



3093 26 JUN

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Luis TRIBÓ BONJOCH, de nacionalidad española, residente en BARCELONA, Calle Inmaculada, 74, por "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS TERMOPLÁSTICOS POLIOLEFINICOS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un método de tratamiento de superficies termoplásticas poliolefinicas para mejorar su resistencia al agrietamiento bajo esfuerzos térmicos.

5. Los polietilenos se reconocen como excelentes materiales eléctricamente aislantes, especialmente en aplicaciones de alta frecuencia. Los polímeros comerciales preparados bajo elevadas presiones y temperaturas, tienen sin embargo, un punto de reblandecimiento
10. relativamente bajo, de 104 a 106°C, lo que limita sus

26 39936 JUN



- aplicaciones, o requiere el uso de un recubrimiento protector de alguna resina de alto punto de reblandecimiento, tal como nylon. Las poliolefinas de más alto punto de reblandecimiento producidas catalíticamente a temperaturas y a presiones considerablemente menores presentan superiores propiedades físicas, pero como recubrimientos de cables eléctricos tienen tendencia al resquebrajamiento o a la rotura cuando se someten a esfuerzo a elevadas temperaturas.
5. Este tipo de defecto se ha denominado "agrietamiento bajo esfuerzos térmicos", para diferenciarlo de "agrietamiento debido a esfuerzos externos". Mientras que el agrietamiento bajo esfuerzos térmicos puede ocurrir en otras aplicaciones, es de importancia particular
10. en el aislamiento de cables eléctricos que en el arrollamiento, torsión y tensión están sujetos a elevadas temperaturas que ocasionan considerables esfuerzos en las superficies de los materiales de recubrimiento.
15. Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de producción de recubrimientos termoplásticos apropiados para el aislamiento eléctrico. Otro objeto de la presente invención es solucionar el problema del agrietamiento bajo esfuerzos térmicos en los recubrimientos de polietileno de alta densidad,
20. al mismo tiempo que se conservan las características de su alto punto de reblandecimiento. Otro objeto es, además, proporcionar un tratamiento de las superficies de polímeros etilénicos de elevada densidad, para me-
- 25.

268993

26 JUN



jorar su resistencia al agrietamiento bajo esfuerzos térmicos. Además, se harán evidentes a los técnicos en la materia otros objetos, ventajas y características por la siguiente descripción detallada.

5. El valor del polietileno como aislante eléctrico, es bien conocido. Es ligero, flexible y posee excelentes propiedades dieléctricas. También es fácilmente estruible como recubrimientos de cables y otros productos. Se han investigado mejores resinas polietilénicas que tienen aún mejores propiedades dieléctricas, con la ventaja de aguantar temperaturas más elevadas con mayor rigidez y resistencia a los agentes químicos. Estos polietilenos mejorados tienen una densidad mínima de 0,94 y una temperatura de reblandecimiento de 121 a 132.
- 10.
- 15.

De acuerdo con la presente invención, se dispone un método que proporcione resistencia al agrietamiento por esfuerzos térmicos a los recubrimientos termoplásticos poliolerínicos, que consiste en calentar la superficie por sólo el lado del recubrimiento por encima de su punto de fusión, pero antes de que la superficie adquiera fluidez, y en templar dicha superficie por debajo de su punto de fusión.

20.

- Este método proporciona un aislamiento de notables propiedades eléctricas, estabilidad dimensional, flexibilidad en un amplio intervalo de temperaturas, mayor resistencia a los agentes químicos, capacidad de soportar temperaturas de 113°C, y superior-
- 25.

20 000 28



res, además de una mayor resistencia al agrietamiento por esfuerzos térmicos.

Para la aplicación práctica de la presente invención puede utilizarse este polietileno mejorado

- 5. o un copolímero predominantemente etilénico, siendo el método esencialmente igual. En un método preferido de preparar dichos polímeros etilénicos para la invención, se polimeriza el etileno, bien solo, bien con uno o más comonómeros monocolefínicos conteniendo
- 10. de 3 a 12 átomos de carbono por molécula, y preferiblemente con menos de 4 átomos de carbono. Ordinariamente, cuando se utilizan los comonómeros de peso molecular más elevados con 5-12 átomos de carbono por molécula, el porcentaje de dichos comonómeros en el total de material monomérico no debe exceder del 3% en
- 15. peso. Los comonómeros de 3 y 4 átomos de carbono por molécula, como, propileno, 1-butano, 2-buteno, etc., pueden utilizarse en mayores cantidades, hasta el 30% en peso del total de material monomérico. Se prefiere
- 20. sin embargo, para obtener más beneficio del aumento del punto de reblandecimiento del recubrimiento termoplástico, que estos comonómeros de bajo peso molecular no alcancen el 20%, y más preferiblemente, que no lleguen al 15% del peso del total de material monomérico.

