

ll.

308197



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

a favor de

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

por:

"Procedimiento para la estabilización de composiciones poliméricas".

-----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 obtención de composiciones poliméricas que comprenden compuestos estabilizantes.

Se ha dedicado mucha atención a la estabilización del polietileno. En la actualidad, parece ser que se adaptan mejor

5 a ciertos usos diversos polímeros de hidrocarburos saturados

**POOR  
QUALITY**



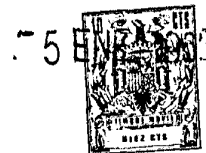
superiores. Concretamente, se estima que el polipropileno es especialmente prometedor para el aislamiento expandido e esponjado sobre alambre; es tenaz, duro, suficientemente flexible, resiste a la acritud térmica y al agrietamiento por los esfuerzos, tiene un punto de fusión elevado, y es totalmente insoluble en muchos disolventes ordinarios. Sin embargo, a estas ventajas se unen algunos factores que impiden el empleo de dichos materiales, sobre todo su tendencia a la oxidación térmica. Estos polímeros de orden superior se oxidan con facilidad, por contener una proporción relativamente alta de átomos de carbono terciario en comparación con otros casi lineales, como los polietilenos de gran densidad. Además, la oxidación térmica de esos polímeros es catalizada por iones metálicos. En virtud de esa tendencia a la oxidación térmica, y de la sensibilidad a la catálisis por iones metálicos, se ha comprobado que el problema de la degradación oxidativa es particularmente grave en los polímeros de orden superior. Concretamente, se ha visto que la limitada vida útil del polipropileno, aunque se estabilice con los mejores antioxidantes conocidos, lo hacen comercialmente prohibitivo para muchas aplicaciones que impliquen su contacto con el cobre. Como aislamiento eléctrico primario para alambres y cables de cobre, por ejemplo, el polipropileno deja de ser útil al cabo de muy pocos meses.

Un objeto del invento es proporcionar una composición polimérica estabilizada mejorada.

Según el presente invento, se obtiene una composición polimérica que comprende un polímero de una  $\alpha$ -olefina y un compuesto estabilizante caracterizado por una estructura elegida entre acimidobencenos y fenotriacinas.

Los polímeros que se consideran incluidos en la finali-

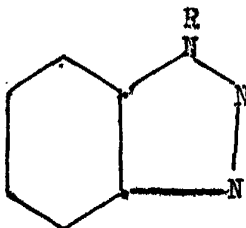
- 3 - 308197



dad de este invento son polipropileno y otras poli- $\alpha$ -olefinas. Ofrecen particular interés los copolímeros de etileno y propileno, especialmente los que contienen una porción predominante (60% a 98%) de propileno. Para los fines del invento, se estiman comprendidos en el significado de la expresión "polímero de una  $\alpha$ -olefina" mezclas, copolímeros o mezclas de polímeros, siempre que predomine en su composición un polímero de una  $\alpha$ -olefina, por ejemplo, polipropileno.

También se ha de entender que la expresión "polímero de una  $\alpha$ -olefina" incluye composiciones poliméricas que contenga antioxidantes térmicos, y en menor proporción, ingredientes complementarios tales como cargas, colorantes, inhibidores de la degradación ultravioleta, como negro de carbón, etc. Tienen especial importancia en este aspecto compuestos capaces de expansionar el polímero. Según ya queda dicho, el polipropileno expansionado, si se protege bien contra la intoxicación con el cobre, es un excelente material electroaislante. Los polímeros expansionados sirven para otros usos muy conocidos, y son atractivos por su reducido coste. Las composiciones estabilizantes son compatibles en absoluto con los esponjantes y los nucleantes conocidos del comercio, y no estorban su acción específica.

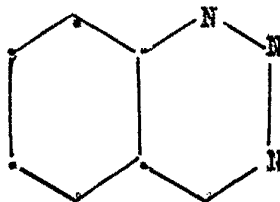
Los nuevos inhibidores de la degradación causada por el cobre son acimidobenceno y sus derivados, que comprenden el radical



y los correspondientes compuestos dotados de un anillo hete-



rociclico de seis miembros, y se caracterizan por la estructura de fenotriacina:



5

Los siguientes ejemplos tienen por objeto mostrar que los compuestos dotados de la estructura precedente son inhibidores eficaces. Cada ejemplo proporciona una composición polimérica particular, con el inhibidor de la clase indicada, y además un estabilizante particular bien conocido contra la oxidación térmica. Cada ejemplo da también los resultados de una prueba de oxidación acelerada que sirve para medir la vida útil efectiva del polímero. En cada caso, el tiempo en horas es el periodo durante el cual conserva el polímero sus propiedades útiles. Según este ensayo acelerado, se ha comprobado que el punto en que el polímero falla en realidad corresponde a aquel en que ha absorbido oxígeno en cantidad de 10 cc por gramo de muestra; por consiguiente, cada resultado anotado se considera como medida del punto de frustración de la composición enumerada respectiva. Como puede apreciarse, el grupo de materiales ensayados como inhibidores constituye un promedio razonable de compuestos de acimidobenceno y de fenotriacina.

