

MG.

Caso: Hansen-Rusell 1-1

273534



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

a favor de

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

por:

"Procedimiento para estabilizar compuestos polimericos".

-----: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
composiciones poliméricas y especialmente se refiere a la
estabilización del polipropileno y de los alquenos polimeri-
zados de hidrocarburos superiores saturados, contra la



273534

degradación oxidativa.

Se ha dedicado recientemente gran atención a la estabilización del polietileno. Ahora se ha visto que diversos polímeros de hidrocarburos superiores saturados se adaptan mejor para ciertos usos. Concretamente, el polipropileno esponjado parece ser particularmente prometedor para el aislamiento de alambres. Es tenaz, duro, suficientemente flexible, resistente, a la fragilidad térmica y al agrietamiento por tensión, funde a temperatura elevada, y es totalmente insoluble en muchos disolventes ordinarios. Sin embargo, al lado de estas ventajas presenta varios inconvenientes que impiden el uso de estos materiales, ante todo su tendencia a la oxidación térmica. Estos polímeros superiores se oxidan con facilidad, por la gran proporción de átomos de carbono terciario que contienen, en comparación con los materiales casi ilneales, como los polietilenos de gran densidad. Además, la oxidación térmica de estos polímeros de orden elevado se cataliza con iones metálicos. En vista de esta tendencia a la oxidación térmica, y de la sensibilidad a la catálisis con iones metálicos, el problema de la degradación oxidativa ha resultado ser grave en estos polímeros superiores. En particular se ha comprobado que la vida útil del polipropileno, incluso estabilizado con los mejores antioxidantes conocidos, se hace comercialmente prohibitivo para muchas aplicaciones si se emplea en contacto con el cobre. Como aislamiento eléctrico principal para hilos y cables de cobre, por ejemplo, el polipropileno se vuelve inútil a los pocos meses. En consecuencia, este invento se propone la estabilización contra la degradación oxidativa térmica acelerada por la presencia de iones de

273534



cobre.

El procedimiento de este invento proporciona una nueva composición estabilizada eficaz contra la degradación oxidativa provocado o acelerada por contacto con iones de cobre. Los polímeros superiores, estabilizados mediante el procedimiento de este invento muestran un alto grado de estabilidad en contacto o sin contacto con el cobre. Los componentes del sistema estabilizado conforme a este invento comprenden un polímero superior, como el polipropileno, un inhibidor de la descomposición oxidativa catalizada con el cobre, y un antioxidante.

Los polímeros a los que puede aplicarse el procedimiento de este invento son aquellos que contienen átomos de hidrógeno ordenados. Algunos compuestos justamente apropiados para este invento son polipropileno, polibuteno-1, poli-3-metil-buteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poli-4-4'-dimetilpenteno-1, polidodeceno-1 y poli-3-metilpenteno-1. También pueden emplearse mezclas de estos compuestos y copolímeros de los mismos en la clase polimérica susceptible de estabilizarse según el invento. Para los fines de esta exposición, se considera que una mezcla cae dentro del marco de este invento siempre que la porción predominante en ella sea un polímero del carácter definido.

También se considera que este invento se refiere a las composiciones poliméricas que contengan proporciones pequeñas de otros ingredientes, tales como cargas, colorantes, inhibidores de la degradación ultravioleta, como negro de carbón, etc. De interés particular en este aspecto son los compuestos capaces de esponjar el polímero.

Como ya se ha dicho, el polipropileno esponjado, si se



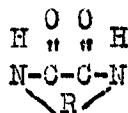
273534

protege bien contra la acción del cobre mediante el
 inhibidor de este invento, es un excelente material elec-
 troaislante. Los polímeros esponjados sirven para otros
 usos muy conocidos, y son interesantes por su reducido
 5 coste. El procedimiento estabilizante conforme a este
 invento es compatible en absoluto con el empleo de espon-
 jadores comerciales conocidos, y no estorba su acción.