- 25. Los copolímeros apropiados para la práctica de la presente invención, tienen una densidad mínima de 0.92 y una temperatura de reblandecimiento de al menos 113°C con un índice de derretimiento máximo de



- 5, y preferiblemente menor de 1. Cuando la cantidad de comonomero en la alimentación total de monómero no excede del 15% en peso, estos copolímeros tienen una densidad mínima de 0,94 y un punto de reblandecimiento mayor de 116°C. El polímero etilénico con un contenido menor del 3% en peso de otras olefinas tiene una densidad mínima de 0,94 y un punto de reblandecimiento alrededor de 127°C, una cristalinidad no menor del 80% a 25°C. Otros métodos de polimerización que proporcionan polímeros de alto peso molecular de la densidad, índice de derretimiento y punto de reblandecimiento deseados, pueden utilizarse también, por ejemplo, los procesos que utilizan sistemas catalíticos conteniendo compuestos orgánicos de metales tales como trietilaluminio con tetracloruro de titanio, y mezclas de haluros de etilaluminio con tetracloruro de titanio.
5.
10.
15.

- La cristalinidad se determina por resonancia nuclear magnética, según el proceso descrito por Wilson y Pake, "Journal of polymer Science", 10, 503 (1953), que utiliza una muestra de polímero de equilibrio a la temperatura ambiente. Dicha muestra puede prepararse por moldeo a compresión a 341 atm y 170-180°C durante unos cinco minutos, con un enfriamiento a continuación hasta 50-60°C, a razón de unos 4°C por minuto (en el intervalo 120-150°C) y posterior enfriamiento hasta la temperatura ambiente.
20.
25.

"La temperatura de reblandecimiento", de la forma que se aplica a estos polímeros termoplásticos y

258993 26 JUN 1953



- se utiliza en la presente memoria, se refiere a la capacidad de un polímero particular de soportar una carga normalizada, o aguantar un esfuerzo a elevadas temperaturas, sin deformación substancial. La "blandura" de un polímero es la medida de su deformación relativa bajo una carga normalizada para un cierto espacio de tiempo, a una determinada temperatura. El método para determinar la blandura como se utiliza en la presente especificación, es el descrito en el artículo de Karrer, Davis y Dieterich en "Industrial and Engineering Chemistry (Analytical Edition)" 2, 96 (1930). La temperatura de reblandecimiento de un polímero se determina trazando un gráfico de la blandura en función de la temperatura. Como la blandura aumenta con la temperatura, la pendiente de la curva formada va aumentando, y la temperatura a la que la pendiente de la curva vale 60° , se denomina, por definición, temperatura de reblandecimiento.

- La temperatura de reblandecimiento debe distinguirse del punto de fusión que es una propiedad física distinta y determinable para los polímeros que presentan una cristalinidad relativamente elevada. El punto de fusión de un polímero se define como la temperatura a la que su curva de enfriamiento presenta un plano o un punto de inflexión. Este plano es bastante pronunciado para los polímeros de una gran cristalinidad, y no es tan discernible para los polímeros con menos cristalinidad en general. Los valores relativos