10

15

20

25

Las pruebas de envejecimiento acelerado se desarrollaron como sigue:

En un plastógrafo Brabender se prepararon muestras del polímero con los aditamentos indicados en cada ejemplo. El Brabender se calentó a una temperatura de 205 a 210°C. Se puso en la cámara una carga de 30 g de resina, y se calentó du-

30



rante tres minutos en atmósfera de nitrógeno. Después se agregaron los complementos, en proporciones de 0,5% de antioxidante, 0,5% de inhibidor y 1,4% de cobre en polvo. El conjunto se mezcló luego durante siete minutos.

5 El polvo de cobre se preparó del modo siguiente:

Se calentó cobre electrolítico purificado hasta el rojo vivo en la llama de reducción de un mechero de Bunsen. Todavía al rojo vivo, 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 a 60°C, durante 10 dos horas como mínimo. El cobre recién reducido se retiró de la estufa, y los granúculos resultantes se trituraron y se agregaron al polímero.

Se retiró seguidamente la carga de la cámara, se laminó hasta 2,5 mm, y se moldeó una porción en un marco de aluminio pulimentado, hasta un espesor de 0,25 mm, a 175-180°C de 15 temperatura y unos 84-140 K/cm<sup>2</sup> de presión. La muestra se mantuvo a estas temperatura y presión durante un minuto, y luego se llevó el molde a una prensa fría, para enfriar bajo 20 presión.

Se efectuaron pruebas de oxidación térmica acelerada, en las cuales se midió volumétricamente a una temperatura de 140°C, la cantidad de oxígeno que reaccionaba con la muestra en un sistema cerrado. Los recipientes de reacción eran pipetas Corning nº 459050 de absorción de oxígeno. Se acopló 25 un tubo de plástico transparente de unos 75 cm, como tubo de nivel, y se añadió la cantidad adecuada de mercurio, por el citado tubo de plástico. Este se comprimó con pinzas para limitar el paso de mercurio, y se agregó un tubo interno, que 30 contenía la mezcla y suficiente material cribante tipo Linde



5-A molecular (resina de zeolita), para absorber el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  desprendidos durante la oxidación.

5 En cada caso, el peso de la muestra de plástico empleada fue de 0,1 gramo. La pipeta se obturó en un chorro constante de oxígeno, después de evacuar y bañar alternativamente varias veces con oxígeno. La pipeta obturada se puso luego en un baño a temperatura constante y mantenida, y se tomó el volumen inicial al cabo de unos quince minutos. La rapidez de reacción se vigiló observando el nivel de mercurio en la pipeta de la muestra, y comparándolo con el de otra pipeta de contraste (preparada del mismo modo, pero sin la muestra de polímero).

15 Se ha apreciado que las propiedades físicas (manifestadas por la acritud, la falta de alargamiento, etc.) de las muestras de polipropileno empeoraban notablemente después de absorber 10 cc de oxígeno por gramo de polímero. En consecuencia, el tiempo de frustación de una muestra de ensayo se registra como el de avance de la oxidación térmica hasta ese punto.

20 En la siguiente tabla se han incluido los resultados de los ensayos de envejecimiento acelerado de inhibidores del tipo acimimidobenceno y fenotriacina. En cada ejemplo, se agregó 1,4% en peso de polvo de cobre al polipropileno con los aditivos señalados.



T A B L A I

	<u>Ejemplo</u>	<u>Inhibidor del cobre</u>	<u>Antioxidante</u>	<u>Vida útil, medida por envejecimiento acelerado (horas)</u>
5	1	Ninguno	Santonox R† 0,5%	175
	2	Acimidobenceno 0,5%	Santonox R 0,5%	605
	3	5-Cloroacimidobenceno 0,5%	Santonox R 0,5%	492
	4	5-Metilacimidobenceno 0,5%	Santonox R 0,5%	715
10	5	5-Nitroacimidobenceno 0,5%	Santonox R 0,5%	530 <sup>+</sup> + +
	6	5,6-Dimetilacimidobenceno 0,5%	Santonox R 0,5%	530 <sup>+</sup> + +
	7	1,2-Acimidonaftaleno 0,5%	Santonox R 0,5%	530 <sup>+</sup> + +
15	8	4-Hidroxifenotriacina	Santonox R 0,5%	448
	9	Ninguno	N-Fenil-β-naftilamina 0,5%	449
	10	Acimidobenceno 0,5%	N-Fenil-β-naftilamina 0,5%	804
	11	Ninguno	AN-25 <sup>+</sup> 0,5%	133
20	12	Acimidobenceno 0,5%	AN-25 0,5%	220

<sup>+</sup> Santonox R es el nombre comercial de 4,4'-tiobis(3-metil-6-tercibutilfenol).

