

AÑO 1958

Expediente núm.



242580

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** INVENCIÓN

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

*a favor de*

WESTERN ELECTRIC COMPANY INCORPORATED, de nacionalidad  
norteamericana domiciliado en NEW YORK (E. H.)

calle de Broadway núm. 195

*por:*

«Procedimiento para estabilizar contra la degradación térmica y ultravioleta, compuestos poliméricos esencialmente saturados»,

Nº 8180

Agente Sr. BOLIBAR,

242580



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

a favor de

WESTERN ELECTRIC, COMPANY INCORPORATED de nacionalidad norteamericana - domiciliada en NEW YORK (E.U.) 195, Broadway

por

"Procedimiento para estabilizar contra la degradación térmica y ultravioleta, compuestos poliméricos esencialmente saturados".

-----:oOo:-----

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

Este invento se refiere a la estabilización de materiales poliméricos contra oxidación térmica o provoca-

242580



da por absorción ultravioleta. Los materiales poliméricos protegidos de conformidad con este invento son todos polímeros de hidrocarburos esencialmente saturados, con átomos de hidrógeno terciarios, y comprenden la clase de tales polímeros en que los átomos de hidrógeno terciarios se presentan ordenados, como en el polipropileno, y aquella otra en que aparecen sin orden, como en el polietileno. Este invento atañe a un procedimiento para estabilizar tales materiales poliméricos contra las influencias mencionadas.

De acuerdo con este invento, se logra estabilizar contra la degradación oxidativa por las indicadas influencias incorporando al polímero pequeñas cantidades de una nueva clase de materiales retardadores, junto con cantidades también pequeñas, de partículas dispersas de negro de humo.

Los materiales poliméricos que se estabilizan eficazmente por el invento comprenden, entre otros, polietileno, polipropileno, polibuteno-1, 3-metilpenteno-1, y copolímeros o mezclas que contengan cualquiera de ellos. Los más comunes de estos materiales son productos polimerizados de monómeros que contienen cuatro o menos átomos de carbono, y la invención se describe ante todo en relación con esos polímeros. Sin embargo, la atención se dirige ahora a productos polimerizados de monómeros de orden superior, tales como polihexeno, por ejemplo, y en tales productos polimerizados con átomos de hidrógeno terciarios se logra la protección asimismo bien, de conformidad con este invento. El más común de los materiales poliméricos antes enumerados es el polietileno. Algunos de los otros, como el polipropileno, se saben dotados de excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, y encontrarán sin

242580<sup>37</sup> MAY



duda amplio uso en un futuro próximo.

5 Muchas de las más importantes aplicaciones del polietileno, tales como su uso en revestimientos de cables, dependen de sus magníficas propiedades mecánicas, como elevada resistencia a la tracción y a la abrasión, unidas a su estabilidad frente al agua y al vapor acuoso. Otras aplicaciones aprovechan su gran poder dieléctrico, como la de aislamiento primario de alambres conductores.

10 Sin embargo, por desgracia, los materiales poliméricos de la clase referida están sujetos a deterioro por obra de la luz solar y del calor, que provocan oxidación autocatalítica y destrucción de la estructura polimérica de cadena larga, lo cual altera la resistencia a la tracción, la friabilidad a baja temperatura y las propiedades dieléctricas. La oxidación y descomposición de materiales poliméricos que contienen átomos de hidrógeno terciarios se estudia en "Modern Plastics", vol. 31, págs. 15 121 a 124, septiembre de 1953.

20 Como es sabido, los factores de degradación más importantes que afectan a tales materiales poliméricos son el deterioro oxidativo provocado por absorción ultravioleta y el que resulta de la oxidación por otras causas. Estas dos influencias se deben ante todo al mismo mecanismo de oxidación. Para los fines de esta descripción, la primera influencia se designa aquí por "oxidación ultravioleta", y la segunda, por "oxidación térmica". Como se infiere del término, este último mecanismo se acelera por un aumento de temperatura. Mientras que el primero es de capital importancia en instalaciones exteriores del producto 25 terminado, la oxidación térmica es también importante durante cualquier proceso de fabricación a temperatura ele- 30

242580



vada, como la extrusión de aislamiento para conductores.

