

291 990

18 SEP



291 990

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 Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Farigola, 20, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN COMPUESTO CURABLE DE POLIETILENO".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a composiciones de polietileno que pueden ser interenlazadas por acción del calor. Más particularmente, la invención se refiere a las composiciones de polietileno que contienen peróxido de di-alfa-cumilo, y carbonato básico de plomo.

5.

Durante muchos años, el polietileno ha sido un polímero termoplástico algo limitado en sus usos debido a su punto de fusión relativamente bajo. Sin embargo, en años recientes se ha encontrado que el polietileno puede ser hecho termoestable, o sea vulcanizable o interenlazable,

10.

291 990

18 SEP 1948



bien por irradiación con electrones de elevado potencial, ó bien por el uso de peróxidos terciarios, particularmente peróxido de di-alfa-cumilo. Como el polietileno interenlazado puede resistir temperaturas mucho más elevadas que el tipo termoplástico, el resultado ha sido que al polietileno se le han abierto campos, como el aislamiento eléctrico, en los que es importante la capacidad de soportar elevadas temperaturas. Las cargas, muchas de ellas reforzantes, que han sido investigadas para el polietileno interenlazado, han ensanchado aún más su campo de aplicación. A título de ejemplo se menciona sílice, negro de humo, alúmina y silicato cálcico como cargas que pueden ser empleadas de forma ventajosa en el polietileno interenlazado.

Una carga importante para éste es el negro de humo. Sin embargo, cuando el polietileno es empleado como aislante eléctrico, la proporción de negro de humo añadido es limitada por la reducción en el aislamiento eléctrico que comporta este material conductor. Aunque otras cargas producen un polietileno interenlazado que resulta apropiado para muchos propósitos, el aislamiento eléctrico requiere unas características como larga vida, tenacidad, estabilidad a elevadas temperaturas, extrusionabilidad, etc., y es necesario un considerable perfeccionamiento en los materiales actualmente conocidos a base de polietileno con cargas para aislamiento eléctrico, si quieren cumplirse satisfactoriamente estos requisitos.

Un objeto de la presente invención es proveer un polietileno con carga interenlazado, que posee unas

18 SEP 1950



291 990

buenas propiedades aislantes.

5. Otro objeto de la invención es proveer una composición de polietileno interenlazado, con carga, capaz de ser extraído en la superficie de los conductores por técnicas convencionales de extrusión.

Otro objeto de la invención es proveer una composición de polietileno interenlazado, con carga, con suficiente estabilidad de forma para soportar después de su extrusión un curado en vapor vivo.

10. En la descripción y reivindicaciones que siguen irán apareciendo otros objetos de la invención. En resumen, la invención se refiere a una composición curable de polietileno o mezclas de polietileno y otros polímeros, un peróxido terciario, y una carga de carbonato básico de plomo.

15. Aunque la invención se refiere particularmente al polietileno interenlazado, debe entenderse que en la composición pueden encontrarse presentes otros polímeros. Por tanto, la ausencia de una prolongada descripción de otros polímeros que pueden mezclarse con el polietileno no limita la invención a sólo este.

20. En general, la invención se realiza mezclando íntimamente carbonato básico de plomo, compuesto complejo con fórmula  $2\text{CO}_3\text{Pb.Pb(OH)}_2$ , polietileno y un peróxido terciario, y curando seguidamente esta composición. La mezcla de estos componentes puede efectuarse por cualquier método convencional, por ejemplo trabajando en un triturador de todillos, en un mezclador Banbury, etc. Preferiblemente, se añade primero el polietileno, después el

25.

291 990

18 SEP



5. carbonato básico de plomo, y por último el peróxido. La mezcla de estos componentes puede realizarse en un amplio margen de temperaturas según el peróxido empleado en cada caso. Generalmente la mezcla se efectúa a temperaturas elevadas, del orden de 100 a 135°C. En general, la mezcla se efectúa a una temperatura justamente inferior a la de activación del peróxido empleado.

