

348721

P.- 37.029

Docket Nº 41D-105
Martens

Memoria descriptiva

28 DEC: 1951



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GENERAL ELECTRIC COMPANY

entidad / ~~den nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1, River Road, Schenectady, Nueva York, 12305,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA POLIMERICA
SUSCEPTIBLE DE SER CURADA"
(Clase Internacional CO8f HO1b)

28 DIC.



5 Las poliolefinas sustancialmente no polares, tales como polietileno, y el poli(cloruro de vinilo) son normalmente incompatibles. Es conocido que la adición de poliolefinas cloradas, tales como polietileno clorado, en cantidades de aproximadamente 5 a 10% en peso, a mezclas de poliolefinas no polares y poli(cloruro de vinilo) hace posible obtener una mezcla, pero las mezclas resultantes no son apropiadas para ser utilizadas como material de aislamiento para alambres y cables. Más aún, no es posible preparar dichas mezclas por métodos convencionales.

10 De acuerdo con el invento, se crea una composición curable o susceptible de ser curada, apropiada para ser utilizada como material aislante para un conductor o cable, que comprende (a) 20 a 60% en peso, preferiblemente 30 a 45% en peso, basado sobre la mezcla total, de una poliolefina sustancialmente no polar, mezclada con una poliolefina clorada y poli(cloruro de vinilo) presentes en la proporción de aproximadamente 1:3 a 3:1, preferiblemente de 1:2 a 2:1, (b) un estabilizador para los polímeros clorados, y (c) un agente de curado peroxídico. Cuando están curadas, estas composiciones exhiben alta resistencia al corte o penetración (baja penetración) sustancialmente superior a la de un producto reticulado hecho a partir de cualquier componente o de una combinación de dos componentes cualesquiera de los tres componentes de la composición polimérica de este invento, o a la de un producto no curado de cualquiera de los componentes. Se encontró que dichas composiciones pueden ser preparadas de una manera convencional preparando primeramente una tanda patrón que contiene una porción de la poliolefina sustancialmente no polar



empleada en la composición, y añadiendo gradualmente la porción remanente de poliolefina no polar a la tanda patrón, al mismo tiempo que se amasa para formar una mezcla íntima. Un agente de curado, tal como un peróxido terciario apropiado, es incorporado en la mezcla íntima resultante. Subsiguientemente, la composición es transformada, por ejemplo por extrusión sobre un conductor para proporcionar una capa de aislamiento, y después es curada para formar una capa de aislamiento termoendurecible o reticulada.

Los términos "conductor" y "cable", tal como se utilizan aquí, son términos sinónimos para referirse a un conductor aislado.

Los componentes poliméricos de la composición de este invento son bien conocidos y están fácilmente disponibles. El componente olefínico sustancialmente no polar incluye homopolímeros de alfa olefinas, tales como etileno, propileno e isobutileno; copolímeros de dos o más de dichas alfa-olefinas, tales como copolímeros de etileno y butileno, y de etileno y propileno; y copolímeros de una alfa olefina con otros monómeros tales como acetato de vinilo y acrilato de etilo; al menos 50% y preferiblemente 75 a 90% en peso del copolímero consiste en la alfa olefina. El poli(cloruro de vinilo) utilizado en el invento incluye el polímero polimerizado en suspensión, el polímero polimerizado en emulsión, y el polímero polimerizado en masa, y deseablemente es de peso molecular relativamente alto. El poli(cloruro de vinilo) puede ser copolimerizado con hasta 10% en peso de monómeros tales como acetato de vinilo, estearato de vinilo, cloruro de vinilideno, acri-



lonitrilo y acrilato de etilo. La poliolefina clorada es preferiblemente polietileno clorado que contiene 35 a 50% en peso de cloro.

5 En la realización preferida del invento, la composición se forma a partir de una mezcla polimérica que comprende polietileno, polietileno clorado y poli(cloruro de vinilo), y el invento se describe seguidamente con referencia a esta realización.

10 En las aplicaciones en que es deseable que el conductor o cable aislado exhiba la máxima resistencia a la llama, la mezcla polimérica deberá contener deseablemente aproximadamente 20 a 35% en peso de cloro, y preferiblemente no menos de 25% en peso.

15 Una mezcla polimérica particularmente preferida comprende, en peso, aproximadamente 40% de polietileno, 30% de polietileno clorado y 30% de poli(cloruro de vinilo).