Los nuevos inhibidores empleados contra la de-
 gradación oxidativa catalizada por iones de cobre, según
 10 la característica primordial de este invento, son ciertos
 compuestos derivados en general de la oxamida, que contie-
 nen el radical $\begin{matrix} \text{H} & \text{O} & \text{O} & \text{H} \\ & \parallel & \parallel & \\ -\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N} \cdot \end{matrix}$

Se ha comprobado que algunos de estos compuestos
 dotados al menos de esta estructura básica proporcionan
 15 buenos efectos inhibidores en los polímeros antes definidos.
 Los compuestos que se incluyen concretamente en la finali-
 dad de este invento son:

Oxamida; sus polímeros y copolímeros, y los deri-
 vados de estos; derivados de la oxamida con la
 20 fórmula general



donde R es un grupo etileno o cetónico; y derivados de
 la oxamida con la fórmula general $\begin{matrix} \text{H} & \text{O} & \text{O} & \text{H} \\ & \parallel & \parallel & \\ \text{R}_1-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{R}_2 \end{matrix}$

25 donde R₁ y R₂ son radicales cíclicos, y pueden ser iguales
 a distintos, homocíclicos, heterocíclicos, aromáticos o
 policíclicos, y tener 4 a 6 átomos en cada anillo cíclico.

En cada uno de los últimos dos casos, R, R₁ y
 30 R₂ se pueden substituir de cualquier modo que convenga.



Los compuestos incluidos en la finalidad de este invento son todos aquellos contengan las estructuras básicas antes expuestas.

5 La siguiente serie de ejemplos se ofrece para
mostrar que los compuestos dotados de la estructura mencio-
nada serán inhibidores eficaces si se emplean de acuerdo con
las prescripciones de este invento. Cada ejemplo presenta
una composición polimérica particular, con el inhibidor de
la clase mencionada, y un determinado estabilizador bien
10 conocido contra la oxidación térmica. Cada ejemplo da los
resultados de un ensayo de oxidación acelerada por el que
se mide la vida útil efectiva del polímero. En todos los
casos, el tiempo en horas es el periodo durante el cual
retiene el polímero sus propiedades útiles. De acuerdo con
15 este ensayo acelerado, se ha visto que el punto en que el
polímero falla efectivamente es aquel en que ha absorbido
oxígeno en cantidad de 10 cc/g. de muestra. Por consi-
guiente, cada resultado obtenido se considera como una medida
del punto de fallo de la composición particular enumerada.
20 Como se verá, el grupo de materiales probados como inhibido-
res representa un promedio razonable de los compuestos que
entran en la clase general de la oxamida y los derivados
antedichos.

25 Los ensayos de maduración acelerada se efectua-
ron en substancia como sigue:

En un plastógrafo Brabender se prepararon mues-
tras del polímero con las adiciones indicadas en cada ejem-
plo, y se calentó el aparato a 205-210°C. Se introdujo en
la cámara una carga de 30 g. de resina, y se calentó duran-
te tres minutos en atmósfera de nitrógeno. Se añadieron
30



273534

luego los ingredientes a razón de 0,5% de antioxidantes y de inhibidor, y 1,4% de cobre en polvo. Luego se mezclaron estos ingredientes por espacio de siete minutos.

El cobre en polvo empleado se preparó como sigue:

5 Se calentó cobre electrolítico purificado hasta color rojo claro a la llama de reducción de un mechero Bunsen; todavía al rojo claro, el cobre se sumergió rápidamente en un vaso que contenía alcohol absoluto. Se decantó el alcohol, y el polvo de cobre se secó en una estufa de vacío durante no
10 menos de dos horas a 60°C. El cobre recién reducido se retiró de la estufa, y los grumos resultantes se disgregaron y se añadió al polímero en el momento adecuado.

Seguidamente se retiró la carga de la cámara, se aplanó a 0,254 cm. aproximadamente, y se moldeó una
15 porción en un molde de marco de aluminio pulimentado, hasta un espesor de 0,025 cm., empleando una temperatura de 175-180°C y una presión de 3.500 a 5.800 Kg/cm². La muestra se mantuvo en estas condiciones de temperatura y presión durante un minuto, y luego se llevó el molde a una prensa
20 fría para enfriar a presión.

Las muestras extrudidas mencionadas se prepararon de una composición de polipropileno que contenía un 10% de poliisobutileno y 0,5% de 4,4'-tiobis-(3-metil-6-terciobutil-fenol).

25 Se agitaron gránulos del polímero con 0,5% del inhibidor elegido, y la mezcla se extruyó en un extrusor de tamaño industrial, con el resultado de un aislamiento esponjoso de 0,020-0,025 cm. (40-50% de poros) sobre alambre de cobre de 0,911 mm.

30 Ensayos de oxidación térmica acelerada, efectuados



07353A

a una temperatura de 140°C, sirvieron para determinar voluntariamente la cantidad de oxígeno que reacciona con la muestra a la presión atmosférica en un sistema cerrado.

