por unidades de ácido dicarboxílico/diol. Preferiblemente, desde alrededor del 50% hasta
10 ta alrededor del 90%, en especial desde alrededor del 65% hasta alrededor del 85%, de estas unidades de ácido dicarboxílico/diol que constituyen los segmentos "duros" son idénticas y preferiblemente un homopolímero de estas unidades idénticas que tenga un peso molecular de alrededor de 5.000 tendría un punto de fusión
15 superior a 174°C, y un polímero de un segmento "duro" completo con un peso molecular de alrededor de 5.000 tendría un punto de fusión inferior a 200°C.

20 Los segmentos "blandos" constituyen preferiblemente de alrededor del 40% hasta alrededor del 70% en peso del copolímero, y preferiblemente están basados en un poli(óxido de alquileo), como el poli(tetrametilen-éter). Los dioles de bajo peso molecular a partir de los que se preparan los segmentos "duros"
25 son preferiblemente dioles alifáticos que contienen



de 2 a 8 átomos de carbono, como el 1,3-propano diol, 1,4-butano diol o 1,4—dimetoxiciclohexano dimetanol. Los ácidos dicarboxílicos en que se basan los segmentos "duros" son preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, como el ácido tereftálico o el ácido isoftálico. Sin embargo, los productos de la reacción del etilenglicol y de los ácidos dicarboxílicos alifáticos no son adecuados como segmentos "duros".

10 El copolímero de bloque puede prepararse a partir de una mezcla de reacción del homopolímero de segmento "blando" terminado en hidroxil y el diol o dioles y el ácido o ácidos dicarboxílicos de los que se obtienen los segmentos "duros". Si se desea, pueden
15 utilizarse los ésteres correspondientes en lugar de los ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo, se puede producir un copolímero de bloque lineal elastoplástico por copolimerización fundida de poli(tetrametilen-éter) diol, 1,4-butano diol, tereftalato de dimetilo, isoftalato
20 de dimetilo, o alternativamente por copolimerización fundida de poli(tetrametilen-éter)diol, 1,3-propano diol, 1,4-butano diol y tereftalato de dimetilo.

Se pueden incorporar al copolímero de bloque diversos aditivos tales como una carga antioxidan
25 tes y ayudas de elaboración.



El diafragma puede incorporar un refuerzo anular en las partes de colocación del cordón, por ejemplo hilos metálicos como los que se utilizan en los diafragmas convencionales de lóbulo rodante. Sin embargo, es posible y constituye un aspecto más del presente invento, eliminar la necesidad de un refuerzo extra del cordón aumentando el espesor como mínimo de la parte periférica del diafragma y empleando un copolímero que tenga suficiente rigidez en la configuración particular en que se use para que haga innecesario el refuerzo adicional.

A continuación se describe una forma del diafragma de lóbulo rodante de acuerdo con el invento en un dispositivo amortiguador adecuado para utilizarlo en la suspensión de una rueda de carretera de un vehículo, con referencia al dibujo adjunto, que es una sección transversal vertical en diagrama de una forma de uno de estos dispositivos.

Como se muestra en el dibujo, un diafragma circular 1 de acuerdo con el invento forma una obturación hermética al aire y a los fluidos hidráulicos con un recipiente 2 de presión de fluido. El diafragma tiene una parte 3 periférica de mayor espesor para reforzar el diafragma donde forma una obturación con el recipiente y está conformado en su parte central 4 para



ajustarse a la cabeza de un pistón 5. El lóbulo del diafragma está soportado por una falda 6 que sobresale del recipiente. El recipiente está conectado hidráulicamente a través de medios 7 restrictores de flujo a otra vasija 8 de presión que está separada interiormente por una membrana flexible 9 que forma una obturación hermética a líquidos y gases con la pared interior de la vasija. Las partes del dispositivo, excepto la membrana y el diafragma, pueden ser convenientemente de metal o de un material rígido similar.

En funcionamiento, el espacio del recipiente 2 de presión de fluido y la vasija 8 de presión comprendido entre el diafragma 1 y la membrana 9 se llena de fluido hidráulico por una abertura con válvula (no representada) y el espacio cerrado definido en la vasija 8 por encima de la membrana 9 se llena de gas a presión por una abertura con válvula (no representada). El pistón 5 puede estar conectado a la envuelta del eje de una rueda de carretera, y el recipiente 2 y/o la vasija 8 pueden estar conectados al chasis de un vehículo. El movimiento de la envuelta del eje hacia el chasis se amortigua mediante la presión de aire y de fluido que actúa sobre el pistón a través del diafragma. El movimiento del pistón produce un movimiento de rodadura del lóbulo del diafragma.