20 Para asegurar la reticulación de los polímeros, se incorpora un agente estabilizador apropiado en la composición curable durante la operación de formulación o composición para neutralizar cualquier cantidad de ácido libre que se forme, y para inhibir de esta manera una reacción del tipo de cadena que dé como resultado la destrucción del polímero. Agentes estabilizadores incluyen, por ejemplo, óxido de plomo o litargirio, sulfato-silicato de plomo tri-básico, silicato de plomo básico y óxido de magnesio. La cantidad en peso de agente estabilizador utilizado dependerá de la cantidad de polímero clorado presente, oscila entre 5 y 40 partes, preferiblemente 10 a 35 partes, basado sobre 100 partes de mezcla polimérica. Cantidades menores de 5 partes no serán suficientes general-

25

30



mente para asegurar la deseada reticulación, mientras que generalmente no hay ningún provecho en emplear cantidades mayores de 40 partes.

Componentes adicionales que deseablemente están presentes en la composición, y son compuestos o formulados con la mezcla polimérica incluyen, por ejemplo, un antioxidante tal como trimetildihidroquinoleina polimerizada, un lubricante tal como estearato de calcio para evitar que la composición se adhiera durante la fabricación o transformación, y una pequeña cantidad de un pigmento o agente colorante, tal como negro de humo. También, se puede añadir óxido de antimonio a la composición para favorecer o activar el retardo de la combustión. Cuando en la composición hay presentes aditivos incombustibles tales como óxido de antimonio, el contenido de cloro requerido para el retardo de la llama o combustión puede ser reducido y se puede utilizar una cantidad correspondientemente reducida de polietileno clorado y/o de poli(cloruro de vinilo), para preparar la mezcla polimérica.

El agente de curado peróxidico es preferiblemente un peróxido terciario que tiene al menos una unidad de la estructura



que se descompone a una temperatura por encima de 130°C. La utilización de estos agentes de curado peróxidicos para realizar la reticulación en compuestos poliméricos, es-



26L

tá descrita en las patentes USA 3.079.370 y 2.888.424. Otros útiles agentes de curado incluyen los compuestos di-peroxídicos acetilénicos descritos en la patente USA 3.214.422.

5 La proporción de agente de curado peróxidico que se utiliza depende en gran manera de las propiedades mecánicas deseadas en el producto curado, por ejemplo resistencia a la tracción en caliente. Un margen entre aproximadamente 0,5 y 10 partes en peso de peróxido por 100 partes
10 de contenido polimérico total satisface la mayor parte de las exigencias, y la proporción usual es del orden de 3 a 4 partes de peróxido. En una operación típica de producción, empleando un peróxido terciario como agente de curado, la composición o formulación se conduce a una temperatura entre
15 aproximadamente 100 y 130°C, y preferiblemente entre 110 y 120°C. Si la composición o formulación se conduce a una temperatura mucho mayor que el máximo citado, el peróxido se descompondrá, causando o provocando de esta manera el curado prematuro de al menos una porción de los com-
20 puestos poliméricos. Como consecuencia, el compuesto será difícil de transformar y el producto final exhibirá una superficie irregular o asperizada. La mezcla compuesta resultante es transformada subsiguientemente por ejemplo por
25 extrusión para proporcionar una cubierta aislante para conductor o cable. El producto transformado es curado después por ejemplo por curado convencional con vapor de agua a aproximadamente 204 a 210°C, y a 17,5 Kg/cm² manométricos.

30 Para preparar o fabricar la composición, se prepara una tanda patrón que comprende el polietileno clorado y poli(cloruro de vinilo) en las proporciones apropia-



das, junto con parte del polietileno total que se utiliza en la mezcla. Preferiblemente, no se añade a la tanda patrón más de aproximadamente una tercera parte del polietileno total que se utiliza en la mezcla. La pequeña adición del polietileno tiende a ablandar o plastificar a los otros componentes poliméricos que están siendo sometidos a composición o formulación, de forma que los polímeros pueden ser mezclados uniformemente. Al menos una porción del estabilizador es añadida a la tanda patrón, pero la cantidad añadida dependerá principalmente del tipo de estabilizador que se utiliza, y puede ser determinada fácilmente por experimentación. Ciertos estabilizadores, tales como silicato de plomo básico, hacen seca y rígida a la mezcla compuesta si son añadidos en una cantidad demasiado grande, lo cual hace consiguientemente que la mezcla se disrague, y resulte excesivamente difícil de trabajar o de plastificar. Por esta razón, puede ser deseable incorporar solo parte del estabilizador en la tanda patrón. Generalmente, se incorpora más de la mitad del estabilizador en la tanda patrón y la porción remanente es compuesta con la mezcla en la segunda etapa de mezclado (que se describe seguidamente). Sin embargo, con muchos estabilizadores la cantidad total utilizada en la composición puede ser incorporada en la tanda patrón. La tanda patrón es compuesta o formulada a temperatura elevada, pero no a una temperatura demasiado alta que pueda causar o provocar la degradación o descomposición del poli(cloruro de vinilo) y/o del polietileno clorado. Por ejemplo, la composición o formulación en un Banbury puede tener lugar a una temperatura de aproximadamente 154°C a 163°C. Después, la mezcla es



amasada a aproximadamente 93 a 121°C, y es especialmente deseable amasar cerca de la temperatura más alta cuando se añade en esta etapa todo el estabilizador, tal como silicato de plomo básico.