26 89932



- de la temperatura de reblandecimiento y de fusión pueden variar considerablemente para distintos polímeros. En algunos casos la temperatura de reblandecimiento es substancialmente mayor (5-8°C, por ejemplo) que el punto de fusión, y en otros casos la diferencia es mucho menor. Algunos polímeros, incluso, tienen temperaturas de reblandecimiento, según se ha definido, menores que su temperatura de fusión. Debe notarse, sin embargo, que los cambios físicos aparentes de la mayor parte de los polímeros concernientes con la presente invención son graduables como la temperatura, y no bruscos. Incluso a temperaturas por encima de los puntos de fusión y de reblandecimiento, estos polímeros resisten la deformación y no se vuelven flúidos hasta que se calientan aún más. Por ejemplo, el poli-etileno preparado en presencia de un catalizador de óxido de cromo, sílice y alúmina presenta en ciertas formas un punto de fusión de 121-123°C, un punto de reblandecimiento de 127-129°C, y no se vuelve flúido hasta 123 o más.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- El alambre se recubre con el polímero etilénico según procedimientos bien conocidos en la técnica. Uno de los métodos preferidos es por medio de una extrusora común de plásticos provista de un cabezal transversal para el recubrimiento de alambre a través de la que pasa el alambre que se ha de recubrir. En tal clase de aparatos el polímero se mantiene a una temperatura suficientemente alta para
- 25.

26 JUN 1953



1000003

- mantenerlo flúido, y a medida que se ejerce presión mediante el tornillo de la extrusora, sale el recubierto por una capa continua de plástico. Otro método de aplicar el aislante al conductor, consiste en
5. intercalar el alambre entre dos tiras de polímero calandrado y conformar el plástico alrededor del alambre por medio de dos rodillos de acero ranurador. También se puede aplicar un recubrimiento fundiendo un arrollamiento helicoidal de una cinta de polímero,
10. alrededor del alambre, para proporcionar un recubrimiento continuo. En todos estos procesos de recubrimiento se trabaja a una temperatura considerablemente superior al punto de reblandecimiento.

- Es importante que el recubrimiento se enfríe
15. uniformemente para que la superficie del material no se ponga rígida mientras que el interior permanece flúido, ya que esto ocasiona la producción de intersticios en la intercara alambre-polímero; y cuando el alambre se utiliza en aplicaciones eléctricas estos
20. intersticios son puntos de ionización que someten a la composición de polímeros a una degradación de sus propiedades dieléctricas y a la perforación. Para proporcionar este enfriamiento uniforme y cambios indebidos en la densidad del interior del recubrimiento, se
25. prefiere enfriar gradualmente el mismo a una temperatura por debajo de sus puntos de fusión y reblandecimiento. Un recubrimiento delgado como el que se aplicaría a alambres finos puede enfriarse directamente en

26 3983

26 JUN



agua ya que un enfriamiento uniforme de tal película puede efectuarse bastante rápidamente. Sin embargo si el recubrimiento es bastante grueso, alrededor de 1,3 mm., debe enfriarse gradualmente para asegurar un enfriamiento adecuado en el interior de la película. Es extremadamente importante en esta clase de recubrimientos evitar efectos de temple. Además el enfriamiento lento proporciona otras ventajas al producir una mayor rigidez en los polímeros utilizados en la presente invención.

Luego que se ha formado el recubrimiento final se la trata, de acuerdo con la presente invención, calentándolo en condiciones controladas de modo que sólo la superficie de dicho recubrimiento excede el punto de fusión pero sin adquirir fluidez. Es importante que sólo la superficie se caliente así, lo que generalmente se reconoce por la formación de una capa de polímero clara, visible en la superficie. Según se ha descrito anteriormente, dichos polímeros pueden sobrepasar su punto de fusión sin que se vuelva lo bastante fluidos para sufrir una deformación. Entonces la superficie se temple o enfría rápidamente mediante inmersión en agua, o por otro método de refrigeración. Este temple o "refrigeración por choque" rebaja la temperatura de la superficie por debajo de su punto de fusión, preferiblemente unos 3°C, y mejor aún, unos 6°C. Por ejemplo, utilizando un polímero etilénico con un punto de fusión de unos 121°C, un punto de reblande-

268993



- cimiento de unos 127°C , y que se vuelve flúido a unos 132°C , es aconsejable calentar la superficie de dicho polímero a una temperatura de $124-129^{\circ}\text{C}$, y enfriarla de esta temperatura hasta unos 115°C en pocos segundos preferiblemente en menos de 2 segundos. Es importante que sólo la superficie del polímero exceda su punto de fusión durante esta fase del tratamiento, ya que si toda la masa del recubrimiento se calienta por encima del punto de fusión y se enfría bruscamente, el resultado es la formación de una serie de intersticios en la intercara polímero-alambre. Este fenómeno ya se ha comentado anteriormente en relación al recubrimiento por inyección.
- 5.
- 10.

