

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

ES	(11) NUMERO	A1
	(21)	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
		31-3-78

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(51) NUMERO		
783.926	1-4-77	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D01D	

(52) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA FIBRADA"

(71) SOLICITANTE (ES)	(85080 GB/PH)
THE GATES RUBBER COMPANY	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
999 South Broadway, Denver, Colorado, Estados Unidos de América.

(72) INVENTOR (ES)
Richard W. PCSIVIATA y Jonathan A. JOHNSTON

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE	(P.- 68.159)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

Fundamento de la invención

La invención se refiere a material para mezclas y artículos diversos, pero más particularmente, la invención se refiere a preparación de fibras para una mezcla fibrada generalmente seca que es dispersable en una masa polímera o preferiblemente, una masa viscoelástica del tipo de caucho reticulable por el calor.

Se han utilizado desde hace mucho tiempo fibras discontinuas como cargas o refuerzos para materiales polímeros y elastómeros. Las fibras pueden ser celulosa no regenerada tal como algodón o madera reducida a fibras, o filamentos sintéticos reducidos a fibras tales como los de nilón, aramid, poliéster o vidrio. Las fibras celulósicas o sintéticas no sólo se han utilizado como cargas, sino que las mismas se han empleado también como refuerzos en artículos de caucho tales como neumáticos, mangueras y correas de transmisión de energía. Como se ha expuesto particularmente en las patentes de EE.UU. 3.697.364 y 3.709.845, es muy difícil mezclar fibras en el caucho en masa con una buena dispersión, porque las fibras tienden a juntarse en haces o bolitas más bien que a dispersarse homogéneamente en el caucho.

Las referencias arriba citadas ilustran acerca de mejoras en la dispersión y unión de fibras celulósicas discontinuas, o mezclas de las mismas, en una matriz viscoelástica para dar una composición vulcanizada con un módulo de Young aumentado. Como se ilustra en dichas referencias, la dispersabilidad de las fibras en el caucho se mejora por un procedimiento que implica suspender las fibras en un látex líquido y coagular luego el látex sobre las fibras. La mezcla resultante de la coagulación se filtra y seca dejan-

1 do "gránulos" o aglomerados de "cuajada" de látex que encapsulan y mantienen unidos racimos de fibras no orientadas. El objeto del revestimiento de látex sobre los racimos de fibras es reducir las interacciones fibra-fibra y la rotura
5 de las fibras cuando los gránulos se dispersan en un viscoelastómero con un medio de mezclado intensivo tal como un extrusor alimentado en frío, un mezclador Banbury o un molino de mezclado.

Si bien puede ser fácil dispersar los gránulos fibrados en un viscoelastómero, el racimo de fibras dentro de cada gránulo no es uniforme o fácilmente dispersable dentro del gránulo o desde el gránulo a la matriz elastómera. El secado por coagulación reticula parcialmente el látex formando gránulos duros fibrizados que no se rompen fácilmente
10 durante el mezclado del viscoelastómero. Los gránulos duros son más fáciles de romper en compuestos viscoelastómeros de alta viscosidad tal como se ha descrito en las patentes arriba mencionadas. Esto es debido a que los materiales de viscosidad más alta imparten más cizallamiento a los gránulos durante el mezclado que los elastómeros de viscosidad
15 más baja tales como los que se utilizan normalmente en manijas, neumáticos o correas de transmisión de energía.

La dispersabilidad reducida de los racimos de fibras encapsuladas de los gránulos estorba la orientación de las fibras durante el mezclado en un elastómero viscoelástico y afecta a las propiedades físicas del elastómero fibrado reticulado (tales como la resistencia a la tracción y el módulo de Young). Las propiedades físicas resultan dependientes de las fibras generalmente no rotas y una relación empírica de la relación de dimensiones de la fibra. Los
20
25
30

1 gránulos inhiben las propiedades reológicas al impedir el
flujo del material de caucho mezclado tal como durante el
moldeo o la extrusión. La falta de uniformidad de la disper
5 sión de las fibras en un elastómero reticulado se caracteri
za por una apariencia como de picado de viruelas en la su
perficie de un producto acabado cuando el mismo se somete a
un esfuerzo.

La caracterización de un material de caucho fibri
zado por determinaciones tales como un alto módulo de Young,
10 un aumento del módulo de la matriz y una alta resistencia a
la rotura por tracción no son siempre parámetros críticos
que sirvan de base a los expertos en la técnica del diseño
y la fabricación de artículos tales como mangueras, neumáti
cos, o correas de transmisión de energía. Esto es debido
15 fundamentalmente a que tales artículos de caucho se fabri
can utilizando materiales elastómeros que no siguen la ley
de Hook en la que el esfuerzo es proporcional a la deforma
ción y en la cual se basa el módulo de Young. Asimismo, ta
les artículos de caucho están diseñados para operar a nive
20 les de esfuerzo sustancialmente inferiores a la máxima re
sistencia a la rotura por tracción o a un gran porcentaje
de alargamiento. Las propiedades físicas de las composicio
nes fibra/elastómero pueden caracterizarse mejor por térmi
nos de tecnología de los elastómeros más tradicionales ta
25 les como el módulo secante (por ejemplo el esfuerzo para un
alargamiento especificado, preferiblemente 5 a 10% para com
posiciones de fibras); o formas comparativas de curvas es
fuerzo-deformación para elastómeros de composiciones de fi
bras diferentes, en combinación con una relación de área
30 proyectada de las curvas esfuerzo-deformación para indicar

1 - la capacidad de trabajo y la resistencia límite a la fatiga. Sin embargo, una evaluación comparativa de "resistencia límite a la tracción" es un medio satisfactorio para evaluar los sistemas adhesivos elastómero-fibra.

5 De acuerdo con ello, la consecución de un procedimiento que permite una utilización mejorada de las fibras en los elastómeros es un avance importante en la técnica.

Resumen de la invención

10 De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para preparar una mezcla fibrada generalmente seca para reforzar o cargar viscoelastómeros tales como los cauchos naturales o sintéticos o mezclas de los mismos. La mezcla se dispersa en el elastómero para producir una composición curada fibra-elastómero que tiene características físicas mejoradas para productos tales como mangueras, neumáticos, o correas de transmisión de energía.

15 La mezcla fibrada se prepara por mezclado de una masa de fibras sintéticas calibradas, fibras celulósicas no regeneradas, o combinaciones de las mismas con acondicionadores que ayudan al reforzamiento, la adherencia y la dispersión de las fibras cuando se mezclan con un viscoelastómero.

20 Puede prepararse una masa adecuada de fibras sintéticas por fibrilización o clasificación de las fibras con un dispositivo de acción mecánica hasta alcanzar una longitud deseada. Se pueden preparar fibras flexibles de gran tenacidad como aramid y poliéster por rigidización de las mismas con un agente de rigidización, tal como solución secada y curada por el calor de fenol-isocianato bloqueado. Las fibras más rígidas tales como nilón, fibra de vidrio, celulo-

1 sa de madera de coníferas, o celulosa de madera dura, pueden manipularse sin un tratamiento de rigidización.

5 Algunas fuentes de fibras tales como papel de periódicos triturado, no requieren un alto grado de fibrización y clasificación, porque la distribución por tamaños de las fibras del papel de periódicos es generalmente satisfactoria para la mayoría de las composiciones fibra-elastómero. El material de papel de periódicos inherentemente rigidizado (con lignina) puede desfibrarse fácilmente por impactación con paletas. Si se desea, no obstante, el material de papel de periódicos puede reducirse a fibras y fibrillas con un molino de martillos o dispositivo de acción mecánica similar.

10 Se añaden acondicionadores al material fibroso en un mezclador de alta intensidad tal como un mezclador con paletas giratorias. En el caso de la celulosa, se puede añadir en pequeñas cantidades un líquido polar tal como agua o etilenglicol. El líquido es adsorbido por las fibras y actúa como un vehículo para revestir las fibras con un adhesivo soluble en agua, (si se desea). Puede añadirse a la mezcla de fibras un agente de reparto tal como negro de humo o arcilla para ayudar a separar o repartir las fibras individuales, unas con respecto a otras. Cuando se utiliza papel de periódicos triturado como el material de fibras, el negro de humo contribuye también a la formación de fibras y de fibrillas durante el mezclado. Puede añadirse luego aceite a la mezcla para concentrar la mezcla fibrada en un volumen más pequeño y minimizar el polvo fino de negro de humo libre. El aceite contribuye también a dispersar la fibra en una masa viscoelástica.

1 La mezcla fibrada puede utilizarse luego con pol-
vos elastómeros formulados o elastómeros en masa para esta-
blecer, bien sea mezclas madres elastómeras, o bien mezclas
totalmente compuestas. En cualquier caso, la mezcla fibrada
5 se dispersa en un viscoelastómero con medios mecánicos ta-
les como un extrusor de alimentación en frío, un mezclador
Banbury, un molino, etcétera. Las fibras están dispersadas
de un modo sustancialmente uniforme en el elastómero y es-
tán orientadas generalmente en la dirección del flujo del
10 elastómero durante el mezclado.