5 En el segundo ciclo de mezclado de la operación de composición o formulación, el estabilizador remanente es añadido a la tanda patrón. Después, como el mezclado comienza a una temperatura de fusión, la porción remanente de polietileno es añadida gradualmente a la mezcla. El
10 segundo ciclo de mezclado se conduce a una temperatura más baja que el primero, usualmente no superior a 135°C. Si la mezcla se calienta demasiado, resultará pegajosa y difícil de trabajar. El agente de curado es incorporado entonces a la mezcla sustancialmente uniforme.

15 En una operación típica para fabricar conductor o cable aislado, la mezcla final es granulada y almacenada para la subsiguiente utilización.

Ejemplo I.— Una tanda patrón que comprende, en peso, 32% de polietileno clorado (que contiene 45% de cloro), 32% de poli(cloruro de vinilo) y 7,29% de polietileno, junto con 21,86% de silicato de plomo básico como estabilizador, 5,16% de ONCOR-23A (50% de óxido de antimonio formado sobre sílice y fabricado por National Lead Company), 1,28% de politrimetildihidroquinoleína como antioxidante, y 0,41% de negro de humo como pigmento, fue amasada en un mezclador Banbury a una temperatura de aproximadamente 154 a 163°C para realizar un mezclado sustancialmente uniforme. La mezcla fue vertida o dejada caer sobre los rodillos amasadores que fueron ajustados a 99°C en la
20 parte frontal y a 93°C en la parte trasera. Después la mez-
25
30



5
10
15
cla fue laminada u homogeneizada en los rodillos y fue de-
vuelta al molino Banbury para un segundo mezclado. Para
el segundo mezclado, se añadieron 6,36% de silicato de
plomo básico (el estabilizador remanente para la composi-
ción) y 0,73% de estearato de calcio como lubricante, y
se comenzó el mezclado. Se añadió gradualmente a la mezcla
22,5% en peso de polietileno, que es la porción remanente
de polietileno, en el Banbury, mientras se continuaba la
fusión hasta que la temperatura llegó hasta aproximadamen-
te 127 a 132°C. Cuando el material hubo resultado unifor-
me, y la temperatura hubo sido regulada a no más de apro-
ximadamente 107°C, se añadió y mezcló en la composición
2,51% en peso de peróxido de di-alfa-cumilo (90% activo).
La composición formulada o compuesta fue separada entonces
del amasador, fue enfriada hasta la temperatura ambiente,
fue granulada por medios convencionales, y después fue uti-
lizada como alimentación para un extrusor convencional pa-
ra extruir material aislante sobre el conductor.

20
La composición formulada o compuesta fue extruí-
da con un espesor de pared de 0,8 mm sobre un conductor
de cobre sólido nº 12 AWG 2'052 mm y fue curada en una cá-
mara de vapor de agua mantenida a aproximadamente 17,5
Kg/cm² manométricos y a 204°C.

25
30
Este producto fue evaluado por comparación con
dos conductores aislados comercialmente disponibles cita-
dos en lo que sigue como Testigo A y Testigo B. El Testi-
go A es un conductor aislado con poli(cloruro de vinilo)
que comprende una pared de aislamiento de 0,8 mm sobre un
conductor sólido nº 12 AWG. El Testigo B era un material
de aislamiento de polietileno reticulado cargado con arci-



lla también extruído sobre un conductor sólido nº 12 AWG con un espesor de pared de 0,8 mm, y había sido preparado de acuerdo con la siguiente receta:

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Poliétileno	38
	Poliétileno clorado	62
	Silicato de aluminio (tratado previamente con oleato de aluminio)	50
	Litargirio de humos (óxido de plomo)	10
10	Oxido de antimonio	5
	Poli-trimetildihidroquinoleína (Antioxidante)	1,25
	Estearato de calcio (lubricante)	1
	Pigmento colorante de negro de humo térmico	0,4
15	Peróxido de di-alfa-cumilo (90% activo)	5,3

Se experimentaron muestras de la composición de este invento y de los dos testigos. Los resultados del experimento indicados en la Tabla I siguiente ilustran la superior resistencia al corte o penetración del producto de este invento. La resistencia al cizallamiento o penetración es particularmente significativa para aplicaciones en las que se utiliza el conductor en cuadros de distribución eléctrica y en aparatos de control en que el conductor está formando haces compactos en colectores de cables y los hilos de unión apretadamente atados tienen tendencia a provocar la deformación del aislamiento.