Investigadores del ramo descubrieron hace algún tiempo que los efectos de la absorción ultravioleta podían evitarse esencialmente incorporando al polímero pequeñas cantidades de partículas finamente dispersas de negro de humo. Una protección eficaz contra la emisión ultravioleta se consigue incorporando al polímero alrededor de 0,05 a 5% en peso, y habitualmente un 3% en peso, de partículas de negro de humo de un orden de dimensión algo menor de 1000 angstroms. En el comercio se dispone de muchos tipos de negro de humo para este objeto, y su uso está muy difundido. Cualquiera de esos materiales sirve, en combinación con los retardadores de este invento, para obtener un producto polimérico estabilizado.

El efecto degradante perjudicial de la oxidación térmica en polímeros tales como polietileno y polipropileno ha sido ya objeto de considerable atención por parte de investigadores de la especialidad. Eficaces antioxidantes desarrollados para este objeto son generalmente los fenoles o las aminas secundarias de compuestos aromáticos que, además de los grupos amino o fenólicos, pueden contener, como substituto adicional en el anillo, un radical alifático ramificado o normal que contenga generalmente tres o más átomos de carbono. Como es notorio, un requisito general de tales antioxidantes es que contengan un grupo antioxidante, como el grupo amino secundario o fenólico ligado a un anillo aromático, y que el compuesto tenga una estructura tal que su radical resultante sea estabilizado por energía de resonancia. Se ha dedicado gran consideración a esos antioxidantes en la bibliografía; véase, por ejemplo, "Advanced Organic Chemistry, de G.W. Wheland, 2ª ed., capí-



242580<sup>3</sup> MAY

tulos 9 y 10.

5 Sin embargo, aunque se conoce hace ya algún tiempo que la degradación ultravioleta se puede evitar positivamente empleando una dispersión de partículas de negro de humo, y aunque la degradación oxidativa térmica se puede evitar empleando cualquiera de los varios antioxidantes del comercio destinados a este objeto, se ha tropezado con otra dificultad en intentos de preparación de compuestos poliméricos que se estabilizan al mismo tiempo contra los dos factores. Puesto que se sabe que ciertos negros de humo, incorporados a polímeros esencialmente saturados, poseen un efecto antioxidante moderado, además de proteger la sustancia contra la radiación ultravioleta, se esperaba que la incorporación de antioxidantes conocidos a materiales poliméricos que contienen tales negros de humo diera por resultado un aumento de la estabilidad frente a la oxidación térmica. Pero se ha descubierto que no es aditivo al efecto de la presencia de tales antioxidantes y de negro de humo en el polímero, sino que la eficacia del antioxidante en presencia de negro de humo se reduce considerablemente y en algunos casos, se anula por completo, hasta el extremo de que tal producto ya no presenta más resistencia a la degradación oxidativa térmica que una muestra sin antioxidante térmico alguno.

25 De conformidad con lo expuesto, hemos descubierto una clase de materiales que, combinados con negro de humo en cualquiera de los materiales poliméricos considerados, dan un producto estabilizado superior a los materiales poliméricos que llevan los antioxidantes comerciales más eficaces y no contienen negro de humo. Estos nuevos materiales, que en su mayoría son ineficaces en ausencia

242580<sup>3</sup> MAY

de negro de humo, parecen deber su eficacia a un mecanismo distinto del de los antioxidantes del comercio.

Los materiales retardantes de este invento son disulfuros de tiuram que responden a la fórmula general, señalada como Formula 1 en las hojas de diagramas y fórmulas anexas a esta memoria, en cuya fórmula  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3, R_4$  son radicales alifáticos tales, por ejemplo, como metilo y homólogos superiores de la serie alquímica, en los que uno o más átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por un sustituto hidrocarburo u otro distinto, como nitrógeno, que sea inerte respecto al polímero que interesa estabilizar. Los sustitutos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  de esos compuestos pueden ser idénticos o no, pues el único requisito adicional es que la suma de los átomos de carbono contenidos en cada uno de los sustitutos apareados  $R_1$ ,  $R_2$ , y  $R_3, R_4$ , no sea mayor de 30. El máximo fijado para el número de átomos de carbono contenidos en los sustitutos tiene por principal objeto simplificar la composición de los materiales poliméricos y diluir el efecto antioxidante basado en la escala de proporciones ponderales que resulta práctica.