A continuación se da un ejemplo de la manufactura y propiedades de un diafragma acorde con el invento:

EJEMPLO

5 Un diafragma de lóbulo rodante con carrera corta y de 150 mm de diámetro como el anteriormente descrito se fabricó moldeando por inyección un copolímero de bloque lineal termoplástico constituido por alrededor de 35 partes en peso de politetrahidrofurano y alrededor de 65 partes en peso de un polímero mixto basado en poli(butilen-tereftalato) con una proporción pequeña de unidades derivada del butilen-isoftalato, 10 utilizando una máquina de moldeo por inyección con una temperatura de cuerpo cilíndrico y de tobera de 240°C, un molde a 30°C, y empleando un ciclo de 3 minutos. 15

Las probetas moldeadas del mismo copolímero de bloque dieron las siguientes propiedades físicas:

- i. Módulo de Young a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C) = 100 MN/m².
- 20 ii. Módulo de Young a 100°C = 54 MN/m².
- iii. Alargamiento después de 1.000 horas a 100°C bajo un esfuerzo de 3,68 MN/m² = 7,5%.
- 25 iv. Alargamiento en el límite aparente de elasticidad a la temperatura ambiente (alrede



dor de 20°C) = 25%.

v. Resistencia a la fatiga por flexión a la temperatura ambiente (alrededor de 20°C) = 25.000.000 de ciclos.

5 El diafragma se sometió a un ensayo de presión de reventamiento y aguantó la presión requerida de 14 MN/m². Un diafragma similar se ensayó en cuanto a fatiga a 220 ciclos/minuto con el diafragma puesto a una presión inicial de 2,8 MN/m². La carrera de 8 mm
10 hacia arriba dio como resultado una generación de presión de 3,5 MN/m², y la carrera de 14 mm hacia abajo dio como resultado una reducción de presión hasta 1,0 MN/m². El diafragma soportó el valor de 1.000.000 de ciclos requerido en este ensayo.

15 El diafragma anteriormente descrito fue capaz de soportar las presiones estáticas a que usualmente trabajan los sistemas de suspensión para los que se diseña (por ejemplo, 17 Kg/cm² y más) y también aguantó una flexión repetida en condiciones dinámicas. Su
20 fluencia por dilatación fue suficientemente baja para que el diafragma no se deformase significativamente durante su vida normal de servicio.

Presentó resistencia a los fluidos tales como los que usualmente están en contacto con el diafragma en las condiciones de servicio, por ejemplo, el
25

etilenglicol, y también presentó una resistencia satisfactoria al aceite, a la grasa, al ozono, a la pulverización salina y a la acción general de la intemperie. Asimismo, mantuvo propiedades físicas adecuadas hasta 100°C como mínimo, y permaneció flexible a temperaturas tan bajas como -30°C.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña, el 4 de Mayo de 1972, bajo el número 20806/72 y 13 de Octubre de 1972, bajo el número 47345/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un dispositivo amortiguador para suspensiones de vehículos que comprende un diafragma constituido por una estructura sin

tejido de un copolímero de bloque lineal elastómero, estando situado el diafragma entre una presión de fluido que actúa sobre una de sus caras y un medio sólido de transmisión de carga que actúa sobre su cara opuesta.

5 2ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales el dispositivo amortiguador es una unidad de suspensión de vehículo.

10 3ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con las reivindicaciones 1ª o 2ª, según los cuales el recipiente de presión de fluido que aloja al fluido está conectado a medios adicionales de almohadillado o de amortiguación.

15 4ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 3ª, según los cuales el medio de almohadillado o amortiguación es una vasija de presión cuyo volumen está dividido por una membrana flexible en una cámara llena de líquido y una cámara llena de gas comprimido, estando conectada hidráulicamente la cámara llena de líquido al recipiente de presión de fluido.

20 5ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según los cuales el copolímero tiene un módulo de Young a 20°C superior a 40 MN/m², un módulo de Young a 100°C superior a 20 MN/m², y un alargamiento después de mil horas a 100°C bajo un esfuerzo de 3,68 MN/m² inferior al 15%.

25 6ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera

de las reivindicaciones precedentes, según los cuales el copolímero tiene un módulo de Young a 20°C de 70 MN/m² como mínimo.

5 7a.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según los cuales el copolímero tiene un módulo de Young a 100°C de 35 MN/m² como mínimo.

10 8a.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según los cuales el copolímero tiene un alargamiento inferior al 10% después de mil horas a 100°C bajo un esfuerzo de 3,68 MN/m².

15 9a.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según los cuales el copolímero tiene un alargamiento en el límite aparente de elasticidad superior al 20% a 20°C.

20 10a.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según los cuales el copolímero tiene una resistencia a la fatiga por flexión superior a 12.000.000 de ciclos a 20°C, utilizando un ensayo de De Mattia modificado como aquí se describe.

25 11a.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según los cuales el copolímero tiene una resistencia a la fatiga por flexión como mínimo de 20.000.000 de ciclos a 20°C utilizando un ensayo de De Mattia modificado como aquí se describe.