- La zona de elevada temperatura a la que funciona la superficie del polímero debe ser al menos igual al punto de fusión del polímero, pero no debe exceder de $260-316^{\circ}\text{C}$, ya que las temperaturas más elevadas producen la degradación del polímero. El tiempo que se deja el alambre en la zona de alta temperatura varía con la temperatura, siendo necesario menos tiempo cuanto más elevada es la temperatura. La temperatura de la zona de templado depende del medio flúido empleado, pero debe ser suficientemente baja para efectuar un buen templado, siendo generalmente alrededor de 49°C o menor.
- 15.
- 20.
- 25.

Aunque la presente invención se ha desarrollado primeramente para el recubrimiento y aislamiento de alambres y cables para uso eléctrico, también puede



26 0000

26 JUN

- usarse ventajosamente en aquellos casos en que el agrietamiento debido a esfuerzos térmicos representa un problema. La descripción y ejemplos de la presente memoria se han centrado en el aislamiento de cables eléctricos, porque es en este campo en el que ha sido conocido el agrietamiento debido a esfuerzos térmicos. Otras aplicaciones de los recubrimientos termoplásticos son, el recubrimiento de cables y alambres para usos distintos de los eléctricos. Recubrimiento de tubos metálicos para barandas, reposabrazos, estantes para equipajes, y el recubrimiento de miembros de madera, tal como clavijas o tablillas.
- 5.
- 10.

- Para mayor claridad y para ilustrar la presente invención, se expondrá a continuación unos ejemplos ilustrativos y no limitativos del alcance de la presente invención.
- 15.

- Se polimeriza etileno en un proceso continuo usando un reactor de unos 9l l de capacidad, y provisto de un agitador. La polimerización se efectúa en presencia de un catalizador de óxido crómico, sílice y alúmina, conteniendo 2.37% en peso de cromo, como óxido crómico. Se emplea un disolvente de ciclohexano que se carga a razón de 23.6 Kg por hora. La temperatura de reacción es de 132°C y la presión de unas 29 atm de manómetro. Después de la separación del catalizador y el disolvente, se recobra un polímero con las siguientes propiedades:
- 20.
- 25.

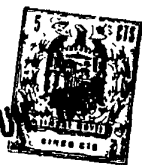
28000 JUN 5



T A B L A I.

	Punto de fusión, °C	121
	Densidad, g/cm ³ , a 25°C	0.968
	Índice de fusión (1)	0.68
5.	Peso molecular (2)	42.000
	Moldeado a inyección:	
	Resistencia a la tracción, Kg/cm ²	309
	Alargamiento, %	36
	Moldeado a compresión:	
10.	Resistencia a la tracción, Kg/cm ²	272
	Alargamiento, %	21
	Resistencia al choque, m·Kg·cm	1.21
	(1) ASTM D 1238-52T, cantidad de inyección de un material termoplástico a través de un orificio de una longitud y diámetros especificados, y bajo condiciones determinadas de presión y temperatura.	
15.	(2) Calculado a partir del índice de fusión.	
	(3) ASTM D 256-47T, ensayo de barra cantilever (tipo Izod).	
20.	Se recubre un alambre con el polímero etilénico por extrusión del polímero fundido sobre el alambre. Entonces se enfría hasta unos 26°C lentamente, para conseguir una unión libre de intersticios entre el alambre y el recubrimiento. Se pasan muestras del	
25.	alambre recubierto por una zona de calefacción (horno) regulado a unos 150°C utilizando para cada caso un tiempo de calefacción distinto. Entonces todas las muestras se templean en agua helada. Una pieza de alam-	

26 3 8 3 32 6 JUL 1941



bre que no fué calentada y se enfria bruscamente, se reserva como control. Cada muestra del alambre recubierto se ensaya entollándolo alrededor de su propio diámetro y sometiéndolo a una temperatura de 121°C. Se anotan los tiempos que tardan las diversas muestras en fallar, o sea cuando aparecen grietas en la superficie de la muestra. Se obtienen los siguientes resultados:

T A B L A II.