Ejemplos de materiales retardadores dentro del alcance del invento son los siguientes:

- Disulfuro de tetrametil-tiuram.
- Disulfuro de tetraetil-tiuram.
- Disulfuro de tetrapropil-tiuram.
- Disulfuro de tetrabutil-tiuram.
- Disulfuro de tetramil-tiuram.
- Disulfuro de tetrahexil-tiuram.
- Disulfuro de dimetil-dietil-tiuram.
- Disulfuro de dimetil-dipropil-tiuram.

y otros compuestos simétricos y asimétricos de esta clase,

2425807 MA



como queda descrito.

5 Se observará que los materiales retardantes de este invento representan una desviación de la química corriente de antioxidantes, en el sentido de que no contienen núcleos aromáticos ni grupos antioxidantes tales como radicales amino secundarios. Los retardadores de este invento protegen al polímero sólo en materiales poliméricos que contienen partículas de negro de humo.

10 Las ventajas conseguidas por el uso de los compuestos de este invento se apreciarán con referencia a los diagramas de los planos adjuntos cuyas curvas indican en coordenadas la absorción de oxígeno por tiempo. Estas curvas están trazadas a base de datos derivados de una prueba acelerada que indica la cantidad de oxígeno absorbido por  
15 muestras de polietileno, algunas de las cuales contienen retardadores y carbono, de conformidad con este invento.

La figura 1 se refiere al empleo como retardador de disulfuro de tetrametil-tiuram, en combinación con negro de humo.

20 La figura 2, se refiere al empleo como retardador de disulfuro de tetraetil-tiuram con negro de humo.

En ambas figuras, las ordenadas representan la cantidad de oxígeno absorbido, en centímetros cúbicos por gramo y las abscisas el tiempo en horas. Cada una de las  
25 figuras contiene tres curvas. La curva -N- o curva normal, corresponde a una muestra de polietileno sin adición alguna; la curva -1- corresponde a una muestra del mismo polietileno con adición únicamente del retardante y la curva -2- se refiere a una muestra del mismo polietileno con adición  
30 de retardante y de negro de humo.

Estas figuras representan datos tomados de una

242580<sup>3</sup>MAY



prueba normal de envejecimiento acelerado de materiales poliméricos. Tales pruebas son bien conocidas, y los datos procedentes de ellas tienen valor notorio. Para facilitar su descripción, se esboza a continuación la técnica seguida en la prueba acelerada de referencia.

Técnica de la prueba acelerada.

El polímero de hidrocarburo saturado, que en todas las pruebas de que se recogen datos en las figuras del plano fué polietileno, juntamente con un retardador, y con negro de humo en su caso, se preparó amasando en un molino de dos cilindros de 152,4 x 304,8 mms., con velocidades aproximadas de 25 y 35 r.p.m. y con los cilindros a unos 120°C de temperatura. El polietileno empleado en estos ensayos era un polímero comercial de elevado peso molecular y alta presión, proporcionado por la Bakelita Company con el nombre de DYNK. Este particular producto polimérico se emplea mucho en la industria para aplicaciones tales como revestimientos de cables y aislamiento primario de conductores. Cuando hubo que incluir negro de humo, se preparó primero un lote patrón de polietileno y 25% en peso de negro de humo, por molturación, y luego se redujo la concentración del negro de humo a un 3% diluyendo con más polietileno. Este procedimiento se siguió para asegurar una dispersión uniforme del negro de humo en el polímero. En casos en que el punto de fusión del retardador estudiado era superior a 255°F, el lote patrón contenía una cantidad de retardador mayor que la definitiva. Este exceso de retardador era proporcionalmente igual al exceso de negro de humo, de modo que las cantidades de ambos agregados pudieran reducirse al nivel adecuado añadiendo polietileno. Cuando el punto de fusión del retardador era inferior a 255°F, se añadió



directamente el retardador a la concentración definitiva a la mezcla diluida que ya contenía la cantidad justa de negro de humo, teniendo especial cuidado en evitar pérdidas de retardador por evaporación.