 Una composición fibra-elastómero semejante al cau-
cho exhibe características físicas mejoradas tales como un
módulo secante mayor que el que podría alcanzarse en la téc-
nica anterior para el mismo volumen de carga de fibras. Las
15 características mejoradas se cree que son el resultado de
una mejor dispersión y un mejor empaquetamiento de la fibra
en el viscoelastómero en lugar de ser directamente depen-
dientes de la longitud de la fibra o la relación de dimen-
siones de ésta. Si bien la relación de dimensiones de la fi-
20 bra es una característica inherente de todas las fibras, y
si bien algunas propiedades físicas son siempre relaciona-
bles con aquélla, se cree que las propiedades morfológicas
de las fibras son más importantes para impartir reforzamiento
a los elastómeros como el caucho.

25 Un objeto de la invención es proporcionar una mez-
cla fibrosa que se dispersa fácilmente cuando se mezcla en
un viscoelastómero.

 Otros objetos de la invención son proporcionar
procedimientos para preparar fibras calibradas y una mezcla
30 fibrada generalmente seca.

1 Otro objeto de la invención es proporcionar una composición reforzada de fibras que tiene características físicas y estructurales mejoradas.

5 Una ventaja de la invención es que se eliminan las etapas de transformación costosas tales como la suspensión en líquido y el revestimiento de las fibras con el elastómero (por ejemplo, con coagulación de látex o revestimiento por frotamiento con caucho de la tela con una calandria) antes de la incorporación en un viscoelastómero.

10 Estos y otros objetos o ventajas de la invención serán evidentes después de examinar los dibujos y la descripción de los mismos, en los que:

15 La figura 1 muestra perfiles esfuerzo-deformación para composiciones elastómero-fibra a favor del grano para fracciones en volumen de 20% de fibras para fibra de madera dura, fibra de coníferas y fibra de papel de periódicos preparadas de diversas maneras.

20 La figura 2 muestra perfiles esfuerzo-deformación para composiciones elastómero-fibra a favor del grano para fracciones en volumen de 20% para varias fibras de madera de coníferas calibradas por tamizado.

25 La figura 3 muestra perfiles esfuerzo-deformación para composiciones elastómero-fibra a favor del gra

1 no para fracciones en volumen de 20% de fibras para fibra de aramid, fibra de nilón y fibra de poliéster diversamente preparadas.

5 Descripción de las realizaciones preferidas

10 Pueden utilizarse varios tipos de fibra en la práctica de la invención. La fibra se clasifica o calibra para su dispersión en un viscoelastómero. El grado de clasificación o fibrilización de las fibras varía con el tipo de fibra.

15 Pueden utilizarse fibras sintéticas o fibras de celulosa no regenerada. Las fibras sintéticas son comercialmente asequibles como monofilamentos continuos o como filamentos cortados. Es preferible partir de filamentos cortados de aproximadamente 6 mm de longitud.

20 Las fibras flexibles de alta tenacidad como las fibras de aramid y fibras poliéster se preparan para la fibrilización y el calibrado por rigidización de las mismas. Aramid es el nombre genérico para las fibras fabricadas a partir del producto de condensación de ácido isoftálico o tereftálico y m- o p-fenilendiamina. Un ejemplo de tales fibras es vendido bajo la marca comercial
25 Kevlar, fabricada por duPont. Las fibras pueden tratarse

1 con un agente de rigidización tal como una solución al 13%
 de fenol-isocianato bloqueado, secarse y curarse por el
 calor a 260°C. Otras fibras tales como nilón, fibra de vi-
 5 drio, celulosa de madera de coníferas, o celulosa de made-
 ra dura, no tienen que someterse a rigidización previamen-
 te a la fibrilización. Las fibras de papel de periódicos
 están rigidizadas naturalmente con lignina. Sin embargo,
 todas las fibras podrían someterse a rigidización previa
 opcional si se desea.

10 Tal como se utiliza en esta memoria, el
 término "celulosa desfibrada" hace referencia a celulosa
 tal como madera, cáñamo, lino, yute, algodón o análogo-
 15 gos que se ha separado en sus constituyentes fibrosos co-
 mo una hoja de pulpa, papel de residuos, madera parcial-
 mente cocida, o análogos. Los términos "fibrizar", "fi-
 brilización", o semejantes hacen referencia a una ulte-
 rior disgregación de las fibras para incluir fibrillas
 o fibrillas con apéndices tal como por batido mecánico
 20 de las fibras. La palabra "fibrado" se refiere al hecho
 de contener fibras o materiales fibrosos, mientras que el
 término fibrizar hace referencia a reducir o separar en
 fibras.

25

08109

1 Las fibras se someten a impactos mecánicos
con un dispositivo, tal como un molino de martillos, has-
ta un intervalo de tamaños aceptable que es sustancial-
mente dependiente de la rigidez de las fibras. El trata-
5 miento de las fibras por impactos mecánicos hace que
aquéllas se dividan, agrieten, desgarrén o se reduzcan
a fibrillas de cualquier otro modo, con longitudes menores
que sus longitudes iniciales. Generalmente, las fibras
que tienen la mayor rigidez pueden ser más largas que las
10 fibras de menor rigidez. De acuerdo con ello, la longi-
tud de las fibras aceptables puede ser alterada opcional-
mente por pretratamiento de la fibra con agentes de rigidi-
zación.

15 Un intervalo de tamaños aceptable para cual-
quier fibra, tanto si está rigidizada previamente como
si no lo está, es una longitud de mediana de aproximada-
mente 0,03 mm a aproximadamente 2,9 mm, o más preferible-
mente aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 2,3 mm, y
lo más preferiblemente aproximadamente 0,2 mm a aproxima-
20 damente 1,7 mm.

Más particularmente, un intervalo de tamaños acep-
table para fibras de madera de coníferas no rigidizadas es
una longitud de mediana de aproximadamente 0,08 mm a aproxi-
madamente 2,9 mm, o más preferiblemente aproximadamente 0,2

25

08109

1 mm a aproximadamente 2,3 mm, y lo más preferiblemente aproximadamente 0,6 mm a aproximadamente 1,7 mm.

5 Un intervalo de tamaños aceptable para fibras de madera dura no rigidizadas es una longitud de mediana de aproximadamente 0,04 mm a aproximadamente 1,4 mm, o más preferiblemente, aproximadamente 0,1 mm a 1,1 mm, y lo más preferiblemente aproximadamente 0,3 mm a 0,9 mm.

10 El intervalo aceptable para las fibras de papel de periódicos que están rigidizadas naturalmente con lignina, es una longitud de mediana (esto es, la dimensión total más larga después de la fibrilización) de aproximadamente 0,8 mm a aproximadamente 2,9 mm, o más preferiblemente aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 2,3 mm, y lo más preferiblemente aproximadamente 0,6 mm a aproximadamente 1,7 mm.

15 El intervalo de tamaños aceptable para las fibras sintéticas es una longitud de mediana de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 2,5 mm.

20 Más particularmente, el intervalo de tamaños aceptable para una fibra de aramid previamente rigidizada de 1,5 deniers por filamento es una longitud de mediana de aproximadamente 0,03 mm a aproximadamente 1,6 mm, o más preferiblemente aproximadamente 0,06 mm a aproximadamente 1,1 mm, y lo más preferiblemente aproximadamente 0,17 mm a aproximadamente 0,6 mm.

25 Para ilustrar adicionalmente el efecto de la rigidez de la fibra sobre las longitudes aceptables, un intervalo de tamaños aceptable para fibra poliéster previamente rigidizada de 6 denier por filamento es una longitud de mediana de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 2,5 mm, o más preferiblemente aproximadamente 0,13 mm a aproximadamente

1 - te 1,6 mm, y lo más preferiblemente aproximadamente 0,38 mm
a aproximadamente 1,25 mm.

5 Algunas fuentes de fibras no requieren un alto grado de trabajo mecánico para la fibrización. El papel de periódicos puede triturarse y fibrizarse groseramente con paletas rotatorias que tienen una velocidad de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 metros por segundo. Un ejemplo de un dispositivo de paletas rotatorias es un mezclador de alta intensidad, modelo 50JSS, fabricado por Prodex Henschel. Sin embargo, el papel de periódicos fibrizado no requiere un alto grado de trabajo mecánico para una fibrización y fibrilización sustancialmente completas como otras fibras, porque el papel de periódicos está compuesto de fibras con un intervalo de longitudes que se aproxima al que se ha descrito arriba. El papel de periódicos triturado o
10 fibrizado groseramente puede fibrizarse y fibrilizarse completamente por tratamiento del mismo en un molino de martillos que tenga un tamiz de descarga de tamaño apropiado. Opcionalmente, el papel de periódicos fibrizado parcialmente
15 puede fibrizarse y fibrilizarse satisfactoriamente por mezclado de agentes de separación tales como negro de humo o arcilla con la fibra y mezclado con un mezclador de paletas rotatorias. Se cree que los agentes de separación secos actúan adicionalmente como abrasivos que contribuyen a la fibrilización de las fibras.
20
25

La masa de fibras se introduce en un mezclador de acción mecánica tal como el tipo de paletas rotatorias que se ha descrito arriba para esponjar y desenredar las fibras en general. Alternativamente, algo de material fibrizado como el papel de periódicos que no ha sufrido fibrilización
30

1 puede añadirse directamente al mezclador. Como se explicará más adelante, la fibrilización previa de algunas fibras da como resultado una mejora de las características físicas cuando se mezclan con algunos viscoelastómeros.

