

173841



PATENTE DE INVENCION

por 20 años

para "Un procedimiento para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de los polimeros del butadieno" - - - -

a favor de: PIRELLI, Società per Azioni, de nacionalidad y residencia italianas.

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Las gomas sintéticas, actualmente obtenidas mediante polimerización o copolimerización del butadieno contienen sustancias que es necesario añadirles para su fabricación o para facilitar la sucesiva plastificación. Trazas de tales sustancias pueden quedar, a pesar de pretender eliminarlas con lavados, neutralizaciones u otros medios de eliminación. Estas trazas pueden influenciar fuertemente las propiedades eléctricas, y las gomas sintéticas de que actualmente puede disponerse dan en general, resultados eléctricos defectuosos, especialmente después de su prolongada inmersión en el agua.



Es ya conocido que puede obtenerse un gran mejoramiento de las propiedades eléctricas de los polímeros, y en particular, de los copolímeros del butadieno, añadiendo a éstos, antes de la vulcanización, ácidos mono o policarboxílicos derivados de cadenas alifáticas saturadas o no de núcleos homo o heterocíclicos que tengan, además de otras funciones eventuales, por lo menos una función oxhidrúlica.

Se ha encontrado que el mismo efecto beneficioso sobre las propiedades eléctricas de los polímeros del butadieno puede obtenerse con el empleo de sales neutras, ácidas o básicas, de los mismos ácidos con base orgánica o inorgánica.

El empleo de tales sales ofrece, respecto al de los ácidos correspondientes, una notable ventaja, puesto que no solo evita el retardo que la adición directa de los ácidos produce en la vulcanización, sino que permite llegar a alcanzar idéntico y en algunos casos mejor resultado de un modo más fácilmente graduable.

Para alcanzar tal fin es también empleable, más utilmente, una mezcla, oportunamente dosificada caso por caso, de ácido y de sal o de sal y de base, porque de tal manera se tiene el medio de poder variar a voluntad la duración de la vulcanización y las características del producto acabado. Se debe tener en efecto presente, que mientras los ácidos considerados prolongan generalmente los tiempos de vulcanización, en general las sales y las bases correspondientes los abrevian. Así por ejemplo, se tiene que para una mezcla

173841



al 35 por 100 de goma, para alcanzar la más perfecta vulcanización a la presión de 3.5 kilogramos por centímetro cuadrado, se necesitan los siguientes tiempos de vulcanización:

- Mezcla sola..... 20 minutos
- 5 Mezcla + 1.2 por 100 de ácido β -oxinaftoico... 50 minutos
- Mezcla + 1.3 por 100 de sal amónica del ácido β -oxinaftoico..... 10 minutos

Por tal razón, mientras que con el empleo de ácido solo se tiene, además de la desventaja de haber de usar una cantidad excesiva de acelerante, la de que no sea siempre posible obtener una correcta vulcanización, con el empleo simultáneo de ácido y sal la cantidad de acelerante puede ser reducida a valores normales.

Por exigencias tecnológicas puede ser ventajoso en ciertos casos incorporar a la mezcla oportunos reactivos que provoquen la formación del ácido, de la base o de la sal, en el seno de la masa misma, solo durante la vulcanización o mas generalmente solo a elevadas temperaturas. Para esto puede usarse por ejemplo un ester del ácido requerido ya que tal compuesto se descompone en sus elementos con velocidad apreciable solo a temperaturas elevadas, mejor en presencia de vapores y en presencia de sustancias básicas tales como el óxido de cinc. Igualmente para la base, puede usarse como reactivo una sustancia que libere tal base en las condiciones requeridas. Tal es por ejemplo la urea, la cual, ya de por sí misma bastante activa, hacia los 155° C libera amoniaco.

Es importante notar que con la adición de las sales



indicadas, solas o en mezcla con ácidos o con bases, el mejoramiento de las propiedades eléctricas va generalmente acompañado de un mejoramiento de las propiedades mecánicas del producto después de vulcanizado, lo cual hace el procedimiento de la presente invención, particularmente ventajoso.