TABLA I

	<u>Nuevo producto</u>	<u>Testigo A</u>	<u>Testigo B</u>
5 Resistencia a la penetración, diámetro exterior original en mm.	3,75	3,625	3,8
Penetración durante 5 minutos en mm.	0,35	0,7	0,525
Llama vertical U.L.	Pasó	Pasó	Pasó

10 En el ensayo de resistencia al corte o penetración, un conductor de 1 mm de diámetro es colocado bajo el pie de un calibre de Randall-Stickney. (Este calibre es utilizado en el ensayo de deformación por calor de ASTM). Un peso de 2,25 Kg es colocado en la parte superior del vástago del calibre. Después de medir el diámetro exterior 15 de la muestra de conductor que ha de ser ensayada, la muestra es colocada debajo y en ángulo recto con relación al conductor de 1 mm de diámetro. Al final de 5 minutos bajo la carga de 2,25 Kg, se mide de nuevo el diámetro exterior. La diferencia entre estos dos diámetros exteriores, en mm., 20 es citado o referido como la penetración. Un examen de los datos de la Tabla I muestra que la resistencia al corte o penetración del producto de este invento es superior a la de las dos muestras testigos. Bajo las condiciones de instalación más desfavorables, se mantendrá un aislamiento 25 adecuado.

El ensayo de llama vertical está establecido por el "Standard for Safety, Thermoplastic-Insulated Wires" de Underwriters' Laboratories U. L. 83, páginas 17 a 19, tercera edición, 1948. De acuerdo con este ensayo, el aislamiento exhibe satisfactorias propiedades retardadoras 30



de la combustión que no transmiten la llama, ni continúan quemándose durante más de 1 minuto después de cinco aplicaciones de 15 segundos de una llama de ensayo normalizada, aplicada de manera intermitente a intervalos de 15 segundos. Los resultados de este ensayo muestran que el aislamiento preparado de acuerdo con este invento pasaba satisfactoriamente el ensayo de la llama vertical.

Ejemplo II.- Se preparó una tanda patrón como en el Ejemplo I. Se preparó entonces una primera mezcla que comprendía, en peso, 10 partes de la tanda patrón, 19,31 partes de polietileno clorado, 19,31 partes de poli(cloruro de vinilo), 13 partes de silicato de plomo básico, 3,11 partes de ONGOR-23A, 0,77 partes de politrimetildihidroquinoleína, 0,25 partes de negro de humo y 14 partes de polietileno (una parte solamente del polietileno total que se utiliza en el compuesto). La mezcla fue fundida durante aproximadamente 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 163°C. A esta mezcla se añadieron 6,57 partes en peso de silicato de plomo básico (el resto del estabilizador) y 0,71 partes en peso de estearato de calcio, y comenzó el mezclado. Se añadieron gradualmente a la mezcla en el Bambury 12,95 partes en peso de polietileno, al mismo tiempo que se continuaba la fusión, durante aproximadamente 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 135°C. La temperatura fue regulada a no más de 107°C, y se mezclaron con la materia prima 2,57 partes de peróxido de di-alfa-cumilo(90% activo). El compuesto resultante fue transformado entonces sobre un conductor sólido nº 12 AWG con un espesor de pared de 0,8 mm y fue ensayado como en el Ejemplo I. Similarmente, el conductor



aislado de este ejemplo muestra rendimientos superiores.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 29 de Diciembre de 1966, bajo el número 605.597 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para preparar una mezcla polimérica susceptible de ser curada de una poliolefina sustancialmente no polar, una poliolefina clorada y poli (cloruro de vinilo), que comprende (a) fundir una mezcla de dicha poliolefina clorada, dicho poli(cloruro de vini-
20 lo) y parte de dicha poliolefina no polar utilizada en dicha mezcla y un estabilizador para los polímeros clorados, para formar una tanda patrón, para producir una mezcla sustancialmente uniforme, (b) añadir a la mezcla obtenida estabilizador adicional, si se desea añadir gradual-
25 mente a la mezcla subsiguientemente la porción remanente de dicha poliolefina no polar mientras se funde para formar una mezcla íntima, y (c) añadir después un agente de curado a la mezcla íntima resultante.



1969

2º.- Un procedimiento para preparar una mezcla polimérica susceptible de ser curada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 FEB. 1969

P.A.

Alberto de Eizola
Dir. Fed.
[Handwritten signature]

PSO/.

29.1.69