<sup>+</sup> AN-25 es el nombre comercial de 5,6'-ditercibutil-4,4'-biscresol.

<sup>+</sup> + El experimento terminó antes del fallo.

El ejemplo 1º se incluye como testigo o contraste.

Del ejemplo 2º resulta evidente que el inhibidor del cobre aumenta de modo notable la vida útil del polímero. Los ejemplos 3º a 7º suministran datos de la eficacia de varios com-



puestos representativos del acridobenceno sustituido. El ejemplo 8º atañe a una fenotriacina típicamente sustituida. Estudios similares han demostrado que estos compuestos son eficaces en proporciones de 0,1% a 5,0%; pero adiciones mayores de 5% de inhibidor empiezan a reducir otras propiedades del polímero, en particular la dieléctrica. Lo mismo ocurre en lo que concierne a la cantidad de antioxidante añadida. En ambos casos se prefiere un margen de 0,1% a 5% en peso, que se considera como una "cantidad estabilizante".

Los ejemplos 9º a 12 indican que se obtienen efectos similares empleando otros estabilizadores antioxidantes conocidos. Esto es de esperar, pues no hay interacción química supuesta entre el inhibidor del cobre y el antioxidante; éste continúa desarrollando su conocida función. Los inhibidores del cobre inactivan los compuestos de este metal que se forman en el polímero y aceleran su degradación. Se ha comprobado que el inhibidor del cobre prolonga por sí solo la vida útil del polímero que contiene cobre; pero éste, en ausencia de un antioxidante, se degrada tan aprisa, que se hace difícil recoger datos similares a los de la tabla 1.

Si bien los datos de la tabla 1 se refieren al polipropileno, investigaciones análogas han revelado los mismos efectos en mezclas y copolímeros de polipropileno con materiales como polietileno y poliisobutileno. Para ciertas aplicaciones, en particular para aislamiento eléctrico de alambre, donde se encuentran temperaturas bajas, se ha visto que son especialmente útiles los copolímeros de propileno-etileno. Las aplicaciones en que la porción predominante del polímero (o de la mezcla) es polipropileno, se consideran incluidas en el significado de la expresión "polímero que comprende polipropileno".



La significación de los estudios de envejecimiento acelerado, en cuanto a la vida útil efectiva en condiciones reales de servicio, se halla extrapolando el periodo efectivo en horas obtenido a 140°C., como se indica en la tabla, respecto a la vida esperada a la temperatura prevista para uso en servicio, mediante una curva de Arrhenius obtenida a dos temperaturas, por lo menos. Este método de interpretar datos de pruebas aceleradas es muy conocido en el ramo, y hay que prescribir o predecir el rendimiento en servicio para diversos usos que interesen. Los datos extrapolados para un polímero estabilizado indican que un periodo efectivo de estabilización en pruebas aceleradas de 200 horas a 140°C proporcionará sin duda un periodo efectivo de estabilización a 70°C superior al normal corriente de treinta años.

Las nuevas composiciones se adaptan particularmente para uso como aislamiento primario en conductores eléctricos de alambre. En este aspecto, el polipropileno expansionado ha resultado idóneo por sus propiedades mecánicas, y se espera que sea económico por el ahorro en el coste de material derivado de la expansión del polímero. Los aditivos indicados aquí son compatibles con el procedimiento aplicado. Para este fin sirven muy bien los ahuecantes tales como azodicarbonámina.

Los inhibidores del cobre descritos son la forma normal de los compuestos prescritos; sin embargo, se ha comprobado que es igual la eficacia de los isómeros de estos compuestos. Así, el término acimidobenceno se estima aplicable también al pseudocimidobenceno (donde el átomo de hidrógeno se asocia al 2-nitrógeno, y no al 1-nitrógeno), y la 1,2,4-benzotriacina se ha de considerar como forma alternativa de la fenotriacina (1,2,3-benzotriacina). Los compuestos que se definen como ca-



reactivados por la estructura de acimadobenceno o fenotriacina, deben considerarse como comprensivos de compuestos sustituidos con la estructura del compuesto básico.

E O T A  
=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.

5

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la estabilización de composiciones poliméricas que comprenden un polímero de una  $\alpha$ -olefina, que consiste en incorporar al polímero un compuesto estabilizante, con una estructura elegida entre las del acimadobenceno y de la fenotriacina.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el citado compuesto estabilizante se incorpora en la proporción de 0,1% a 5% en peso.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que se añade un antioxidante térmico en la proporción de 0,1% a 5% en peso.

20

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se parte de un polímero que comprende polipropileno, y se emplea un compuesto estabilizante que comprende la estructura de acimadobenceno o la de fenotriacina.

5.- Procedimiento para la estabilización de composiciones poliméricas.

25

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

BARCELONA, 5 Enero 1965