



283768

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ELABORABILIDAD DEL
CIS-1,4-POLIBUTADIENO", a favor de la firma italiana
MÓTECATINI SOCIETA GÈNERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA
E CHIMICA, domiciliada en Largo Guido Donegani 1-2,
MILAN (Italia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para
mejorar la capacidad de trabajo o elaborabilidad del
cis-1,4-polibutadieno.

5. Sabido es que el cis-1,4-polibutadieno pierde su
viscosidad en caliente y cohesión a una temperatura que es
función del contenido cis y de la distribución de las otras
formas estereoisoméricas (1,4-trans y 1,2) en la cadena; por
ejemplo, en el caso de los polímeros obtenidos con catalizador
a base de TiI_4 y $AlEt_3$, con un contenido de cis del 95%
- 10.



283738

- esta temperatura de 40°C; en cambio, en el caso de los polímeros obtenidos con catalizadores a base de CoCl_2 y AlEt_2Cl , con un contenido de cis del 98%, esta temperatura es de 60°C.
5. Este fenómeno ocasiona inconvenientes durante la elaboración de los polímeros en las máquina corrientes (mezcladoras y extrusoras) en las que las temperaturas pueden llegar incluso a los 150°C. A temperaturas superiores a la de transición, existe una mala dispersión del negro de humo y de los agentes vulcanizantes.
10. Para evitar este inconveniente, se han propuesto mezclas con caucho natural (H.E. Railsback, "Compounding cis-4 polibutadiene", Phillips Petr. Co., Research Div. Rep. 2309-59 R, 1959); también se ha propuesto plastificar el polímero en cantidades apropiadas de plastificantes (patente británica N° 871.911).
15. Ahora hemos descubierto que la elaboración del cis-1,4-polibutadieno se mejora mucho con la adición de polipentadieno (polipiperileno) que contenga 50% por lo menos de cis-1,4, en cantidad de 2,5 a 50% en peso. Correspondientemente, la temperatura de la pérdida de cohesión aumenta en varios grados centígrados: la adición de 2,5% lleva esta temperatura a 70°C; una adición del 10%, a 120°C; y una adición del 50%, a más de 155°C.
20. Puede usarse polipentadieno amorfo o cristalino; el efecto sobre la temperatura de elaborabilidad es prácticamente igual, mientras que las propiedades mecánicas del vulcanizado son mejores si se usa el producto cristalino. De preferencia se emplea polipentadieno con un contenido de
25. cis superior al 70%.
- 30.



Por lo que atañe a la mejora en la capacidad de elaboración, la viscosidad intrínseca del polipentadieno carece de importancia fundamental.

5. Sin embargo, para obtener buenas propiedades mecánicas se usa de preferencia un polipentadieno que tenga una viscosidad intrínseca de 2 por lo menos (determinada en tolueno a 26°C).

10. La adición de polipentadieno al polibutadieno se efectúa en la mezcladora, a 50-60°C, antes de añadir el negro de humo y los agentes de vulcanización. También es posible añadir una solución de polipentadieno en un disolvente apropiado (por ejemplo, benceno) a la solución de polibutadieno; luego se separa de la solución resultante el disolvente, con lo que se obtiene una mezcla muy homogénea de los dos polímeros. Se evita así una elaboración mecánica en la mezcladora, que ocasionaría una despolimerización.
- 15.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

20.

EJEMPLO 1.

- En una mezcladora de rodillos de 100 x 200 mm se elaboran 100 g de cis-1,4-polibutadieno con un contenido cis de 98%. La temperatura de los rodillos se aumenta gradualmente de 40° a 100°C.
- 25.

- El polímero, que hasta 60°C se adhiere al rodillo y forma una lámina continua coherente, a medida que aumenta la temperatura se vuelve cada vez menos coherente y pierde sus propiedades adhesivas, con lo que resulta difícil su elaboración y la incorporación de las cargas y de los agentes vulcanizantes.
- 30.



153768

5. Si se añaden 50 partes de polipentadieno amorfo, con un contenido cis del 50% aproximadamente y una viscosidad intrínseca de 2, a 50 partes de polibutadieno, se obtiene una mezcla homogénea que sigue coherente incluso a los 155°C y se adhiere al rodillo, permitiendo así una fácil dispersión de las cargas y de los agentes vulcanizantes.

Al final de la elaboración, la mezcla presenta la composición siguiente:

10.	polímero	100 partes en peso			
	fenil-beta-naftilamina	1	"	"	"
	aceite Dutrex R 55 (1)	4	"	"	"
	negro de humo HAF	50	"	"	"
15.	ácido esteárico	2	"	"	"
	óxido de zinc	3	"	"	"
	Santocure (2)	1	"	"	"
	azufre	2	"	"	"

20. (1) El aceite Dutrex R 55 (marca comercial registrada) es un aceite mineral aromático, producido por la Shell Oil Company.

25. (2) "Santocure" es una marca comercial registrada de la Monsanto Chemical Company, para la N-ciclohexil-benzotiazil-sulfenamida.

30. El producto se vulcaniza a 148°C durante 30 minutos y se determinan las características mecánicas de los productos vulcanizados.