10. Una vez que la mezcla es homogénea, la composición puede ser moldeada, extruída, calandrada, etc., por los métodos convencionales. La temperatura a la que se realiza la operación de formado puede ser muy variada, según si se quiere realizar el curado y formado en una sola operación. El curado de la composición puede efectuarse a presión ordinaria o superior a la atmosférica, como de 0,7 a 70 kg/cm<sup>2</sup> o más, en el molde o prensa. Cuando el material se extruye como aislante sobre un conductor, se acostumbra a efectuar el curado pasando el alambre a través de una cámara llena de vapor a presión. Si sólo se desea un curado superficial, puede extruirse una composición de la que ha sido omitido el peróxido en una solución del mismo, lo que con el subsiguiente curado produce un polímero endurecido exteriormente.

25. El peróxido de di-alfa-cumilo es el preferido para la presente invención. La cantidad óptima del peróxido a incorporar en la composición depende del tiempo y temperatura del tratamiento en caliente, y del grado de curado que se desee dar al polímero. Generalmente, si la composición con peróxido es curada entre 150 y 200 C,

18 SEP 1954



291990

puede utilizarse entre 0,1 y 20% del peso de polietileno en forma de peróxido, pero preferiblemente de 0,5 a 10%. Los límites superiores de peróxido producen un producto de termoplasticidad muy reducida.

5. El polietileno al que se hace referencia es un material polimérico formado por polimerización del eteno. Ejemplos de polietileno disponibles en el mercado lo son los vendidos por E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, como los "Alathons 1, 3, 10, 12, 14, etc."; los de Bakelite Company, como "DE-2400, DYNH, etc."; los de "Philips Petroleum Company, como Marlex 20, 50, etc." Otros polietilenos de diversos pesos moleculares son descritos por Lawton y otros en "Industrial and Engineering" 46, pág. 1702-1709 (1954).
- 10.
15. El carbonato básico de plomo es fácilmente disponible en forma finamente dividida, un material característico consistente en polvo muy fino con un diámetro medio de las partículas entre 0,1 y 2,0 micras. Esta carga puede obtenerse de John R. Mac Gregor Lead Company, Chicago, Illinois, bajo el nombre comercial "Scotch Laddie nº 15 Basic Lead Carbonate". La densidad del carbonato básico de plomo es de 6,5, mientras que la de la mayoría de los materiales convencionales de carga es de 2 aproximadamente. La excelente estabilidad de forma que produce la adición de carbonato básico de plomo puede ser explicado en parte por su elevada densidad.
- 20.
- 25.

Entre los peróxidos terciarios que pueden ser usados para curar polietileno con carga de carbonato básico

18 SEP 1948



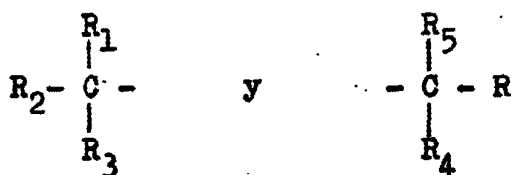
291990

de plomo se encuentran los que tienen la fórmula



en los que R y R' (que pueden ser iguales o no) son radicales del grupo consistente en

5.



donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> comprenden radicales alquílicos como

10.

metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, octodecilo, etc., e

isómeros de los mismos; radicales cicloalquílicos, como

ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, etc.; radicales alquil-cicloal-

15.

quílicos, como metil-ciclobutilo etil-ciclopentilo, ter-

-butil-metilciclohexilo, isopropil-ciclohexilo, etc.; ra-

dicales cicloalquil-alquílicos, como ciclopropil-metilo,

ciclopentil-etilo, ciclohexil-propilo, etc.; radicales

arílicos como fenilo, difenilo, naftilo, antracilo, tolilo,

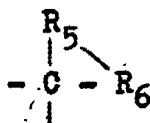
20.

xililo, etil-fenilo, ter-butilfenilo, propil-difenilo;

etil-naftilo, ter-butilnaftilo, propil-naftilo, etc.; ra-

dicales aril-alquílicos como bencilo, fenil-etilo, naftil-

propilo, etc. La unidad



es un radical en el que el carbono terciario enlazado al

25.