5 Para fines adhesivos, las fibras de celulosa no regenerada pueden tratarse con líquidos que se absorben y preferiblemente líquidos polares tales como agua o etilenglicol a aproximadamente 6 a 12 partes en peso referidas al peso de fibras. El líquido es absorbido por las fibras celu-
10 lósicas. Por medio de ensayos, se ha determinado que pueden añadirse etilenglicol o agua en proporción de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso referidas a las fibras. El exceso de líquido no es beneficioso y puede actuar causando una formación indeseable de glóbulos a partir de
15 las fibras durante el mezclado. El papel de periódicos triturado o cortado puede añadirse al mezclador y someterse a impactos hasta que se desfibra y se esponja. El tiempo para el desfibrado de los materiales en hoja en constituyentes fibrosos varía, pero usualmente se requieren desde aproxima-
20 damente 10 a 15 minutos.

Se añaden adhesivos en polvo o líquidos cuando se desea unión química entre la fibra y el elastómero. Se prefiere que el adhesivo en polvo o líquido sea soluble en el líquido que se absorbe, a fin de que el adhesivo pueda recu-
25 brir parcialmente o ser absorbido parcialmente por las fibras. En el caso de fibras celulósicas, tanto si son de madera dura, como si son de madera de coníferas o de papel de periódicos, se prefiere un adhesivo soluble en agua porque el mismo puede disolverse y ser absorbido parcialmente por la humedad contenida en las fibras. Para fibras previamente

1 -rigidizadas (por ejemplo, aramid o poliéster) se prefiere
que el agente de rigidización sea también un agente químico
adhesivo (tal como fenol-isocianato bloqueado). La incorpo-
ración del adhesivo directamente a la fibra asegura que el
5 adhesivo queda como recubrimiento o polvo sobre porciones
de las fibras.

Ejemplos de adhesivos adecuados que pueden mez-
clarse con las fibras secas son resina seca resorcina/for-
maldehído, o el producto de reacción de resorcina y melami-
10 na. En el caso de fibras sintéticas, pueden utilizarse adhe-
sivos tales como isocianato, resinas epoxídicas, resinas fe-
nólicas, o resotropina. Por supuesto, puede utilizarse cual-
quier sistema adhesivo dependiendo del tipo de unión que se
desea. El adhesivo debe seleccionarse para un elastómero
15 particular y añadirse en partes generalmente conocidas en
peso como es sabido en la técnica (usualmente aproximadamen-
te 1-10 partes basadas en el peso de fibras). Como ocurre
con todos los sistemas adhesivos, el pH, el tiempo de cura-
do, y la temperatura deben considerarse para los resultados
20 máximos cuando se incorporan las fibras en una masa visco-
elástica curada y ensayada. Por ejemplo, se consigue un
aumento en el módulo y en la resistencia a la rotura por
tracción por envejecimiento de una composición curada 72 ho-
ras a la temperatura ambiente o 21 horas en una estufa a
25 93,3°C.

En este punto, las fibras están separadas general-
mente unas de otras, pero tienden a juntarse unas con otras
en una masa fibrosa generalmente esponjada y desenredada.
Las fibras se tratan preferiblemente para mantener la sepa-
30 ración entre ellas por la inclusión de un agente de separa-

1 -ción constituido por partículas, tal como arcilla, o prefe-
riblemente, negro de humo sustancialmente seco. El negro de
humo puede añadirse en proporción comprendida entre aproxi-
madamente 5 y aproximadamente 100 partes en peso referida a
5 las fibras, para una mezcla fibrada general. Si ha de prepa-
rarse un material de caucho totalmente compuesto, pueden
utilizarse hasta aproximadamente 200 partes de negro de hu-
mo referidas a las fibras, en peso. El agente de separación
se mezcla con la masa de fibras durante aproximadamente 1 a
10 3 minutos, lo cual espolvorea las fibras con partículas y
de este modo separa las fibras unas de otras. El negro de
humo actúa también como un abrasivo que ayuda a fibrilizar
fibras tales como las del papel de periódicos. Un tiempo de
mezclado excesivo puede causar formación de glóbulos.

15 El orden de adición del aceite a la composición
fibrosa debe considerarse, porque tanto la fibra como el
agente de separación absorben aceite. Pueden añadirse a las
fibras secas desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20
partes de aceite en peso referidas a las fibras (lo más pre-
20 ferido). No obstante, en el caso de que las fibras se tra-
ten previamente con agua o etilenglicol, la cantidad de
aceite añadida a las fibras húmedas debe reducirse una can-
tidad proporcional y añadirse dentro de un intervalo más
preferido comprendido entre aproximadamente 5 y aproximada-
25 mente 10 partes en peso de aceite referido a las fibras.

Cuando el aceite se añade después del negro de hu-
mo, pueden utilizarse desde aproximadamente 1 a aproximada-
mente 200 partes de aceite en peso referidas a las fibras.
Lo más preferible es utilizar una relación 2:1 a 1:2 de ne-
gro a aceite. En cualquier caso, el aceite se mezcla con la

1 - composición de fibras durante aproximadamente 1 a 3 minutos.

El aceite se dispersa con y se adhiere a las fibras y las partículas de negro de humo. Se teoriza que el aceite forma un revestimiento delgado sobre la fibra, el cual contribuye ulteriormente a la dispersión de las fibras cuando se mezclan en un viscoelastómero. La composición de fibras así preparada define una mezcla fibrada que puede utilizarse después con un viscoelastómero tal como caucho para constituir una composición elastómero-fibra en la que las fibras constituyen desde aproximadamente 5 a aproximadamente 60 por ciento del volumen de la composición elastómero-fibra.

En el caso de un viscoelastómero de tipo de caucho, pueden incluirse otros aditivos en la mezcla fibrada en lugar de mezclarse con el caucho per se. Ejemplos de tales aditivos, son, activadores, antioxidantes, aceleradores y vulcanizantes. Estos aditivos se incorporan en la masa fibrosa después que el aceite se mezcla con las fibras. El tiempo de mezclado puede variar desde aproximadamente 1 a 3 minutos.

La mezcla fibrada puede mezclarse también con un elastómero en polvo tal como caucho en polvo. El material así mezclado puede definir una mezcla madre en la que se requieren productos químicos adicionales o bien el caucho en polvo puede contener, en combinación con la mezcla fibrada, todos los productos químicos necesarios para definir un material completamente compuesto. Tal composición química (es decir, sin la mezcla fibrada) se conoce en la técnica y no es necesario explicarla aquí en detalle. Alternativamente, la mezcla fibrada puede mezclarse directamente con viscoelastómeros en masa o en placas tales como caucho para defi

1 nir o bien una mezcla madre o un material completamente com-
 puesto. Sin embargo, en todos los tipos de mezclado de la
 mezcla fibrada, el viscoelastómero tiene que someterse a al-
 5 tas fuerzas de cizallamiento a fin de que las fibras se dis-
 persen en él. Tal mezclado puede hacerse en un extrusor de
 alimentación en frío, un mezclador Banbury, un molino, un
 mezclador Brabender, o análogos.

10 El carácter crítico y los efectos de la prepara-
 ción de las fibras y los acondicionadores de las fibras so-
 bre la mezcla fibrada se establece a través de numerosas
 composiciones viscoelastómeras y numerosos ensayos. Se se-
 lecciona una formulación para un material viscoelastómero
 que comprende:

Material A:

15	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Caucho estireno-butadieno 1500	100,0
	Oxido de zinc	3,0
	Acido esteárico	2,0
	Antioxidante	1,0
20	Bisbetanaftil-p-fenilendiamina simé- trica	
	Acelerador	1,25
	N-ciclohexil-D-benzotiazolsulfenamida	
	Azufre	2,0
25	Adhesivo para fibras, opcional	0 - 3,0
	Resina seca de resorcina/formaldehido autocurable	

30 Se preparan una pluralidad de composiciones del
 material A de acuerdo con el procedimiento de mezclado ASTM
 D3187, de 1975. Se preparan una pluralidad de mezclas fibra

1 das con combinaciones variables de los ingredientes siguientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
Negro de humo (HAF)	2,3 - 26
5 Aceite (de procedimiento)	0 - 20
Fibras (papel Kraft de madera de coníferas blanqueado desfibrado con un molino de marfillos que tienen un tamiz de orificios redondos de 3,18 mm)	0 - 25

10 Las mezclas fibradas se añaden a las composiciones del material A en un molino mezclador para observar y evaluar la facilidad de mezclado de las fibras. La facilidad de mezclado de las fibras se evalúa como fácil, E, moderada, M, difícil, D, o muy difícil, XD. Se preparan también
 15 una pluralidad de materiales testigo utilizando las variables de negro de humo y aceite de tal modo que pueda aislarse el efecto de la fibra en el material.