5                    Se moldearon láminas de prueba del material polimérico así compuesto, de un espesor aproximado de 50 mils, y de ellas se recortaron discos de 14 mms. de diámetro. Cuatro de esos discos, cada uno en una cápsula de vidrio, se colocaron en un tubo de vidrio Pyrex conectado a un manómetro de mercurio, con unos 2 g. de óxido de bario en polvo o de un absorbente similar. La vasija de reacción, después de evacuarla y llenarla sucesivamente de oxígeno, para conseguir un ambiente total oxigenado, volvió a llenarse de oxígeno y se colocó en una estufa de calefacción con circulación de aire, mantenida a 140°C, y de diseño adecuado para asegurar una variación no mayor de 1°C en todo su volumen. La vasija de reacción se conectó inmediatamente a una bureta de oxígeno gaseoso, con un corto trozo de tubo de cloruro de polivinilo. Después de alcanzar el equilibrio

10

15

20

a la mencionada temperatura aproximada de 140°C, al cabo de unos quince minutos, se ajustó el sistema a cero de escala a la presión atmosférica. Se tomó la absorción de oxígeno las veces necesarias, a presión atmosférica, cada cuatro a doce horas.

25                    Volviendo a la figura 1, las ordenadas indican el oxígeno absorbido en centímetros cúbicos por gramo de muestra, medido en el manómetro lleno de mercurio, y las abscisas el tiempo en horas. Los datos registrados se tomaron de un ensayo en el que las muestras de polímero se mantuvieron

30

a una temperatura de 140°C. La curva 1 se trató según datos de absorción tomados de una prueba efectuada con una



muestra de polietileno que contenía 0,1% de disulfuro de tetrametil-tiuram, pero no contenía carbono disperso; y la curva 2 se obtuvo con datos tomados de una prueba a base de polietileno que contenía también 0,1% en peso del mismo retardador y además 3% en peso de partículas dispersas de negro de humo. La curva normal -N- corresponde a una muestra de polietileno sin adiciones, sometida a las mismas condiciones de ensayo. Al interpretar curvas como la representada en la figura, se supone aquí que las propiedades útiles del polietileno y de otros materiales poliméricos incluidos en la clase antes mencionada no son esencialmente afectadas hasta que la cantidad de oxígeno absorbido por el polímero es del orden de 0,5% en peso, lo que equivale a unos 10 c.c. de oxígeno absorbido en las unidades de la ordenada.

Del examen de la curva 1 de la figura se deduce que la absorción de oxígeno fué muy rápida desde el principio del ensayo, y alcanzó el límite crítico de 10 c.c. al cabo de unas 40 horas. El rápido ritmo de oxidación que indica esta curva, y la comparación con la curva "normal", que llegó a este valor al cabo de unas 8 horas, demuestran que al disulfuro de tetrametil-tiuram, en ausencia de negro de humo, proporcionó al polímero una ligera protección. En contraste con la curva 1, la curva 2 denota que la muestra de polietileno con partículas de negro de humo, además de una cantidad igual del mismo retardador, se oxidó mucho más despacio, y tardó en absorber 10 c.c. de oxígeno no menos de unas 550 horas.

En la figura 2 se aprecia que mientras que una muestra de polietileno sin adiciones había absorbido 10 c.c. por gramo de oxígeno en unas 8 horas (curva "normal"



-H-), la incorporación de 0,1% de disulfuro de tetraetil-  
tiuram al polímero produjo un ligero efecto protector, y  
alargó la vida útil del polímero hasta unas 53 horas (cur-  
va 1); y la incorporación de igual cantidad del mismo ma-  
5 terial retardador, más 3% de partículas de negro de humo,  
dió un compuesto que tardó 460 horas (curva 2) en absor-  
ber 10 c.c. de oxígeno.