El mejoramiento de las propiedades eléctricas, medido después de larga inmersión en el agua, y de las mecánicas, es manifiesto cuando se añaden las sustancias antes indicadas también a los hidrocarburos puros y naturalmente a los obtenidos de la goma sintética comercial mediante lavados, como por ejemplo los indicados en la patente italiana nº 389.431.

En la práctica el procedimiento puede emplearse con las mezclas, de los polímeros del butadieno con otros ingredientes, aptos para la preparación de buenos aislantes eléctricos, con igual éxito sea que se trate de mezclas con azufre vulcanizante libre, en presencia o no de acelerantes, sea que se trate de mezclas con vulcanizantes especiales, como por ejemplo con el disulfuro de tetrametilthiurem o nitroderivados o con el selenio. Tales mezclas pueden también contener goma natural o sus sucedáneos, vulcanizables o no.

La adición conviene hacerla, naturalmente, durante la preparación de la mezcla, así como el tratamiento para la reacción conviene que coincida con la vulcanización normal, sin excluir no obstante la posibilidad de preferir, por razones particulares, la aplicación de un tratamiento apropia-



do independiente de la vulcanización para realizar la reacción. Así, por ejemplo, se puede fabricar un conductor eléctrico aislado con una mezcla de goma que contenga el ácido escogido libre, y provocar la formación de la sal en el aislante antes o después de la vulcanización, exponiendo el conductor en una atmósfera de amoniaco.

Entre las clases de sales que pueden emplearse parecen ser particularmente aconsejables las de amonio o de bases aromáticas del ácido betaoxinaftoico. Se logra con tales sales obtener resultados aun mejores que con el ácido betaoxinaftoico.

En el cuadro que sigue se dan como ejemplo los resultados obtenidos después de vulcanizar sobre algunos cables geométricamente idénticos, aislados con mezclas que contengan el 3.5 por 100 de goma natural y el 13.5 por 100 de un copolímero del butadieno, después de una larga inmersión en el agua hasta completa absorción de ésta. En el cable N la mezcla es del tipo normal indicado, mientras que en los cables A y B se han añadido a la mezcla las sustancias que son mencionadas. Las propiedades mecánicas se refieren a las condiciones de la más perfecta vulcanización. La absorción del agua se ha medido después de permanecer más de un mes y medio en ella a 60° C.

	Aislamiento a 15° C. MΩ/km	Carga de rotura kg/mm ²	Alarga- miento a la ro- tura %	Absor- ción agua g
Cable N (Mezcla normal)	600	0.760	640	0.13
Cable A (Mezcla con 1,2 % de sal amoniacal del ácido β-oxinaftoico)	4300	0.800	700	0.09
Cable B (Mezcla con 1.2 % de ácido β-oxinaftoico y 1.2 % de bencidina ba- se).....	5500	1.100	600	0.04



Resulta de ello evidente la gran mejora que se logra con la adición de las sales de los ácidos indicados, ya sea para el fuerte aumento de la resistencia de aislamiento, ya sea para la notable mejora de las propiedades mecánicas.

N O T A

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

1.- Un procedimiento para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de los polímeros del butadieno, 10 caracterizado por el hecho de que se añaden sales de ácidos carboxílicos derivados de cadenas alifáticas o núcleos cíclicos que contengan por lo menos una función oxhidrónica.

2.- Un procedimiento según 1, caracterizado por el hecho de que se añaden a los polímeros del butadieno una mezcla de sal y de un ácido de los indicados. 15

3.- Un procedimiento según 1, caracterizado por el hecho de que se añade a los polímeros del butadieno una mezcla de una sal de las indicadas y una base.

4.- Un procedimiento según 1, caracterizado por el hecho de que con los polímeros del butadieno se mezclan reactivos apropiados para producir, mediante oportuno tratamiento, las sustancias mencionadas en 2 y en 3. 20

5.- Un procedimiento según 4, caracterizado por el hecho de que el tratamiento es independiente del proceso de vulcanización. 25

173841



- 7 -

6.- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

5 "Un procedimiento para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de los polímeros del butadieno".

Consta la presente memoria de siete hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 24 de Mayo de 1946.

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