El mezclado en un molino mezclador orienta las fibras en el material. Las muestras mezcladas se curan para
 20 un valor T_{90} de reómetro de disco oscilante, y se ensayan de acuerdo con el procedimiento de ensayo ASTM D412-08, de 1975. Sin embargo, los datos de ensayos que se presentan en esta memoria no están corregidos según la relación de Poisson. Asimismo, todas las muestras se someten a tracción a
 25 una velocidad de 50 cm por minuto, porque la velocidad tiene un efecto sobre el módulo indicado. Se determinan los módulos secantes para cinco por ciento, M_5 , para las diversas mezclas de material de fibras y material testigo. La diferencia en el módulo secante ΔM_5 , entre un material con un
 30 ingrediente adicional y el material testigo sin el ingre-

1 -diente establece el efecto aislado del ingrediente en el ma
terial tal como resulta influenciado por las variables de
la mezcla fibrada. Se mide la tensión requerida para que se
alcance el límite de elasticidad del material, a fin de de-
5 -terminar el efecto de la adición del adhesivo a la mezcla
material/fibra. Se varían las partes de fibras para dar una
fracción en volumen constante de fibras para las diversas
mezclas de material (por ejemplo, 5,4 ó 12,7%). La tabla I
resume la influencia de las variables de la mezcla fibrada
10 sobre el efecto de reforzamiento de fibra para diecisiete
mezclas de material de caucho.

15

20

25

21028

TABLA I

Mezcla nº	Fibra 1		Partes de negro	Partes de aceite ²	Partes de ad- hesivo *	M5 de la matriz de elastóme- ro. kg/cm ²	M5 de la composi- ción de fibra, kg/cm ²	Δ M5 kg/cm ²	Tensión para el límite de elasticidad, kg	Facilidad de mezcla de las fibras
	Partes	% volumen								
1	10	5,5	-	-	-	0,69	1,60	0,91	153,5	XD
2	25	12,7	-	-	-	0,69	6,60	5,91	227,4	XD
3	9,3	5,1	2,3	-	-	0,84	2,25	1,41	133,4	D
4	9,5	5,1	4,8	-	-	0,89	2,45	1,56	142,0	D
5	9,7	5,1	9,7	-	-	1,07	3,90	2,83	159,2	D
6	24,9	12,4	6,2	-	-	1,10	7,90	6,80	226,8	D
7	25,4	12,2	12,9	-	-	1,25	9,10	7,85	238,5	D
8	26	11,8	26	-	-	1,80	10,99	9,19	283,2	D
9	27	12,7	6,2	5	-	1,17	16,18	15,01	268,2	E
10	28	12,7	6,2	10	-	0,86	14,60	13,74	238,4	E
11	30,8	12,7	6,2	20	-	0,81	13,75	12,94	228,1	E
12	29,5	12,7	6,2	5	-	1,34	15,80	14,46	286,7	E
13	30,7	12,7	26	10	-	1,30	15,20	13,90	270,2	D
14	33,1	12,7	26	20	-	1,30	14,10	12,80	250,3	M
15	27	12,7	6,2	5	*	1,22	10,90	9,68	295,2	E*
16	30,8	12,7	6,2	20	*	0,95	9,25	8,30	276,8	E*
17	33,1	12,7	26,0	20	3*	1,17	14,40	13,23	414,5	E*

* Adhesivo difícil de añadir a la matriz del elastómero en el molino mezclador.

1 Las partes de fibra se ajustan para cada mezcla a fin de obtener la fracción en volumen especificada para cada mezcla.

2 Partes en peso de aceite por cada 100 partes de hidrocarburos de caucho.

1 Como se indica en la tabla I, el negro de humo me
jora per se la efectividad de los efectos reforzadores de
las fibras en una mezcla. El módulo secante diferencial ΔM_5
se aumenta desde 0,91 kg/cm² (mezcla 1 sin negro de humo)
5 hasta 2,83 kg/cm² (mezcla con 9,7 partes de negro de humo).
Como los efectos de reforzamiento del negro de humo sobre el
caucho se restan por medio de la mezcla testigo, el aumento
en el módulo ΔM_5 es debido al mezclado de las fibras secas
con el negro de humo per se. Asimismo, la dificultad de añ
10 dir las fibras a la mezcla se hace menor desde extremadamen
te difícil (XD) a difícil (D) a medida que se añade negro
de humo. Se cree que el negro de humo actúa como agente de
separación efectivo cuando se mezcla sustancialmente seco
con fibras sustancialmente secas. El aumento en ΔM_5 es el
15 resultado de una mejor dispersión de las fibras en la mezcla.

Se añade aceite en la mezcla 9 y se ve que tiene
un efecto significativo, al mejorar sustancialmente la faci
lidad de mezclado desde difícil (D) a fácil (E). El aceite
mejora también significativamente el módulo secante ΔM_5
20 desde 8,00 kg/cm² (mezcla 5) a 15,00 kg/cm² (mezcla 9). Tam
bién en este caso, se cree que el aumento en el módulo se
cante es un resultado directo de una dispersión mejorada de
las fibras influenciada por la mezcla fibrada sustancialmen
te seca.

25 Una comparación de las mezclas 9 a 14 muestra adi
cionalmente que la facilidad de mezclado puede aumentar en
dificultad (D) (mezcla 12) cuando existe una proporción sig
nificativamente más pequeña de partes de aceite a negro.
Por ello, se prefiere que exista en general aproximadamente
30 el mismo número o un número mayor de partes de aceite a par
21028

1 -tes de negro.

La adición del adhesivo a la mezcla de caucho ha-
ce aumentar significativamente la tracción hasta el límite
elástico como se representa por el aumento desde 250,3 kg
5 (mezcla 14) a 414,5 kg (mezcla 17).

El carácter crítico y la mejora de un sistema de
adhesivo dispuesto en la mezcla fibrada se demuestra con la
formulación de la mezcla A, sin adhesivo más negro de humo
en proporción de 26 partes para definir una formulación de
10 mezcla B.

Se preparan una pluralidad de mezclas fibradas de
sistemas de adhesivo con combinaciones variables de los si-
guientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
15 Aceite (de procedimiento)	0 - 10
Fibra, (kraft blanqueado de madera de co- níferas)	(12,7% en volumen)
Adhesivo resina de resorcina/formaldehído auto 20 curable	3
Agua	0 - 5
Etilenglicol	3,1-6,9

Se mezclan una pluralidad de muestras con las mez-
clas fibradas, se curan, se cortan y se ensayan de la mane-
ra arriba descrita. Se preparan también muestras de mezcla
25 testigo para establecer el efecto aislado de cada ingredien-
te variable añadido a la mezcla fibrada. La tabla II demues-
tra la mejora alcanzada poniendo el sistema de adhesivo de
fibras como parte de la mezcla fibrada en lugar de una par-
te del viscoelastómero. Dicha tabla subraya también que el

1 -aceite por sí solo es un ingrediente efectivo para reducir
el esfuerzo de mezclado de las fibras hasta hacerlo fácil,
E.

5

10

15

20

25

TABLA II

Mezcla nº	Fibra % volumen	Partes de aceite	Partes de adhesivo*	Partes de agua	Partes de etilengli- col	M ₅ de la matriz de elastómero, kg/cm ²	M ₅ de la composi- ción de fibras, kg/cm ²	Δ M ₅ kg/cm ²	Tensión pa- ra el lími- te de elas- ticidad, kg	Facilidad de mezcla- do de las fibras
18	12,7	0	3	-	-	2,50	12,00	9,50	502,1	XD
19	12,7	1	3	-	-	2,31	19,19	16,88	579,7	D
20	12,7	3	3	-	-	2,15	17,50	15,35	551,6	E
21	12,7	5	3	-	-	1,70	21,00	19,30	553,8	E
22	12,7	10	3	-	-	1,13	20,20	19,07	524,8	E
23	12,7	-	3	1	-	2,50	18,92	16,42	577,0	D
24	12,7	-	3	2	-	2,50	19,90	17,40	561,1	D
25	12,7	-	3	5	-	2,50	18,60	16,10	540,2	D
26	12,7	5	3	1	-	1,70	20,59	18,89	532,5	E
27	12,7	5	3	2	-	1,70	20,40	18,70	531,6	E
28	12,7	5	3	5	-	1,70	26,90	25,20	548,9	E
29	12,7	-	3	-	3,1	2,52	32,20	29,68	616,5	D
30	12,7	5	3	-	6,9	2,50	36,30	33,80	536,5	D
31	12,7	5	3	-	3,1	2,75	39,14	36,39	561,9	E
32	12,7	5	3	-	6,9	1,80	42,66	40,86	564,9	E

* - El adhesivo se añadió a la fibra y se mezcló fácilmente con ella.

1 Como se representa en la tabla II, la adición de
aceite a la mezcla fibrada hace mejorar significativamente
la facilidad de mezclado de las fibras desde extremadamen-
te difícil XD (mezcla 18) a fácil E (mezclas 20-22) mien-
5 tras que simultáneamente mejora el módulo diferencial ΔM_5
desde un valor bajo de $9,50 \text{ kg/cm}^2$ (mezcla 18 sin aceite)
hasta un valor alto de $19,30 \text{ kg/cm}^2$ (mezcla 21). Se cree
que las mejoras en la facilidad de mezclado son el resulta-
do de que el aceite recubre la fibra y actúa como vehículo
10 plastificante en la interfase fibra/mezcla de caucho cuan-
do se incorpora la fibra. Los aumentos en la tracción hasta
el límite elástico y el módulo diferencial son dobles: el
aceite ayuda a distribuir el adhesivo en la masa fibrosa y
contribuye asimismo a una dispersión más uniforme de las fi-
15 bras en la mezcla de caucho.