Se observará que hay una diferencia fundamental  
de forma entre la curva 2 de la figura 1 y el tipo de cur-  
10 va que resulta generalmente de registrar datos de tales  
pruebas con muestras que contengan los antioxidantes co-  
rrientes del comercio. Con tales inhibidores, generalmen-  
te se obtiene un punto ostensible de transición que sepa-  
ra dos regiones de diferentes ritmos de oxidación y, en  
15 consecuencia, distintas pendientes en el diagrama. La pri-  
mera porción, desde el origen al punto de transición, ge-  
neralmente conocida por "período inicial", se interpreta  
como expresiva del período durante el cual el antioxidan-  
te evita toda descomposición autocatalítica, mientras que  
20 la segunda región, a partir del citado punto, con incli-  
nación muy pronunciada, se considera expresión de que se ha  
agotado el antioxidante y el polímero se oxida prácticoa-  
mente sin impedimento alguno.

Consideramos que la forma de la curva 2 se pa-  
25 rece mas claramente a la curva característica resultante  
de incorporar al polímero cualquiera de los antioxidan-  
tes generalmente designados por retardadores. Tales mate-  
riales, en combinación con ese polímero, provocan un cam-  
bio en su mecanismo de oxidación característico. Así co-  
30 mo, en ausencia de un retardador, la oxidación de cual-  
quier parte de la molécula de polímero produce una reac-

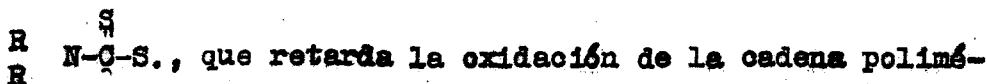
242580



ción en cadena, con descomposición rápida consiguiente del  
 polímero, la presencia de un retardador se manifiesta por  
 un mecanismo de oxidación tal que no sobreviene una reac-  
 ción catalítica en cadena. En tales circunstancias, la oxi-  
 5 dación, aunque se desarrolla, lo hace más despacio, y da  
 una forma de curva con inclinación mayor de cero, pero no  
 tan pronunciada como la resultante de una ausencia total  
 de oxidante o de agotamiento de la mayoría de los inhibi-  
 dores del comercio. Además, el hecho de que se consiga pro-  
 10 tección durante un período de 550 horas de prueba acelera-  
 da, nada menos, durante el cual una gran parte del retarda-  
 dor presente habría reaccionado por lo menos una vez con  
 los radicales oxigenados, indica que la reacción puede ser  
 tal que regenere el retardador. La curva 2 de la figura 2  
 15 tiene la misma forma general de la curva 2 de la figura 1.

Una reacción propuesta que explicaría los resul-  
 tados precedentes, y concuerda con reacciones conocidas, es  
 la representada en la Fórmula 2, en cuya fórmula, la por-  
 ción indicada por la Fórmula 3, representa los retardado-  
 20 res de disulfuro alifático de este invento, y  $R_p$ , un radi-  
 cal polimérico. Aunque el retardador se representa como  
 una molécula simétrica, para simplificar la reacción, no  
 se tiene la intención de limitar el invento a esta clase  
 de compuestos. La ecuación se expone como explicación ge-  
 25 neral de cómo reacciona cualquier polímero esencialmente  
 saturado que contenga átomos de hidrógeno terciarios, en  
 presencia de uno de los retardadores de este invento aso-  
 ciado a partículas de negro de humo.

Como indica la reacción, al descomponerse el re-  
 30 tardador en presencia de negro de humo se forma el radical





rica para producir la estructura  $\begin{matrix} R \\ | \\ R-N-C-S-R_p \\ | \\ S \end{matrix}$ , y que luego se oxida para regenerar el radical  $\begin{matrix} R \\ | \\ R-N-C-S \\ | \\ S \end{matrix}$ . juntamente con la estructura  $R_pOOR_p$ . Al parecer, este compuesto  $R_pOOR_p$  es bastante estable, y no provoca una reacción en

5 cadena, como la que normalmente se produce en un material polimérico tal como el polietileno en presencia de oxígeno.

No se sabe por qué no se produce la reacción aquí explicada con polietileno claro, aunque se postula que el

10 radical  $\begin{matrix} R \\ | \\ R-N-C-S \\ | \\ S \end{matrix}$  sólo se produce bajo la influencia catalítica del negro de humo. Debe advertirse especialmente que la ecuación se indica sólo como posible explicación de la acción del retardador, fundándose en los resultados conocidos, y no se toma de ningún modo como base para la memoria de esta patente ni como justificante de las reivindicaciones.