5 Las vasijas de reacción eran pipetas de absorción de oxígeno Corning n° 459050. Se aplicaron unos 76,2 cm. de tubo de plástico transparente, a modo de tubo nivelador, y se añadió una cantidad adecuada de mercurio por el tubo de plástico. Este se comprimió para limitar la corriente de
10 mercurio, y se agregó un tubo interno que contenía la muestra y suficiente material filtrante molecular Linde 5-A (resina de zeolita) para absorber el CO₂ y el H₂O desprendidos durante la oxidación. La muestra comprendía tiras de película moldeada de 0,25 cm. o de aislamiento esponjoso de alambre, con el alambre incluido (alrededor de 0.020 a
15 0,025 cm. de material plástico a un 55% sobre alambre de 0,911 mm.).

En ambos casos, el peso de la muestra de plástico empleada era de 0,1 gramo. Luego se cerró la pipeta en una corriente continua de oxígeno, previa evacuación y
20 repleción alternativas y repetidas con oxígeno. La pipeta cerrada se puso en un baño de temperatura constante, mantenida al nivel prefijado, y se leyó el volumen inicial pasados unos 15 minutos.

El curso de la reacción se siguió mediante observación de los cambios de nivel del mercurio en la pipeta
25 de la muestra, comparada con otra de contraste (que se preparó de la misma manera, pero sin muestra de polímero).

Se ha apreciado que las propiedades físicas (manifestadas por la fragilidad, la falta de alargamiento,
30 etc.) de las muestras de polipropileno menguaban notablemen-



te despues de una absorción de 10 c.c. de oxígeno por gramo de polímero. En consecuencia, el lapso de frustación de una muestra ensayada se expresa como tiempo transcurrido hasta ese punto de oxidación térmica.

5 Los resultados de los ensayos de maduración acelerada con varias composiciones que contenian inhibidores del tipo oxamida se indican en la tabla siguiente. El polímero de los ejemplos 1º a 16 era polipropileno. Los ejemplos 17 a 20, referidos al empleo del poli(buteno-1),
10 se incluyen para mostrar que este invento se adapta a polímeros de orden superior. En los ejemplos 21-23, el polímero era polipropileno esponjado con un esponjador comercial conocido, azodicarboxilamida y alrededor de 10% de polisobutileno. Estos últimos ejemplos muestran la eficacia
15 de las composiciones estabilizantes de este invento en copolímeros que contienen una porción predominante de polipropileno o de polímeros de orden superior.

 En cada ejemplo relacionado, las columnas segunda a quinta definen la composición ensayada por el procedimiento que antes se indica. La última columna señala
20 el periodo efectivo de inhibición a 140°C, como se ha explicado ya. La importancia de estos periodos en términos eficaz pronosticable en uso real previsto se estudia más adelante.

273534



Ejemplo	Polímero	Ion metálico degradado	Antioxidante técnico al 0,5%
1	Polipropileno	Ninguno	Ninguno
2	"	"	4,4'-tiobis-(3-metil-6-tercibutil-fenol)
3	"	Cu	"
4	"	"	"
5	"	"	"
6	"	"	"
7	"	"	"
8	"	"	"
10	9	"	"
	10	"	"
	11	"	"
	12	"	"
	13	"	"
15	14	"	"
	15	"	"
	16	"	"
	17	Poli(buteno-1) Ninguno	Ninguno
	18	"	4,4'-tiobis-(3-metil-6-tercibutil-fenol)
20	19	" Cu	"
	20	"	"
	21*	Polipropileno	"
	22	"	"
	23	"	"
25			



273534

Ejemplo	Inhibidor al 5%	Vida útil (horas) a base acelerada.
	1 Ninguno	1,2
	2 "	440
	3 "	43
5	4 Oxamida	78
	5 Oxalato de poli-(1,6-diaminohexano)	105
	6 Oxalato de poli-(1,4-bis(aminometil)-ciclohexilo	141
	7 Oxalato de poli-(3,3'-diamino-dipropilamina)	80
	8 Oxalato de poli-(0,75 1,4-dis(aminometil) ciclohexil-0,25 1,6-dihexano)	107
10	9 Oxamida etilénica	110
	10 Oxalilurea	60
	11 N,N'-dibenciloxamida	56
	12 N,N'-difeniloxamiada	135
	13 N,N'-bis (o-clorofenil)oxamida	76
15	14 N,N'-bis (p-tolil)oxamida	96
	15 N,N'-bis(etoxifenil)oxamida	73
	16 N,N'-bis(2-piridil) oxamida	95
	17 Ninguno	1,0
	18 "	350
20	19 "	170
	20 N,N'-difeniloxamida	250
	21 Oxaminada	82
	22 N,N'-difeniloxamida	130
	23 Ninguno	43

25 * Polímero esponjado con 0,5% de azocarboxilamida, y que contiene 10% de poliisobutileno.