 El agua o el etilenglicol actúan como vehículos
que disuelven el adhesivo para penetrar al menos parcial-
mente o absorber algo del adhesivo en la fibra para una me-
20 jor adhesión. Aquéllos mejoran también individualmente la
facilidad de mezclado sobre la fibra recubierta simplemen-
te con el adhesivo.

 Bien sea el agua, o bien el etilenglicol, se inte-
rasocian con el aceite para producir una mejora significati-
va en el módulo secante (mezclas 28 y 32 comparadas con la
25 mezcla 21).

 Habiéndose determinado un sistema para obtener una
mezcla fibrada en una mezcla de material viscoelástico, los
tipos, tamaños, fuentes y cantidades (por ejemplo, la
fracción en volumen) de fibras pueden evaluarse para es-
tablecer las interrelaciones de fibras preferidas y la dis-

30
21028
(MLF)

POOR
QUALITY

1 - persabilidad preferida con una mezcla de elastómero más compleja que sería adecuada para artículos de caucho tales como mangueras, neumáticos o correas de transmisión de energía.

5 Varios materiales se someten a fibrización de maneras diferentes para ilustrar los efectos de la configuración de las fibras sobre el reforzamiento del caucho. Caucho en hoja, caucho desmenuzado, caucho triturado u otras formas de materiales fibrosos se pasan por un molino de martillos que tiene un tamiz de descarga en espiga, HB. El tamiz está hecho de material de 0,559 mm de grueso con un patrón de rendijas de 12,7 mm de longitud que tienen una anchura de 0,686 mm y están separadas 1,191 mm formando aproximadamente un área abierta del 21 por ciento. Un ejemplo del mismo es el tamiz número 3464-HB027 vendido por Pulverizing Machinery, división de Micro-Pul Corporation.

15 Alternativamente, el papel de periódicos puede introducirse directamente en un mezclador y desfibrarse parcialmente durante aproximadamente 10 minutos con una paleta de impactos que tenga una velocidad en la punta de aproximadamente 46 metros por segundo. El papel de periódicos se somete ulteriormente a la fibrización con la paleta de impactos durante 3 minutos más (un aumento de 2 a 5 minutos) después de la adición de negro de humo cuando se prepara una mezcla con utilización de papel de periódicos como se ha indicado anteriormente en esta memoria. El negro de humo actúa como abrasivo que ayuda a la fibrización y fibrilización.

20 Se preparan una pluralidad de mezclas fibradas para su mezclado en una fracción de 20% en volumen con una

1 mezcla C, que se describe más adelante. El número de partes
 requerido para dar la fracción de 20% en volumen variará
 por supuesto con la densidad relativa de la fibra elegida y
 la formulación de la mezcla. Las formulaciones en que se
 5 utilizan fibras de celulosa no regenerada y la mezcla C re-
 quieren 81,4 partes de fibra para dar una fracción de 20%
 en volumen.

Un resumen de las diferentes preparaciones de fi-
 bras es como sigue:

10

TABLA III

<u>Mezcla nº</u>	<u>Fuente de fibras</u>	<u>Preparación de las fibras</u>
33	Papel kraft de madera dura, blanqueado	Molino de martillos, tamiz HB
15 34	Papel kraft de madera dura, blanqueado	Molino de martillos, tamiz de orificios redondos de 0,508 mm
35	Papel kraft de madera dura, blanqueado	Impacto de paletas, 46 m/seg.
36	Papel kraft de madera de coníferas, sin blanquear	Molino de martillos, tamiz HB
20 37	Papel kraft de madera de coníferas, sin blanquear	Impacto de paletas, 46 m/seg.
38	Papel de periódicos	Molino de martillos, tamiz HB
39	Papel de periódicos	Impacto de paletas, 46 m/seg.
25 40	Aramid, 3,2 mm, 1,5 denier/filamento (tipo 29)	Molino de martillos, tamiz HB
41	Nilón, 3,2 mm, 3,0 de denier/filamento	Molino de martillos, tamiz HB
30 42	Poliéster, 3,2 mm, 6,0 denier/filamento	Molino de martillos, tamiz HB

30
21028

1 Se tomaron fotomicrografías de las fibras
preparadas de diversas maneras, pero específicamente de
las mezclas 33 (madera dura), 38 (papel de periódicos) y
40 (aramid) respectivamente cuando se producen utilizando
5 el mismo tamiz de espiga. Las fibras se dividen, se agrie-
tan, se rompen o sufren fibrilación en diversos grados.
Los troncos de las fibras pueden incluir fibrillas colgan-
tes como apéndices, o porciones hojosas. Se ha determina-
do que las fibras de madera dura y las fibras de madera
10 de coníferas pueden fibrilarse para tener fibrillas col-
gantes como apéndices controlando la producción de fibras
del molino de martillos con un tamiz más restrictivo tal
como el tamiz de orificios redondos de 0,508 mm empleado
para la mezcla 34. La fibra de madera dura más altamente
15 fibrilada de la mezcla 34 tiene fibrillas colgantes como
apéndices que se asemejan estrechamente a la fibra de
aramid. Sin embargo, las fibras de papel de periódicos
están altamente fibriladas con la impactación mecánica me-
nos intensiva producida por el molino de martillos con el
20 tamiz de espiga.

La tabla IV presenta una formulación gene-
ral para una mezcla fibrada con fibra de celulosa no rege-
nerada de las mezclas 33 a 39. Las partes en peso se ajus-
tan en la fórmula cuando se utilizan las fibras sintéticas
25 de las mezclas 40-42 para dar una fracción en volumen de
fibras de 20%:

30

08109

1

TABLA IV

Ingrediente	Partes en pe- so referidas a la fibra	Partes en pe- so referidas a la mezcla C
Fibra, celulosa no regenerada	100,00	81,4
5 Etilenglicol	8,00	
Adhesivo		
Resina de resorcina/formal- dehído autocurable	7,37	6,0
Producto de reacción de re- sorcina y melamina	2,46	2,0
10 Plastificante de caucho (Structol A-60)	3,69	3,0
Negro de humo (HAF)	73,71	80,0
Aceite, nafténico	49,14	40

15

Las mezclas fibradas se preparan con un mezclador de tipo de paletas que tiene una velocidad en la punta de las paletas de aproximadamente 46 metros por segundo. Los ingredientes se mezclan de acuerdo con el programa siguiente:

20

TABLA V

Ingredientes	Tiempo de mez- clado, min.
Añadir: Fibras, etilenglicol, producto de reacción de resorcina y melamina	3
25 Añadir: Resina de resorcina-formaldehído, plastificante de caucho (producto de reacción de ácido graso)	2
Añadir: Negro de humo	2 *
Añadir: Aceite	3

30
21028

* Aumentado a 5 minutos cuando las fibras se someten a fibrización con la paleta de impactos que se ha explicado arriba.

1 Se preparan una pluralidad de mezclas fibradas de acuerdo con la especificación de la tabla IV utilizando la fibra de las mezclas 33-42.

5 Se tomaron fotomicrografías de las mezclas fibradas preparadas de diversas maneras, pero específicamente de mezclas fibrosas que utilizan la fibra de las mezclas 33 (madera dura) y 38 (papel de periódicos). Las fibras de madera dura y papel de periódicos aparecen ligeramente hinchadas a causa de la absorción de etilenglicol o aceite. Algo del adhesivo soluble no es fácilmente aparente debido a que
10 el mismo es disuelto por el etileno y absorbido por la fibra. Sin embargo, las pequeñas partículas no disueltas de adhesivo están dispersas con la fibra. Desde luego, si se utilizase un adhesivo líquido, el mismo recubriría directamente o se absorbería sobre la superficie de la fibra. Por
15 consiguiente, se prefieren los adhesivos líquidos por ser más eficientes.

El negro de humo recubre o espolvorea las fibras y las mantiene parcialmente apartadas, separándolas unas de
20 otras. El negro de humo aparece como un polvo blanquecino sobre la fibra porque el procedimiento SEM (toma de fotomicrografía con microscopio electrónico para examen minucioso) requiere la deposición de un recubrimiento conductor, como oro, sobre la muestra que se está examinando minuciosamente.
25 Las fotomicrografías muestran claramente cómo las fibras de las mezclas están separadas con negro de humo. Las fotomicrografías muestran también el negro de humo espolvoreado sobre las fibrillas colgantes como apéndices y las porciones hojosas. Comparativamente, las fibras de la técnica anterior de madera dura están adheridas con látex unas a otras
30 en un racimo unido.

1 Se prepara una mezcla C que comprende:

	Ingrediente	Partes en peso
	Caucho estireno-butadieno (SBR)	100,0
	Negro de humo* (HAF)	80,0
5	Carga reforzadora	
	Sílice hidratada, precipitada	15,0
	Oxido de zinc	3,0
	Acido esteárico	2,0
	Azufre	2,0
10	Aceite, nafténico	40
	Acelerador	1,75
	N-terc.butil-2-benzotiazolsulfenamida	
	Antioxidante	2,0
	N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina	
15	Sistema adhesivo (sistema HRH para fibras):	
	Hexametilentetramina	1,6
	Resorcina	2,5

20 *Para una mezcla fibrada de celulosa no regenerada que incluye partes de negro de humo como se indica.