15

Según se ha expuesto ampliamente aquí, aunque el invento se ha expresado ante todo en términos de retardadores específicos y de cantidades concretas de negro de humo en materiales poliméricos de hidrocarburos saturados

20 igualmente específicos, del grupo de los que contienen átomos de hidrógeno terciarios, se reconocerá que los principios aquí expresados son igualmente aplicables a otros retardadores y polímeros, dentro de la fórmula general y de los márgenes de composición antes expuestos. Aunque los retardadores específicos mencionados en anteriores párrafos

25 son dos disulfuros simétricos de tiuram, los de moléculas asimétricas reaccionan lo mismo que aquellos en que los grupos R contienen substitutos de hidrocarburo u otros, conocidos como inertes para el polímero.

30

242580  
242580

MAY



Como también se ha explicado, la clase de mate-  
 riales poliméricos que se pueden estabilizar conforme a  
 este invento comprende no sólo los materiales en que apare-  
 cen átomos de hidrógeno terciarios en desorden y en número  
 tan pequeño como acaso 1 átomo de hidrógeno terciario por  
 5 cada 100 átomos de carbono, sino también aquellos que, por  
 la naturaleza del monómero, contienen átomos de hidrógeno  
 terciario bien ordenados, a intervalos diferentes, en núme-  
 ro hasta de uno de tales átomos por cada dos átomos de car-  
 10 bono en la cadena del polímero.

—; N O T A ;—

Se reivindica como objeto de esta patente:

15 1. Procedimiento para estabilizar contra la de-  
 gradación térmica y ultravioleta, compuestos poliméricos  
 esencialmente saturados, que contienen átomos de hidrógeno  
 terciarios; caracterizado por la adición de partículas de  
 carbono y de un compuesto retardador que contiene al menos  
 20 una unidad de la estructura representada por la Fórmula 1  
 de la hoja de fórmulas adjunta, en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>  
 son grupos alifáticos y el número total de átomos de car-  
 bono contenidos en cada uno de los pares de substitutos  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, es de 2 a 30.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
 racterizado por la adición de partículas de carbono, de ta-  
 maño no mayor de 1000 angstroms, en la proporción de 0,5 a  
 5% en peso de la composición total, y porque el compuesto  
 retardador se añade en la proporción de 0,1 a 5% de la com-  
 30 posición total, siendo el resto de esta composición un ma-  
 terial polimérico de hidrocarburos esencialmente saturados,

2 4 2 5 8 0



con átomos de hidrógeno terciarios.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material polimérico es un monopolímero.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material polimérico es un copolímero.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto retardador es disulfuro de tetrametil-tiuram,

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto retardador es disulfuro de tetraetil-tiuram,

7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el material polimérico es polietileno.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto retardador es disulfuro de tetrametil-tiuram, y el material polimérico es polietileno.

9.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto retardador es disulfuro de tetraetil-tiuram, y el material polimérico es polietileno.

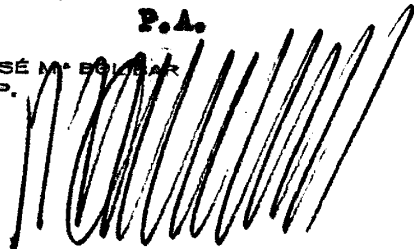
20 10.- "Procedimiento para estabilizar contra la degradación térmica y ultravioleta, compuestos poliméricos esencialmente saturados".

Esta memoria consta de quince páginas escritas a una sola cara,

BARCELONA, 31 MAY 1958

P.A.