Los ejemplos 1 (polipropileno) y 17 (poli(buteno-1)) indican la vida efectiva del polimero puro no inhibido. Los ejemplos 2 y 18 muestran el aumento de vida efectiva del polimero (a base acelerada) despues de estabilizarlo con 0,5% de 4,4'-tiobis-(3-metil-6-tercibutil-fenol), antioxidante conocido típico del comercio. Todas las composiciones mencionadas aquí o en otro lugar de la memoria comprenden las proporciones indicadas en peso. Los ejemplos 3 y 19 indican la reducción radical de la vida efectiva del polimero estabilizado con un antioxidante ordinario, cuando se pone en contacto con el cobre. Y los ejemplos 4 a 16 (polipropileno) y 20 (poli(buteno-1)) ilustran la mayor estabilización de los polimeros que ya contienen un antioxidante comercial 4,4'-tiobis-(3-metil-6-tercibutil-fenol), por adición, según este invento de 0,5% de un inhibidor que contiene el radical oxamida. Se aprecia facilmente, examinando los periodos efectivos de la tabla I, que los polimeros tratados según este invento ofrecen una estabilidad a la oxidación térmica en presencia del cobre muy superior a la que puede obtenerse emplean antioxidantes comerciales solos. Los ejemplos 21 a 23 se refieren a un polimero esponjado, extrudido por técnicas conocidas sobre alambre de cobre de 0,911 mm., y destinado a servir de aislamiento eléctrico principal. El espesor del aislamiento principal era de cada caso de 0,025 cm., y el esponjamiento se obtuvo utilizando 0,5% de azodicarboxilamida y empezando a unos 200°C. Los polimeros de los ejemplos 21 a 23 contenian además 10% de poli-(isobutileno), para aumentar la solidez y reducir la fragilidad a baja temperatura. Estos ejemplos se exponen para mostrar que el procedimiento estabilizante



273534

del presente invento es aplicable a mezclas de polímeros, y no estorbán la acción de los esponjadores empleados para esponjar el polímero. Como ya se ha dicho antes, el procedimiento de estabilización de este invento interesan en particular para su aplicación a los aislamientos eléctricos principales de polímero esponjado sobre alambre de cobre, los cuales requieren la compatibilidad entre los esponjadores y los estabilizantes.

Para mostrar que el procedimiento estabilizante de este invento es eficaz con cualquier antioxidante comercial elegido, se indican en la tabla II varios ejemplos. El ejemplo 24 se incluye como referencia, con polipropileno puro no inhibido. La técnica fué idéntica a la de los ejemplos precedentes, y las cabeceras de las diversas columnas son iguales a las de la tabla I. En cada uno de los ejemplos 25, 28, 31, 34, 37 y 40 se agregó un antioxidante comercial distinto al polímero puro; y se midió y registró en la última columna de la tabla II el grado de eficacia. En los ejemplos 26, 29, 32, 35, 38 y 41, se añadió cobre en polvo al polímero, estabilizado por otro procedimiento y se apreció la reducción de su vida eficaz. En los ejemplos 27, 30, 33, 36, 39 y 42, se agregó un inhibidor típico, según las principales enseñanzas de este invento, y se midió de nuevo la vida efectiva. Los datos obtenidos son:

273534



TABLA II

Ejemplo	Polímero	Ion metálico agregado	Antioxidante térmico al 5%	
	24	Polipropileno	Ninguno	Ninguno
	25	"	"	2,6-di-tercibutil-4-metil fenol
5	26	"	Cu	"
	27	"	"	"
	28	"	Ninguno	Fenil- β -naftilamina
	29	"	Cu	"
	30	"	"	"
10	31	"	Ninguno	5-N-pentadecil-resorcinol
	32	"	Cu	"
	33	"	"	"
	34	"	Ninguno	6,6'-di-tercibutil-4,4'-bi-o-cresol
	35	"	Cu	"
15	36	"	"	"
	37	"	Ninguno	0,5% de 4,4'-triobis-(3-metil-6-tercibutilfenol) 0,5% de poli-trimetil-di-hidroquinolina.
	38	"	Cu	"
	39	"	"	"
20	40	"	Ninguno	4,4'-butiliden-bis-(6-tercibutil-3-metilfenol)
	41	"	Cu	"
	42	"	"	"