25 Las mezclas fibradas se mezclan con la mezcla C de acuerdo con el procedimiento de mezclado ASTM arriba indicado. Las diversas mezclas se muelen en el molino mezclador, se curan, y se cortan para ensayar las muestras como se ha descrito arriba. Adicionalmente, la mezcla C se mezcla con una fracción de 20% en volumen de fibra de madera dura de la mezcla fibrada Santoweb D de la técnica anterior. La mezcla de tipo D es compatible con el caucho estireno-butadieno (SBR) de la mezcla C; sin embargo, se sustraen aproximadamente 20 partes de SBR de la formulación de la mezcla

1 C para compensar el caucho equivalente aproximado que encapsula la fibra.

5 Se preparan muestras con extremos de mayor sección que el cuerpo central de las dimensiones de ASTM D412 a partir de las mezclas con la fibra incorporada orientada "a favor del grano" en algunas muestras y "en dirección transversal al grano" en otras muestras. Las muestras orientadas en dirección transversal al grano se fracturan para exponer la fibra incluida y dejar al descubierto el paquete de fibras, la orientación de las fibras, y la dispersión de las fibras. Se tomaron fotomicrografías de las composiciones fibra-elastómero diversamente preparadas de la fibra de las mezclas 33-42, pero más específicamente de fracturas en dirección transversal al grano que muestran la fibra de madera dura de la mezcla 33 y la fibra de papel de periódicos de la mezcla 38. Las fotomicrografías muestran claramente que las fibras de la composición de la invención están estrechamente empaquetadas unas con otras y que generalmente todas las fibras están orientadas en la misma dirección.

20 Comparativamente, se tomó una fotomicrografía de una fractura en dirección transversal al grano que muestra la fibra de la técnica anterior tal como la que es vendida bajo la marca comercial Santoweb D (madera dura). Esta composición de la técnica anterior tiene fibras no orientadas debido a aglomerados no dispersados o racimos unidos que dejan áreas repartidas al azar en las que no existe ninguna fibra dispersada. Asimismo, las composiciones de las fotomicrografías anteriores tienen un número sustancialmente mayor de fibras por unidad de volumen que la composición de la fotomicrografía tomada en último lugar, debido funda

1 mentalmente a las fibras más cortas de la invención. Se es-
tima que el número de fibras en las composiciones de la
invención puede ser mayor que el de la técnica anterior en
5 un 25 a 100%. Se cree que la dispersión mejorada de la fi-
bra, así como el empaquetamiento y la orientación también
mejorados son el resultado de la fibra fibrilada más corta
de la invención en comparación con la técnica anterior (por
ejemplo, las longitudes sustancialmente no acortadas de fi-
bra de madera dura de Santoweb D).

10 Las muestras de extremos de mayor sección que el
cuerpo central "a favor del grano" se someten a tracción
con un ensayador Instron modelo 1123 a un ritmo de la cruce-
ta de 5 mm por minuto utilizando un sensor de deformación
de 50% de tal modo que se pueden determinar directamente
15 las curvas esfuerzo-deformación. Haciendo referencia a la
figura 1, se muestran las curvas esfuerzo-deformación para
composiciones de mezcla C con una fracción de 20% en volu-
men de fibras utilizando la fibra de las mezclas 33-39 y la
fibra de madera dura de la técnica anterior, Santoweb D.

20 Todas las curvas muestran que el módulo de Young
o módulo tangente son inapropiados como indicación cierta
de la resistencia característica de las composiciones de fi-
bras porque las curvas no tienen un tramo en línea recta en
el que el esfuerzo es proporcional a la deformación.

25 Si se utilizara el módulo de Young (esto es, el
módulo tangente) como indicador primario de la composición
mejor de fibras, la fibra de papel de periódicos impactada
con paletas (mezcla 39) representa una mejora definida so-
bre la composición de fibra de madera dura de la técnica
30 anterior porque la composición de papel de periódicos tiene

1 un esfuerzo mayor en el nivel de 1% de deformación en el
que se trazaría una línea tangente para la determinación del
módulo de Young. No obstante, la composición de fibra de
madera dura de la técnica anterior tiene un módulo secante
5 de 5% mayor que la composición de papel de periódicos; y
la composición de papel de periódicos tiene una mayor resis-
tencia a la rotura por tracción y una mayor energía de de-
formación disponible (mayor área de curva proyectada) que
la composición de madera dura de la técnica anterior.

10 En muchos casos, la resistencia límite a la fati-
ga por esfuerzos de un material está indicada por la rela-
ción de dicha energía de deformación de un material para un
nivel de esfuerzo particular (por ejemplo, el área proyecta-
da bajo una curva para un nivel de esfuerzo de 40 kg/cm^2) a
15 la energía de deformación total disponible para el material
(por ejemplo, el área proyectada total bajo la curva hasta
el punto de rotura por tracción). A un nivel de esfuerzo de
 40 kg/cm^2 , la composición de papel de periódicos debe tener
una resistencia a la fatiga mucho mejor que la composición
20 de madera dura de la técnica anterior debido a que la com-
posición de papel de periódicos estaría sometida a un es-
fuerzo que representa un porcentaje más bajo de su energía
de deformación disponible.

25 Es fácilmente observable, a partir de los perfi-
les esfuerzo-deformación de la figura 1, que las composi-
ciones de fibra de madera dura y madera de coníferas trata-
das en el molino de martillos, con tamiz de espiga, mues-
tran una capacidad de esfuerzos aumentada sobre la técnica
anterior para niveles de deformación más bajos. Un aspecto
30 no llamativo indicado por los perfiles es que las caracterís

1 - ticas esfuerzo-deformación de una composición de fibras pue
 den verse influenciadas por el tipo de tratamiento mecánico
 de la fibra. Las fibras pueden mezclarse entre sí de acuer-
 do con el tratamiento mecánico, o incluso mezclas de tipos
 5 diferentes para dar una relación esfuerzo-deformación que
 es independiente de los cambios en una relación entre dimen-
 siones de la fibra particular.

Las disparidades en los perfiles esfuerzo-deforma-
 ción para el mismo tipo de fibra son un tanto sugerentes de
 10 que la relación entre dimensiones de la fibra no es el pará-
 metro más descollante para establecer un módulo alcanzable
 total con las mezclas de esta invención. Para determinar
 más positivamente el efecto de la relación entre dimensio-
 nes de la fibra sobre el módulo, se hace pasar fibra kraft
 15 de madera dura sin blanquear a través de un molino de marti-
 llos con un tamiz de espiga como se describe arriba. La fi-
 bra se filtra luego a través de tamices de 841, 354, 250, y
 149 micras de abertura, recogiendo sobre una bandeja. Al me-
 nos 50 fibras de las que quedan retenidas en cada tamiz y
 20 en la bandeja se miden ópticamente para establecer una rela-
 ción media entre dimensiones de longitud a anchura de la fi-
 bra. Las relaciones entre dimensiones computadas son:

841 micras	65
354 micras	54
250 micras	42
149 micras	29
Bandeja	13

Las fibras de cada rango de micras se mezclan en
 una fracción de 20% en volumen con la mezcla C como se ha
 30 explicado arriba. Las relaciones esfuerzo-deformación entre-

1 mezcladas de la figura 2 muestran que los módulos resultan
tes de las composiciones no se ven afectados. primariamente
por la relación entre dimensiones de la fibra. Las caracte-
rísticas físicas de la fibra juegan una parte sumamente im-
5 portante en las características físicas de la composición
de fibra.

La figura 3 ilustra relaciones esfuerzo-deforma-
ción para composiciones de fibras con fracciones de 20% en
volumen de fibras de aramid, poliéster y nilón tratadas en
10 un molino de martillos con un tamiz de espiga como se ha de-
finido arriba. La mezcla fibrada con nilón se prepara como
se describe arriba para la celulosa excepto que las partes
en peso de mezcla C se ajustan para la densidad relativa
del nilón a fin de dar la fracción de 20% en volumen. Los
15 sistemas de adhesivo para las mezclas fibradas con aramid y
poliéster se preparan por pretratamiento de las fibras (an-
tes del tratamiento en el molino de martillos) con polioxi-
tileno-polifenilisocianato, secándolas a 93,3°C y haciendo
reaccionar en caliente el adhesivo a 215,6°C durante aproxi-
20 madamente 3 minutos. Las partes en peso de mezcla C se ajus-
tan también para dar la fracción de 20% en volumen para ara-
mid y poliéster. La relación esfuerzo-deformación de la com-
posición muestra los efectos de las propiedades esfuerzo-de-
formación de la fibra.

25 Otra característica primaria que debe deducirse
de la figura 1 es que el tipo de tratamiento mecánico de
una fibra altera significativamente la configuración de las
fibras y su efecto reforzador resultante sobre un viscoelastó-
mero. Algunas de las alteraciones de las fibras celulósicas
30 más importantes pueden lograrse con fibras de papel de

1 periódicos. Esto puede ser debido a que las fibras de papel
de periódicos pueden fibrilizarse altamente a causa de que
las mismas están rigidizadas o fragilizadas con lignina en
comparación con las fibras de madera dura o de madera de co
5 níferas producidas por el procedimiento kraft que están exen
tas de lignina.