333788

Los resultados figuran en la Tabla que sigue, junto con los resultados obtenidos con polibutadieno y polipentadieno solos (vulcanizados empleando las mismas mezclas; unicamente en el caso del polibutadieno se rebajó la cantidad de azufre a 1,2 partes en peso).

	Polibutadieno	Polipentadieno	Mezcla 50-50
10. resistencia a la tracción, en kg/cm ²	195	165	180
alargamiento %	400	490	450
módulo a 300%, en kg/cm ²	105	80	85
15. resistencia al desgarrar, en kg/cm	40	70	55
dureza Shore A	62	60	60
elasticidad de rebote, %	58	40	48

20.

EJEMPLO 2.

Procediendo como en el ejemplo 1, se añadieron 50 partes en peso de polipentadieno cristalino, con un contenido cis del 78% y una viscosidad intrínseca de 2,5, a 50 partes en peso de cis-1,4-polibutadieno que contenía 98% de cis.

La mezcla en la mezcladora de rodillos se mantuvo coherente y se adhirió al rodillo incluso a 155°C, con lo que permitió una fácil incorporación de las cargas y de los agentes de vulcanización.

30.



223768 28 DIC. 1962

Efectuando la vulcanización en las condiciones del ejemplo 1, se obtuvieron productos de las características siguientes:

5.	Polibutadieno	Polipentadieno	Mezcla 50-50
10.	resistencia a la tracción, en kg/cm ²	195	250
	alargamiento %	400	550
	módulo a 300%, en kg/cm ²	105	110
	resistencia al desgarrado, en kg/cm	40	90
15.	dureza Shore A	62	63
	elasticidad de rebote, %	58	43

EJEMPLO 3.

20. Procediendo como en el ejemplo 1, se preparan varias mezclas con una composición variable entre 80 y 97,5 partes en peso de polibutadieno, con un contenido cis-1,4 del 98%, y 20 a 2,5 partes en peso de cis-1,4-polipentadieno amorfo, con un contenido cis del 50% y una viscosidad intrínseca de 2.

25. Se eleva gradualmente la temperatura de los cilindros de la mezcladora. Cada mezcla tiene una temperatura máxima de coherencia y adhesión al cilindro, que aumenta con la cantidad de polipentadieno añadida.

30.



283768

Estas temperaturas máximas de elaborabilidad y las características de los productos vulcanizados obtenidos a partir de las diversas mezclas de polímeros, figuran en la tabla que sigue.

5. Las mezclas adoptadas para la vulcanización son las del ejemplo 1, pero variando linealmente la cantidad de azufre desde 1,2 hasta 2%, según el contenido creciente de polipentadieno.

10.	Polibutadieno %	80	90	95	97,5
	Polipentadieno %	20	10	5	2,5
	Azufre %	2	1,6	1,4	1,2
	Temperatura máxima de elaborabilidad	130°C	120°C	90°C	70°C
15.	Resistencia a la tracción, en kg/cm ²	190	185	190	190
	Alargamiento, %	480	420	410	400
	Módulo a 300%, en kg/cm	90	95	105	105
	Resistencia al desgarro, en kg/cm	55	50	40	40
20.	Dureza Shore A	60	60	61	62
	Elasticidad de rebote	50	52	57	58

EJEMPLO 4.

25. Procediendo en las condiciones del ejemplo 1, se preparan varias mezclas a base de cis-1,4-polibutadieno y polipentadieno cristalino, que tiene un contenido cis-1,4 del 78% y una viscosidad intrínseca de 2,5.

El comportamiento en la mezcladora, por lo que atañe a la temperatura máxima de elaborabilidad, es semejante al de las mezclas del ejemplo 3 y corresponde a las

30.



283768

cifras que figuran en la tabla que sigue.

Las características de los productos vulcanizados son mejores que las de los productos del ejemplo 3, por el mejor rendimiento del polipentadieno cristalino.

5.	Polibutadieno, %	80	90	95	97,5
	Polipentadieno, %	20	10	5	2,5
	Temperatura máxima de elaborabilidad	130°C	120	90	70
10.	Resistencia a la tracción, en kg/cm ³	210	205	198	195
	Alargamiento, %	470	430	420	400
	Módulo a 300%, en Kg/cm ²	110	108	108	107
15.	Resistencia al desgarro en kg/cm	58	48	45	40
	Dureza Shore A	61	62	62	62
	Elasticidad de rebote, %	53	57	58	58

- . -



283758

NOTA

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana N° 23.491/61 del 29 de diciembre de 1.961.

- 5.
1. Procedimiento para mejorar la elaborabilidad del cis-1,4-polibutadieno, por encima de los 60°C, caracterizado por el hecho de que el polibutadieno, antes de la adición de las cargas y de los agentes de vulcanización,
- 10.
- se mezcla con polipentadieno de un contenido cis-1,4 del 50% por lo menos, en la proporción de 2,5 a 50% en peso.
 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se usa
- 15.
- polipentadieno cristalino con un contenido cis-1,4 superior al 70%.
 3. Procedimiento para mejorar la elaborabilidad del cis-1,4-polibutadieno.
- 20.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de diciembre de 1.962.

25.

P. a.

JAIMÉ ISERN M. (S)

P. P.