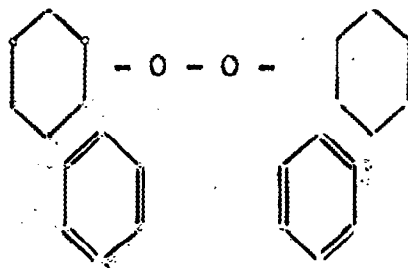
peroxígeno está contenido en un radical de estructura de

08 SEP



291990

hidrocarburo cíclico, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclo-pentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, etc., un ejemplo de lo cual es el peróxido de difenil-ciclohexilo:

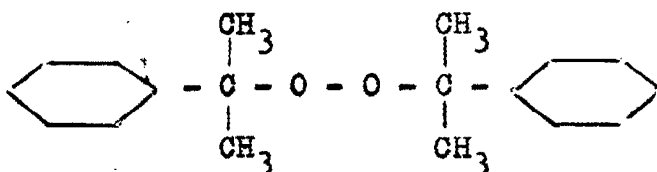


También pueden usarse mezclas de estos peróxidos.

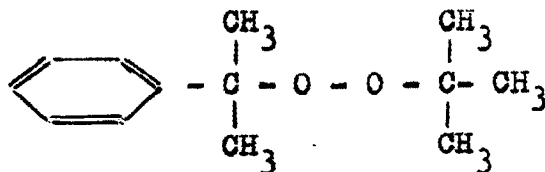
5. Además, pueden contener grupos inorgánicos, como halógenos, grupos nítricos, etc., por ejemplo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, etc.

Los peróxidos divulgados en la presente pueden prepararse por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el peróxido de di-alfa-cumilo

10.



(que fabrica Hercules Powder Co. de Wilmington, Delaware) puede prepararse por el método descrito por Kharasch y otros en "Journal of Organic Chemistry" 15, pág. 756-762 (1950); el peróxido de ter-butil-alfa-cumilo,



15.

puede ser preparado por el método de Kharasch y otros en "Journal of Organic Chemistry" 15, páginas 775-781 (1950), etc.

291990

18 SEP



Para facilitar su manejo, el peróxido de di-alfa-cumilo se mezcla normalmente con otra substancia. Una forma corriente consiste en 40 partes en peso de peróxido de di-alfa-cumilo y 60 partes en peso de carbonato cálcico.

5. En la práctica de esta invención se han encontrado satisfactorias las composiciones consistentes en 30-65% en peso de polietileno, 4% del peso de polietileno en peróxido de plomo, y el resto preponderantemente en carbonato básico de plomo. El término "preponderantemente" se emplea para describir la proporción de carbonato básico de plomo, ya que pueden encontrarse presentes otros tipos de carga. Una proporción preferida es de un 50% de polietileno, 2% en peso de peróxido terciario, y 48% en peso de carbonato básico de plomo. Esta mezcla posee una resistencia a la tracción de  $210 \text{ kg/cm}^2$ , puede estirarse hasta cuatro veces y media su longitud inicial, y posee unas excelentes propiedades de aislamiento eléctrico.
- 10.
- 15.

- También se puede utilizar un antioxidante tal como el 1,3-dihidro-2,24-trimetilquinolina. Este antioxidante puede ser ventajosamente usado en la presente invención en proporciones entre 0,25 y 0,375% en peso, como ya se establece en la anterior patente.
- 20.

- Los ejemplos siguientes son dados tan sólo a título ilustrativo y no limitativo del alcance de la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso.
- 25.

#### E J E M P L O 1

Se mezcla polietileno (100 partes) y carbonato básico de plomo (100 partes) en un molino de caucho a

18 SEP 31

291990



120°C hasta que se obtiene una capa homogénea. A la misma se agrega peróxido de di-alfa-cumilo (10 partes de una mezcla de di-alfa-cumilo al 40% en carbonato cálcico) y un polímero de 1,3-dihidro-2,24-trimetilquinolina (0,25 partes).

5. El producto se prensa en forma de lámina de 1,3 mm calentándolo en una prensa durante 15 minutos a 166°C y 43 kg/cm<sup>2</sup>, produciendo una lámina que a la temperatura ambiente tiene una resistencia a la tracción de 210 Kg/cm<sup>2</sup> y una elongación del 450%. El factor de potencia a la temperatura ambiente es de 4,4%, y la constante dieléctrica 3,13.
- 10.

E J E M P L O 2

Se mezcla y cura, de la forma descrita en el ejemplo 1, polietileno (65 partes) y carbonato básico de plomo (32,5) partes, empleando la misma cantidad de peróxido de di-alfa-cumilo. La lámina prensada con este material tiene a la temperatura ambiente una resistencia a la tracción de 248 Kg/cm<sup>2</sup>/y una elongación del 500%. La resistencia de aislamiento de este material es paroximadamente la misma que la del polietileno sin carga.