Para evaluar adicionalmente las formas de las fi
bras, el material de papel de periódicos se fibriza y fibri
liza con un molino de martillos que tiene diversos tamices
10 de salida.

Pueden utilizarse varias configuraciones de tamiz
de descarga para producir el tamaño y la forma de fibra de
seados de acuerdo con esta invención. Como se ha indicado
arriba, es satisfactorio un tamiz de espiga con una anchura
15 de 0,67 mm. Son también satisfactorios los tamices de ori
ficios redondos, con tal que los mismos tengan un diámetro
que clasifique adecuadamente la fibra a una longitud desea
da mientras que también, en el caso de algunas fibras (esto
es, las de aramid, madera dura, madera de coníferas, y espe
20 cialmente papel de periódicos) aquél altera significativa
mente la forma de la fibra. Mediante ensayos, se determina
que son satisfactorios los tamices que tienen una abertura
de 0,5 mm a aproximadamente 2 mm de amplitud. Para esta des
cripción, el término amplitud hace referencia a la segunda
25 dimensión, o anchura, que caracteriza una abertura de tamiz.
Así, para un tamiz de espiga, amplitud se refiere a la dimen
sión de 0,686 mm. En el caso de un tamiz de orificios redon
dos, amplitud hace referencia al diámetro. Cuando está con
trolada la dimensión de la amplitud, queda controlada tam
30 bién la longitud de mediana de la fibra. La dimensión de am
21028

1 plitud controla sustancialmente la longitud de mediana de
la fibra desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,5
mientras que simultáneamente limita la longitud de la fibra
a un máximo de aproximadamente 2,9 mm. A medida que se redu
5 ce la amplitud, se hace más evidente la fibrilización de
las fibras de celulosa. Asimismo, cuanto más corta es la fi
bra, tanto mayor es el momento de flexión requerido para do
blar la fibra. Así, las fibras más cortas tienen menos ten-
dencia a juntarse y enredarse; la ventaja es que las fibras
10 más cortas son más fáciles de mezclar y empaquetar en un
viscoelastómero que las fibras de la técnica anterior.

Un tamiz que se ha encontrado beneficioso para la
celulosa, y en particular para el papel de periódicos, es
un tamiz de trapecio dentado con una amplitud de 0,8 mm,
15 distribuido por la Alpine American Corporation. El molino
de martillos y el tamiz de trapecio dentado alteran sustan-
cialmente la forma de la fibra de papel de periódicos. Las
fibras se fragmentan desde una longitud de mediana en esta-
do natural de aproximadamente 2,8 mm a una longitud de me-
20 diana preferida de aproximadamente 1,7 mm a aproximadamente
2,3 mm. Las fibras se parten, se rompen o se disgregan de
cualquier otro modo, lo que les da la apariencia de partícu
las semejantes a fibrillas de troncos de fibras que pueden
partirse y desde los cuales se extienden porciones de hojas
25 peladas colgantes como apéndices y fibrillas vellosas. Cuan
do se preparan en una mezcla y se mezclan con el material
de la mezcla C como se ha indicado arriba (con exclusión
del adhesivo) las fibras producen un efecto reforzador im-
portante pero reducido. La anisotropía modular permanece en
30 una relación de aproximadamente 2,7 que es aproximadamente

1 la misma que la obtenida para la mezcla 38. El módulo secante
te del 5% medido en la dirección de calandrado es aproxima-
damente $35,9 \text{ kg/cm}^2$ comparado con el módulo secante de 5%
de $13,4 \text{ kg/cm}^2$ encontrado para 90 grados respecto a la direc-
5 ción de calandrado.

El efecto de la utilización de este tamiz alterna-
tivo es permitir al usuario alterar la eficiencia reforzado
ra del papel de periódicos, en función de la estructura de
la fibra, para fracción en volumen y formulaciones constan-
tes. Por razones no totalmente comprendidas, la orientación
10 de la fibra y la anisotropía modular permanecen aproximada-
mente iguales que en la mezcla 38. La inspección indica que
la masa fibrosa está constituida por troncos de fibras prin-
cipales generalmente rotas y fibriladas con una inclusión
sustancial de pequeñas fibrillas o estructuras "hojosas",
15 cuando se incorpora en el caucho.

En muchas situaciones, la utilidad de un elastóme-
ro de tipo caucho se establece por sus características de
anisotropía modular (por ejemplo, la comparación de las ca-
racterísticas físicas "a favor del grano" con las medidas
20 en un ángulo de 90 grados o "en dirección transversal al
grano"). El negro de humo se caracteriza por su capacidad
para reforzar el caucho sin ningún efecto anisotrópico modu-
lar sustancial. Hablando en términos generales, un aumento
25 en las partes de negro de humo incrementa el módulo y hace
aumentar notablemente el punto de rotura por tracción de
una mezcla de caucho sin empeorar significativamente el ni-
vel de deformación en la rotura por tracción. Las cargas
granulares, tales como partículas de celulosa molidas en mo-
lino de bolas y harina de madera molida, proporcionan algún
30

1 -reforzamiento al caucho sin efectos sobre la anisotropía mo
dular excepto que el nivel de deformación para la rotura por
tracción se reduce notablemente, lo mismo que el módulo, de
bido a que las partículas granulares ofrecen muy escasa ca-
5 pacidad de transferencia de fuerza en su interfase con el
caucho.

La anisotropía modular de una mezcla de caucho
cargada con fibras se ve afectada por la orientación y dis-
persión de las fibras. Como se ha indicado previamente, la
10 dirección de flujo de la mezcla durante el trabajo tal como
el calandrado o la extrusión, afecta significativamente la
orientación de las fibras. La relación modular de una compo-
sición de fibras calandrada típica de la técnica anterior
es aproximadamente 10 - 15 a 1 (la relación de "a favor del
15 grano" a "en dirección transversal al grano").

Sin embargo, la relación modular de las composi-
ciones elastómero-fibra de la invención es aproximadamente
3 - 5 a 1. Las relaciones modulares más bajas se consiguen
con mayor módulo "a favor del grano" y sustancialmente ma-
20 yor "en dirección transversal al grano" que la técnica ante-
rior. Por ejemplo, el módulo secante del 5 por ciento para
las fibras de papel de periódico, mezcla 38 es aproximada-
mente $64,8 \text{ kg/cm}^2$ en una dirección de orientación de las fi-
bras y aproximadamente $22,8 \text{ kg/cm}^2$ en 90 grados respecto a-
25 la orientación de las fibras, lo que da una relación modu-
lar de 2,82.

Se cree que el mayor módulo "a favor del grano"
de la invención es el resultado de una dispersión mejorada
de las fibras y un mayor número de fibras. La técnica ante-
rior ilustra el uso de fibras largas y enteras, mientras
30

1 - que el procedimiento de esta invención produce fibras más
cortas. De acuerdo con ello, para una relación de volumen
de fibras dada hay un mayor número de fibras discretas mez-
cladas con un elastómero en la composición de esta inven-
5 ción que el que se conocía en la técnica anterior. El mayor
número de fibras más pequeñas da como resultado una distri-
bución de las fibras más uniforme y un mayor grado de empa-
quetamiento de las fibras que en la técnica anterior. La
10 distribución y el empaquetamiento de las fibras evitan cua-
lesquiera concentraciones de esfuerzos en la mezcla a par-
tir de fibras no orientadas y enredadas para dar una defor-
mación de la mezcla sustancialmente uniforme entre fibras
adyacentes.

El tipo de configuración de fibra producido por
15 los medios mecánicos descritos en esta memoria para dar a una
composición de fibras una relación modular baja caracteriza-
da por un alto módulo "a favor del grano" y un alto módulo
"en dirección transversal al grano", produce un efecto de
reforzamiento de la fibra no reconocido hasta ahora en la
20 técnica de la fabricación del caucho. Es decir, que pueden
utilizarse fibras de celulosa no regenerada para reforzar
una mezcla un tanto en el sentido del efecto proporcionado
por el negro de humo. Sin embargo, las fibras refuerzan el
caucho aumentando el módulo en aproximadamente dos veces y
25 media la relación volumétrica del negro de humo, pero con
una reducción en la resistencia a la rotura por tracción.
Así, una mezcla puede componerse sólo con fibras celulósicas
no regeneradas y sin proporción alguna de negro de humo,
o bien puede reducirse el número de partes del negro de hu-
mo empleado actualmente. Como con las mezclas cargadas con
30

1 negro de humo, puede utilizarse aceite en una proporción de
aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso refe-
rido al elastómero. Cuando las fibras celulósicas de la in-
vención se utilizan en combinación con negro de humo definien-
do la carga requerida, aceite, pueden utilizarse hasta 250
5 partes con hasta 300 partes de peso total de carga por cada
100 partes en peso del elastómero.