10.	tiempo de calefacción a 150°C en minutos.	condición del polímero calentado.	tiempo que tarda en agrietarse la superficie en horas.
	4	completamente fundido	300 (1)
15.	tiempo de calefacción a 150°C en minutos.	condición del polímero calentado.	tiempo que tarda en agrietarse la superficie en horas.
	3	superficie fundida (2)	144
	2.5	sin cambio visible en la superficie	6 a 21 (3)
	1.5	sin cambio visible en la superficie	1 a 3 (3)
20.	0		1 a 3 (3)

(1) Se forman intersticios en la intercara del alambre y el recubrimiento.

(2) Se hace visible una capa clara.

(3) Aparecen grietas durante el intervalo señalado.

25.

Serán independientes del objeto de la invención los detalles accesorios del procedimiento, por quedar todos ellos comprendidos en el espíritu de las siguientes reivindicaciones.

26 JUN



26 8993

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

5. 1. Perfeccionamientos en los métodos de obtención de recubrimientos termoplásticos poliolefínicos, particularmente para proporcionarles resistencia, caracterizados por el hecho de calentar sólo la superficie de dicho recubrimiento por encima de su punto de fusión pero por debajo la temperatura a la que dicha superficie se vuelve líquida, y en templar posteriormente dicha superficie a una temperatura por debajo de su punto de fusión.

10. 2. Perfeccionamientos en los métodos de obtención de recubrimientos termoplásticos poliolefínicos, según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de aplicar el recubrimiento mencionado mientras dicho material poliolefínico está a una temperatura por encima de su punto de reblandecimiento, después de lo cual se lleva a cabo un enfriamiento uniforme de dicho recubrimiento hasta una temperatura por debajo de su punto de fusión.

15. 3. Perfeccionamientos en los métodos de obtención de recubrimientos termoplásticos poliolefínicos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados por que dicho material polimérico tiene una densidad de al menos 0,92 un índice de fusión de menos de 5 y una

20.

25.

260000



temperatura de reblandecimiento de al menos 113°C .

4. Perfeccionamientos en los métodos de obtención de recubrimientos termoplásticos poliolefínicos, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados

5. por el hecho de polimerizar etileno con 0-30% en peso, de la carga de monómero, de mono-olefina seleccionada entre propileno, 1-buteno y 2-buteno, y por la subsiguiente formación de un recubrimiento con el polímero producido así.

10.

5. Perfeccionamientos en los métodos de obtención de recubrimientos termoplásticos poliolefínicos, según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de polimerización de etileno en presencia de un catalizador de óxido de cromo, sílice y alúmina, para

15.

producir un polímero con una densidad de al menos 0,94, una temperatura de reblandecimiento de unos 127°C , y una temperatura de fusión de unos 121°C ; formar con dicho polímero de un recubrimiento a una temperatura

20.

de proceso de más de 127°C ; enfriar dicho recubrimiento hasta una temperatura menor de 116°C ; calentar sólo la superficie de dicho recubrimiento hasta una temperatura entre 121 y 129°C ; y el enfriamiento rápido de la superficie de dicho recubrimiento, en estado de fusión, a una temperatura de 116°C , en el espacio de unos 2 se-

25.

gundos.

6, Perfeccionamientos en los métodos de obtención de recubrimientos termoplásticos poliolefínicos, según la reivindicación 1, caracterizados por el

26 8 9 9 3



- hecho de polimerizar etileno con 0-15 partes en peso de monoolefina escogida entre propileno, 1-buteno y 2-buteno, por cada 100 partes de la alimentación demonomero, formando todo ello un polímero con una densidad mínima de 0,94 y una temperatura de reblandecimiento de al menos 116°C; extruir dicho polímero a una temperatura en la que se encuentre fluido, sobre un alambre conductor para formar un recubrimiento continuo sobre él; el enfriamiento uniforme de dicho recubrimiento para evitar la formación de intersticios en él; el calentamiento de sólo la superficie del citado recubrimiento hasta una temperatura por encima de su punto de fusión y el temple de la citada superficie a una temperatura al menos inferior en 3 grados al punto de fusión de dicho recubrimiento.
- 5.
- 10.
- 15.

7. Perfeccionamientos en los métodos de obtención de recubrimientos termoplásticos poliolefínicos.

La presente memoria consta de dieciséis hojas foliadas, escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, a veintiséis de junio de 1961

Luis TRIBÓ BONJOCH

p.a.