- 15.
20. E J E M P L O 3

Se mezcla, de la forma descrita en el ejemplo 1, polietileno (100 partes) con carbonato básico de plomo (100 partes), y como agente curante se añade peróxido de di-alfa-cumilo (4 partes). Esta composición se extruye sobre un alambre en un espesor de 0,25 mm. El curado se efectúa por paso a través de una cámara de vapor donde el alambre es sometido durante 48 segundos a la acción de vapor a 14 Kg/cm<sup>2</sup> (presión manométrica). El alambre resultante es entera-

- 25.

291990

18 SEP



mente satisfactorio en cuanto a producto.

E J E M P L O 4

En la forma descrita en el ejemplo 1 se mezcla polietileno (100 partes) con carbonato básico de plomo (230 partes), añadiendo peróxido de di-alfa-cumilo (10 partes) como agente curante. Una muestra curada durante un minuto con vapor a la presión de 18 Kg/cm<sup>2</sup> tiene una resistencia a la tracción de 166 Kg/cm<sup>2</sup> y una elongación del 450%.

- Las composiciones poliméricas no curadas que,
10. de acuerdo con la presente invención, pueden mezclarse con las composiciones de polietileno y carbonato básico de plomo, y ser curadas hasta polímeros de propiedades convenientes, comprenden organopolisiloxanos, copolímeros de butadieno y estireno (donde el butadieno, por ejemplo 1,3-butadieno, puede comprender de 20 a 80% del peso total del butadieno y estireno), un ejemplo de los cuales es caucho S. B.R.; copolímeros del butadieno y acrilonitrilo (donde el butadieno puede comprender del 55 al 80% del peso total de butadieno y acrilonitrilo, un ejemplo del cual es caucho Hycar OR; cloropreno polimérico o 2-clorobutadieno, un ejemplo de lo cual es el neopreno; polímeros de ésteres monoalcohólicos del ácido acrílico, por ejemplo poliacrilato de metilo, poliacrilato de butilo, materiales poliméricos desde las sustancias tenaces y parecidas al caucho, en el caso del poliacrilato de metilo, hasta los productos más blandos y elásticos, en el caso de los poacrilatos de alquilo de cadena larga, y se encuentran bajo los nombres, por ejemplo de éster poliacrílico EV; poliestireno (líquido o

291998<sup>18</sup> SEP



- sólido); polietilenos clorosulfonados, como Hypolon S-2 (Du Pont) etc., y cauchos naturales, por ejemplo, lámina ahumada y crepé natural, etc., También pueden incorporarse mezclas de los mencionados polímeros a las composiciones base de polietileno y carbonato básico de plomo.
- 5.

- Aunque la invención ha sido descrita haciendo referencia a determinadas realizaciones específicas, es evidente que pueden efectuarse modificaciones sin salirse por ello del alcance de la invención. De acuerdo con ello la invención no queda limitada más que por las siguientes reivindicaciones:
- 10.

- . -

#### N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

1. Procedimiento para la preparación de un compuesto curable de polietileno, caracterizado esencialmente por el hecho de combinar del 30 al 65% de polietileno, un peróxido en el que cada peroxígeno está enlazado directamente a un carbono terciario cuyas restantes valencias están unidas a radicales del grupo consistente en alquilos, cicloalquilos, alquil-cicloalquilos, arilos y aril-alquilos hasta un 4% en peso del polietileno presente, completando la relación porcentual con carbonato básico de plomo.
- 15.
- 20.

2. Procedimiento para la preparación de un com-



291990

5. puesto curable de polietileno, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de utilizar peróxido de di-alfa-cumilo hasta una cantidad de 4% en peso del polietileno presente y carbonato básico de plomo con un tamaño de partícula medio de aproximadamente media micra.

10. 3. Procedimiento para la preparación de un compuesto curable de polietileno, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de hacer intervenir en la combinación un polímero de 1,3-dihidro-2,2,4-trimetil-quinolina hasta una cantidad de 0,25 a 0,375% del peso de polietileno presente.

4. Procedimiento para la preparación de un compuesto curable de polietileno.

15. La presente memoria consta de doce hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 18 de septiembre de 1963.

Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ

p.s.