Más específicamente, la fibra de celulosa de la
invención (por ejemplo, que tiene un intervalo de longitud
10 de mediana preferido de aproximadamente 0,1 mm a aproxima-
damente 2,3 mm) puede dispersarse en caucho extendido con
aceite, que tiene negro de humo como carga, para formar una
composición en la que la fibra constituye desde aproxima-
damente 5 a aproximadamente 60 por ciento en volumen de la
15 composición. Preferiblemente, el negro de humo más la fibra
constituye desde aproximadamente 20 a aproximadamente 200
partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho; y la
fibra constituye desde aproximadamente 25 a 60 por ciento
de un volumen combinado ocupado por el negro de humo y la
20 fibra. Puede incluirse entonces aceite en una proporción ma-
yor en partes que la que se conocía previamente en la técni-
ca para ajustar el módulo secante de la composición según
se desee. Se añade el aceite para constituir al menos apro-
ximadamente 80% en peso del peso combinado de las partes de
25 negro de humo y fibras, de tal modo que el aceite ocupa un
volumen que comprende aproximadamente 50 a 120% del volumen
de las fibras. Pueden formularse entonces composiciones fi-
bra-caucho extendidas con una proporción muy alta de aceite,
que tienen un módulo secante de 10 por ciento de al menos
30 aproximadamente $3,52 \text{ kg/cm}^2$.

1

La descripción que antecede se hace con el fin de ilustración y no tiene por finalidad limitar el alcance de la invención, el cual debe quedar determinado por las reivindicaciones del apéndice.

5

10

15

20

25

21028

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten 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:

5 1^a.- Un procedimiento para preparar una mezcla fibrosa, que comprende antes de revestir las fibras con un elastómero, las etapas de : someter a fibrización; esponjar y desenredar parcialmente las fibras; mezclar con las fibras un agente de separación en partículas mientras que simultáneamente se espolvorea y reparten las fibras con partículas; y mezclar aceite con las fibras repartidas.

10 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, y que incluye someter a fibrización fibras hasta longitudes medias de aproximadamente 0,03 mm a aproximadamente 2,9 mm, y en donde las fibras se seleccionan del grupo consistente en celulosa, aramid, nylon, poliéster y papel de periódicos.

15 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, que incluye rigidizar las fibras con un agente de rigidización.

20 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, y que incluye además clasificar las fibras por tamaños por impactación mecánica de las fibras y tamización del flujo de fibras procedentes de la impactación con un tamiz de salida que tiene una abertura con una amplitud de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 2 mm.

25 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a, 2^a, 3^a y 4^a, y que incluye además las etapas de : mezclar partículas de negro de humo con las fibras desde aproximadamente 5 partes hasta aproximadamente 200 partes en peso de

30

negro de humo a fibra y simultáneamente espolvorear y separar las fibras con las partículas de negro de humo y mezclar aceite con las fibras y el negro de humo en una relación desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2 de aceite en peso a negro de humo.

5
6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que incluye además después de la etapa de esponjar las etapas de : acondicionar las fibras con un líquido que se absorbe, en proporciones de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 20 partes de líquido en peso a fibra; y mezclar un adhesivo no elastómero con las fibras y revestir al menos parcialmente las fibras con el adhesivo mientras que se mantienen las fibras en un estado sustancialmente separado.

15
7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, y que incluye además después de la etapa de mezclar con aceite, la etapa de mezclar caucho en polvo con las fibras, agente de separación y aceite.

20
8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 6ª, 7ª, donde el agente de separación se selecciona del grupo que consiste en negro de humo y arcilla.

9ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA FIBRADA.

25
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 31.MAR.1978

P.A.

30
Alberto de Elzaburu
Por Poder,

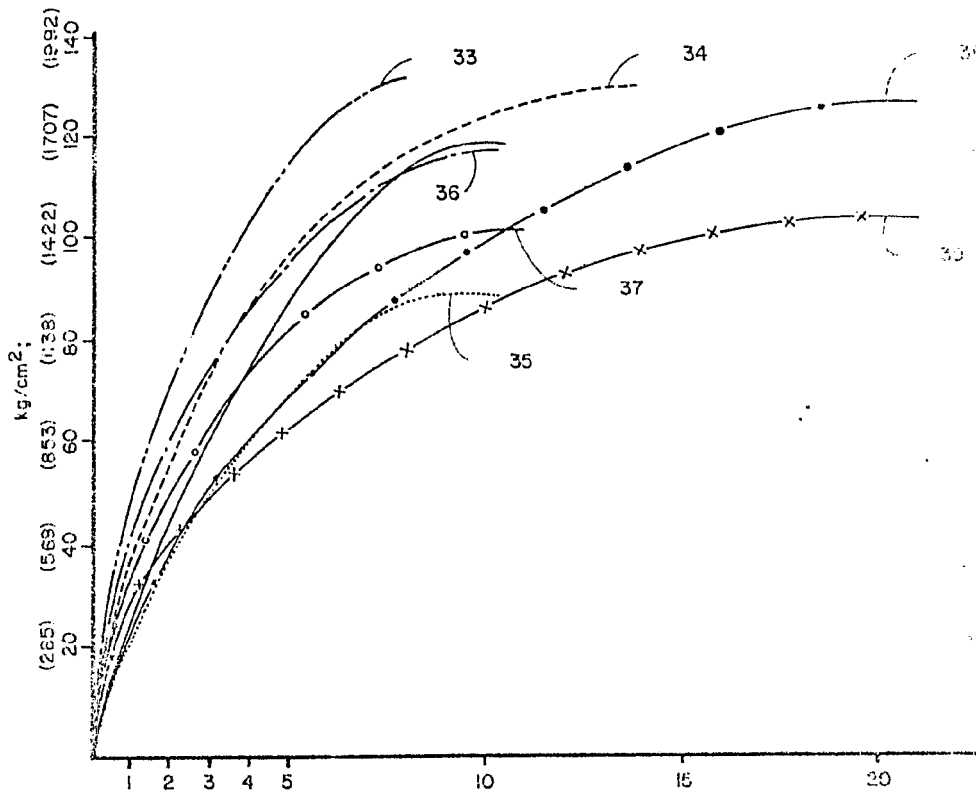
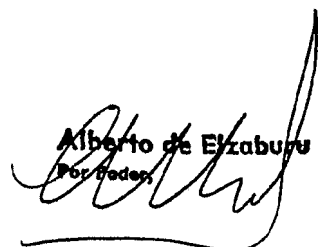


FIG. 1

Alberto de Elzaburu
Por todos



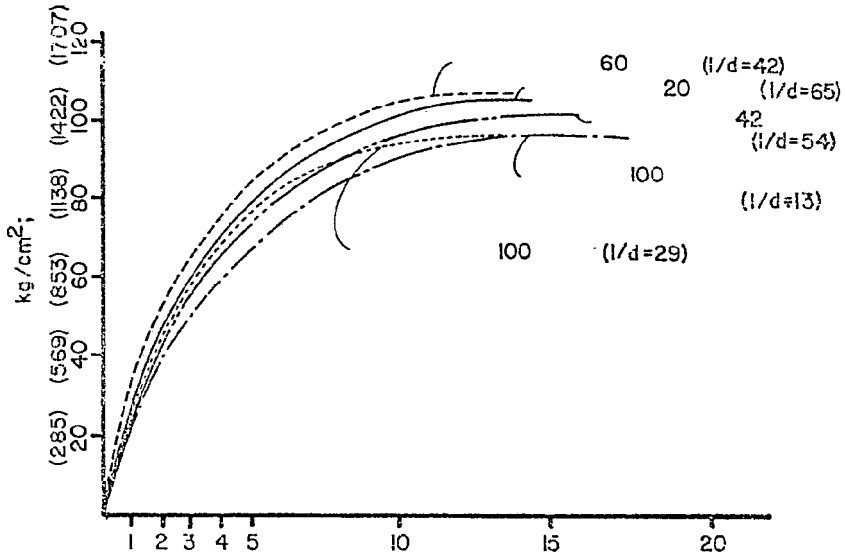


FIG. 2

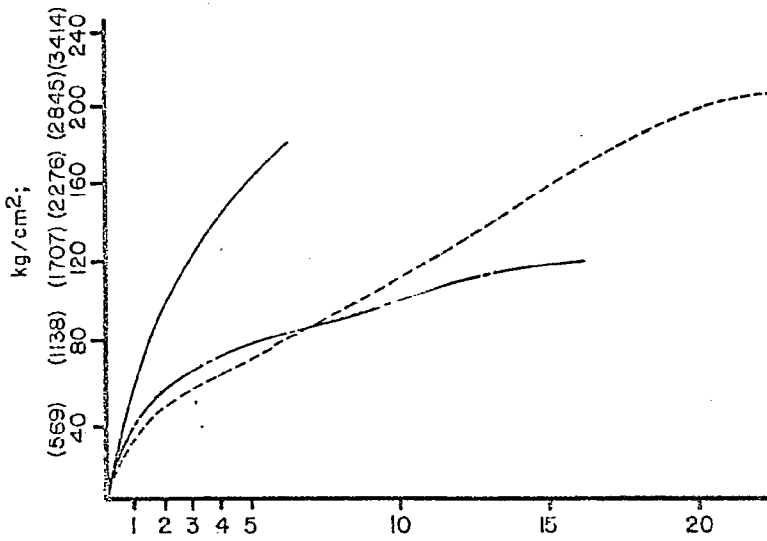


FIG. 3

Alberto de Elzaburu
For Poger,