5 12ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según los cuales el copolímero tiene n segmentos de polímeros amorfos, siendo n igual o mayor que 1, con un peso molecular comprendido entre 1.000 y 10.000, alternados con n+1 segmentos de polímeros plásticos cristalinos.

10 13ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 12ª, según los cuales los segmentos de polímeros cristalinos tienen un peso molecular comprendido entre 1.000 y 10.000, y un punto de fusión superior a 170°C.

15 14ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con las reivindicaciones 12ª o 13ª, según los cuales los segmentos de polímeros amorfos constan como mínimo de un polímero seleccionado entre poliéter, poliéster, y polímeros de hidrocarburos.

20 15ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con las reivindicaciones 12ª, 13ª o 14ª, según los cuales los segmentos de polímeros cristalinos comprenden como mínimo un polímero seleccionado entre poliéster, polisulfona, poliamida aromática/alifática, poliepóxido aromático, y poliuretano.

25 16ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12ª a 15ª, según los cuales los segmentos de polímeros amorfos son segmentos de poliéter y los segmentos de polímeros cristalinos son segmentos de

poliéster.

5 17^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12^a a 16^a, según los cuales los segmentos de polímeros amorfos son segmentos de poliéter que tienen un punto de fusión inferior a 55°C y un peso molecular entre 600 y 6.000.

10 18^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12^a a 17^a, según los cuales el copolímero consta del 30 al 60% de segmentos de poliésteres cristalinos que son productos de reacción de al menos un ácido dicarboxílico aromático o un éster y como mínimo un alquilen-diol.

15 19^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 18^a, según los cuales del 50 al 90% de las unidades producto de la reacción de ácido dicarboxílico-diol en el copolímero son idénticas, y un homopolímero de estas unidades idénticas con un peso molecular de 5.000 tendría un punto de fusión superior a 174°C; y un polímero de segmento cristalino completo con un peso molecular de 5.000 tendría un punto de fusión inferior a 200°C.

20 20^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12^a a 19^a, según los cuales los segmentos de polímeros amorfos son segmentos de poli(tetrametilen-éter), y los segmentos de polímeros cristalinos son productos de la reacción de como mínimo un ácido

25

dicarboxílico o éster seleccionado entre los ácidos tereftálico e isoftálico y sus ésteres alquílicos, y al menos un diol seleccionado entre los dioles de butano y de propano.

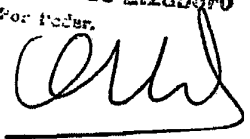
5 21ª.- Perfeccionamientos introducidos en un dispositivo amortiguador para suspensiones de vehículos.

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

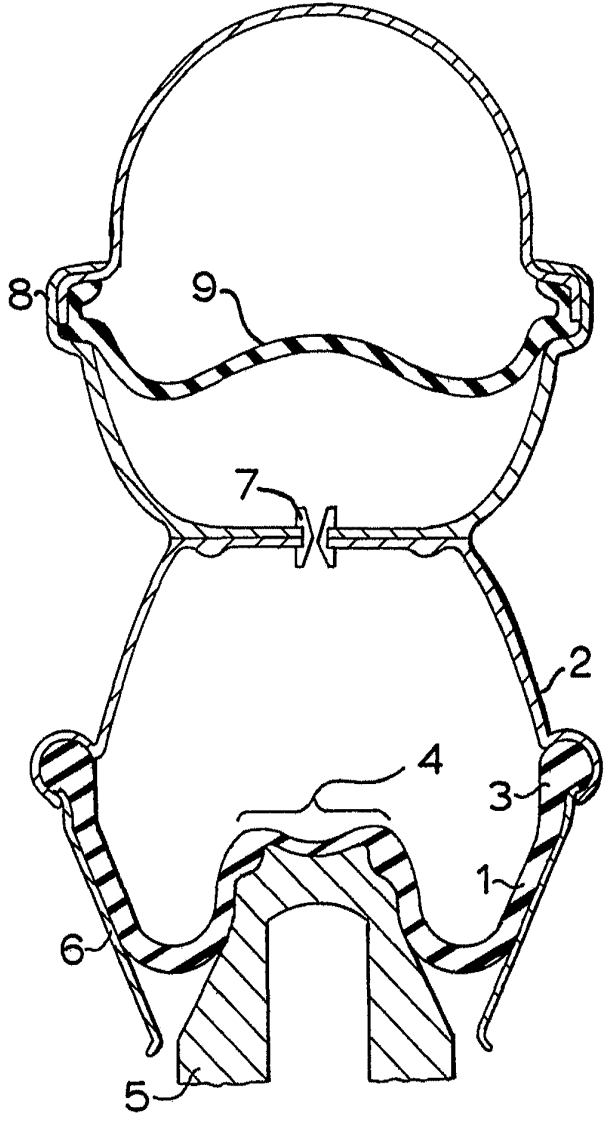
10 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 AGO. 1975

P.A. Oscar de Elizaburu
Per. Feder.



13 JAN 1973



Oscar de la Renta
Per l'odor