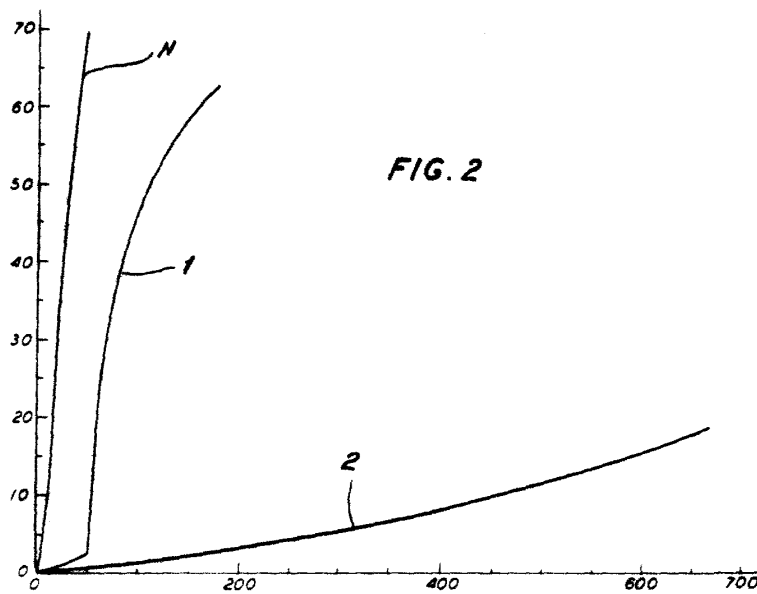
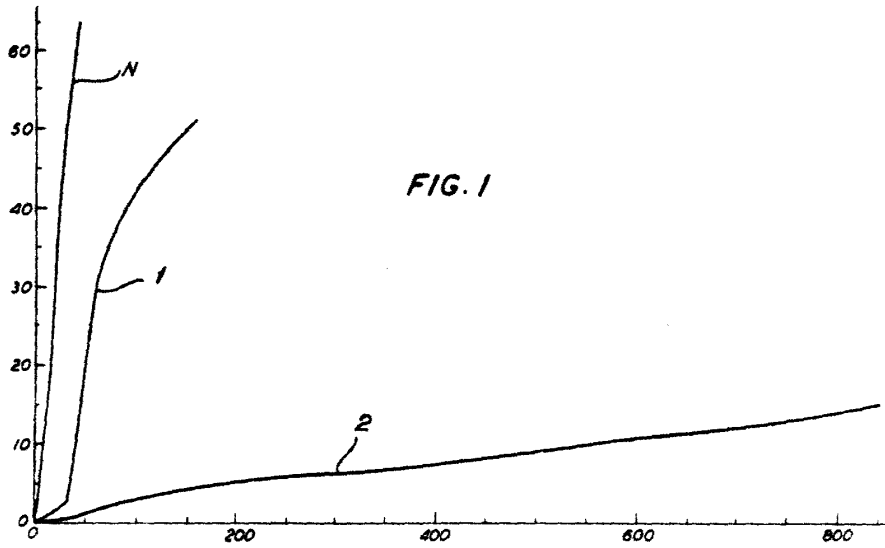
JOSÉ M. B. G. R.  
P. P.



N-L-W 10-9-13



242580



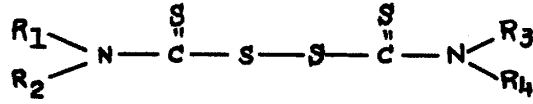
P.A.  
JOSÉ M. ROLAN  
P. P.

N-L-W 10-9-13

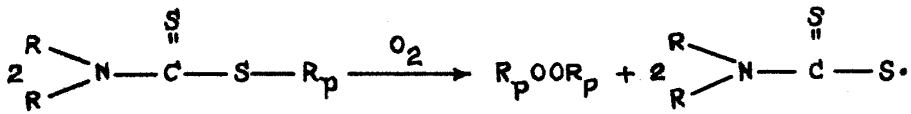
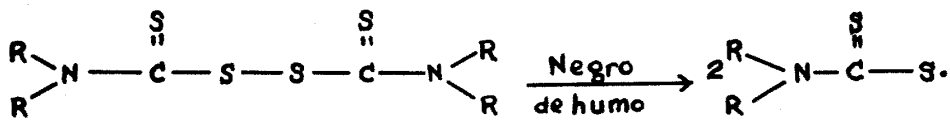


FORMULA 1

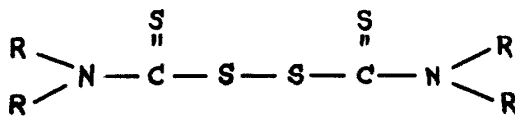
242580



FORMULA 2



FORMULA 3



P.D.  
 JOSÉ M. F. LUIS  
 F. E.