273534



Ejemplo	Inhibidor al 5%	Vida útil (horas) a base acelerada
	Ninguno	1,2
	"	30
	"	6,5
5	N,N'-difenil-oxamida	12
	Ninguno	372
	"	52
	N,N'-difenil-oxamida	112
	Ninguno	164
10	"	14
	N,N'-difenil-oxamida	80
	"	106
	"	14
	N, N'-difenil-oxamida	100
15	Ninguno	423
	"	185
	N,N'-difenil-oxamida	292
	Ninguno	77
	"	9
20	N,N'-difenil-oxamida	47

Se aprecia facilmente que en los casos de cada uno de los cinco antioxidantes comerciales conocidos utilizados, aumentó bastante la vida efectiva del polímero en contacto con el cobre añadiendo un compuesto de tipo oxamida de la clase antes expuesta. Así se ve que, según el invento, los inhibidores de tipo oxamida son eficaces empleados conjuntamente o en combinación con cualquier antioxidante eficaz conocido.

La cantidad de inhibidor añadido mantiene su

273534



5 eficacia en tanto no se aparte mucho de la proporción de 0,1% a 5%; al disminuirla a menos de 0,1%, pierde eficacia. Las cantidades superiores a 5% han resultado eficaces pero no ofrecen ventaja. Por consiguiente, no es económico incluir inhibidores en proporción superior a 5%. La cantidad de antioxidante necesaria depende en parte del grado de eficacia que proporcionan respectivamente, y, como es natural, del grado de eficacia requerido. En general, se recomiendan proporciones de 0,05% a 5% para cada uno de los antioxidantes usuales conocidos.

10

La importancia de los ensayos de maduración acelerada en cuanto a la vida útil efectiva en condiciones reales de regimen se aprecia extrapolando el periodo efectivo en horas obtenido a 140°C. como se expone en las tablas en la vida prevista a la temperatura señalada para uso a través de un diagrama de Arrhenius obtenido a otras dos temperaturas por lo menos. Este método de interpretar datos de ensayos acelerados es bien conocido en la especialidad, y se requiere prescribir o predecir el funcionamiento de regimen en diversos usos que interesen. Los datos extrapolados para un polímero típico estabilizado según este invento indican que un periodo efectivo de estabilización en ensayos acelerados de 75 horas a 140°C proporcionará un periodo de estabilización efectivo de treinta años a 70°C.

15

20

25

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

- 1.- Procedimiento para estabilizar compuestos poliméricos que comprenden polipropileno o un polímero de

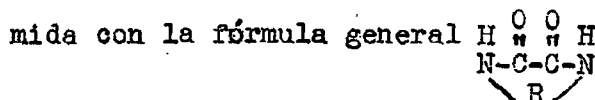
7 DIC



273534

hidrocarburos superiores esencialmente saturados, y un antioxidante térmico, caracterizado por añadir un compuesto inhibidor que contenga el radical oxamida.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el referido compuesto inhibidor se elige del grupo consistente en oxamida, polímeros y copolímeros que contengan el radical oxamida; derivados de oxamida con la fórmula general



10 donde R es un radical elegido del grupo integrado por etileno y cetilo, y derivados de la oxamida con la fórmula general $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ | \quad // \quad // \quad | \\ \text{R}_1-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{R}_2 \end{array}$, donde R₁ y R₂ son radicales cíclicos.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero empleado consiste esencialmente en polipropileno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero empleado esta constituido por polipropileno con un 10% aproximadamente de poli(isobutileno).

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear un polímero esponjado.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero consiste esencialmente en poli(buteno-1).

25 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por añadir el inhibidor en la proporción de 0,1-5% del total.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear como segundo antioxidante térmico

273534



el 6,6'-tiobis-(3-metil-6-tercibutil-fenol), en una proporción de 0,05 a 5%.

9.- Procedimiento para estabilizar compuestos poliméricos.

5

Esta memoria consta de diecisiete páginas escritas por una sola cara.

Barcelona,

P. A.

7 DIC. 1961

JOSE A. ...
P. P.