

375723

P.- 43.758

Gas S. 68/50

Memoria descriptiva

9 FEB.



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
RE. C-08
SUBCLASE F

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles,
Bruselas, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES
PLASTICAS RETICULABLES"

(Clase Internacional C08f)



El presente invento realizado con la colaboración de la SOCIETE INDUSTRIELLE DE LIAISONS ELECTRIQUES (SILEC) concierne a nuevas composiciones plásticas reticulables a base de copolímeros de cloruro de vinilo y de elastómeros, utilizables particularmente en el campo del aislamiento semirígido para la fabricación de envolventes aislantes o de fundas de protección de los cables eléctricos.

Los copolímeros reticulables del cloruro de vinilo descritos en la patente española nº 344.132 depositada el 14 del 8 de 1.967 a nombre de la sociedad SOLVAY et Cie. presentan un conjunto de propiedades generales excelentes que han permitido ampliar el campo de aplicación de las resinas a base de polímeros del cloruro de vinilo y más particularmente en el ámbito de la fabricación de cables.

Sin embargo, los copolímeros reticulables descritos antes presentan un comportamiento en frío y una resistencia a la fluencia en caliente insuficientes para poder ser utilizados en fabricación de cables en ciertas aplicaciones muy particulares para las que existen normas severas.

Por otra parte, la solicitud de patente española nº 365.745 depositada el 8 del 4 de 1.969 a nombre de la sociedad SOLVAY et Cie. concierne a composiciones reticulables que contienen de 95 a 20% en peso de elastómeros y 5 a 80% en peso de un copolímero reticulable del cloruro de vinilo tales como los reivindicados en la patente española nº 344.132.

Estas composiciones reticulables, que contie-

375723

9 FEB



nen más del 20% de un elástómero, pueden ser considera-
das como un material del tipo del caucho y convienen por
lo demás para las aplicaciones en las que los elastóme-
ros cauchoides son empleados corrientemente; sin embar-
5 go, no convienen en ciertos ámbitos bien determinados ta-
les como el aislamiento semirígido que requieren un ma-
terial menos elástico y que posea una dureza superior
guardando siempre una flexibilidad a baja temperatura su-
ficiente.

10 Se ha encontrado que añadiendo a las composi-
ciones a base de copolímeros reticulables del cloruro de
vinilo pequeñas cantidades de elastómeros, compatibles
con los copolímeros reticulables, se facilitan las con-
diciones de empleo de las composiciones, lo que permite
15 así obtener más fácilmente el nivel de reticulación de-
seado y las propiedades mecánicas requeridas, obteniéndose
se además una mejora sensible de la flexibilidad a baja
temperatura.

Por otra parte, las excelentes propiedades
20 generales de los copolímeros reticulables del cloruro de
vinilo son conservadas.

El presente invento concierne a composicio-
nes plásticas reticulables constituídas por un copolíme-
ro reticulable del cloruro de vinilo y por uno o varios
25 elastómeros caracterizados porque comprenden de 1 a 20%
en peso de uno o varios elastómeros y de 99 a 80% de un
copolímero reticulable del cloruro de vinilo obtenido por
polimerización de 3 a 50 partes en peso de una mezcla de
una diolefina y de uno o varios monómeros elegidos entre
30 los nitrilos y los ésteres derivados de ácidos mono- o po

375723



licarboxílicos no saturados, en presencia de 100 partes
en peso de un copolímero del cloruro de vinilo con un mo-
nómero que contiene al menos 8 átomos de carbono elegido
en el grupo que comprende los ésteres vinílicos de ácidos
5 monocarboxílicos, los ésteres de ácidos mono- o policar-
boxílicos no saturados y los éteres alcoholvinílicos.

Los copolímeros reticulables del cloruro de
vinilo utilizados en el presente invento están particu-
larmente descritos en la patente española nº 344.132 de
10 la solicitante.

El procedimiento de polimerización de los mo-
nómeros modificantes en presencia del copolímero de plás-
tificación interna no tiene una importancia primordial pa-
ra la obtención del copolímero reticulable del cloruro de
15 vinilo empleado en el presente invento. Se puede operar
según un procedimiento en suspensión, en emulsión o en
masa.

Entre los elastómeros que se utilizan prefe-
rentemente en el presente invento, figuran los polímeros
20 y copolímeros cauchoides de diolefinas, tales como el bu-
tadieno, poliisopreno, caucho butilo, policloropreno,
etc., ... los polímeros y copolímeros de olefinas modifi-
cados o no con productos insaturados y en particular los
copolímeros etileno-acetato de vinilo, los copolímeros
25 etileno-propileno, los terpolímeros etileno-propilenodie-
no conjugados o no, los polietilenos halogenados y en par-
ticular los polietilenos clorados y los polietilenos sul-
foclorados.

La composición de las resinas citadas ante-
riormente no es crítica en cuanto se trate de elastómeros.
30



Los polietilenos clorados que pueden convenir para la realización del invento son los obtenidos por cloración de polietileno de alta o baja densidad y que contengan de preferencia 20 a 50% de cloro. Los procedimientos de obtención de los polietilenos clorados no tienen apenas importancia en cuanto que los productos obtenidos posean las propiedades de los elastómeros.

Las composiciones del invento pueden igualmente contener proporciones variables de diversos ingredientes elegidos en función de las características requeridas para las diversas aplicaciones consideradas y en particular de los plastificantes, estabilizantes diversos, lubricantes, cargas, pigmentos, colorantes y fungicidas.

Los plastificantes incorporados en las composiciones del invento son elegidos, de preferencia, entre los ésteres ftálicos, los ésteres fosfóricos, los derivados alifáticos y aromáticos clorados, los ésteres simples o mixtos de los ácidos adípico, azelaico, cítrico y sebácico así como los plastificantes macromoleculares tales como los poliésteres lineales.

Se utilizan preferentemente los compuestos poco volátiles llamados "plastificantes de alta temperatura" y en particular los trimelitatos, los ésteres de pentaeritrita y el ftalato de di- y tridecilo.

Los estabilizantes añadidos a las composiciones del invento pueden ser:

- sales metálicas tales como las sales de sodio, de calcio, de plomo en forma básica y de preferencia los silicatos, carbonatos, ftalatos y fosfitos,

375723



- los derivados metálicos de ácidos grasos tales como las sales de plomo, de cadmio, de bario, de estroncio y de estaño,

- los aceites vegetales epoxidados

5 - y los antioxidantes tales como los mono- y polifenoles.

Se pueden igualmente incorporar cargas reforzantes o inertes tales como los negros de humo, el óxido de zinc, la creta, el caolín, el talco, etc.,

10 Los aditivos son incorporados a las composiciones del invento antes de su reticulación.

El empleo de las composiciones del invento puede realizarse por cualesquiera medios apropiados y conocidos por el técnico, por ejemplo por amasado sobre un amasador interno o de cilindros.

15 La temperatura de empleo de las composiciones del invento está comprendida de preferencia entre 80 y 120° C.

20 Las composiciones del invento son reticulables con ayuda de los peróxidos orgánicos o de sistemas peróxidos orgánicos-agentes polifuncionales.

Los peróxidos orgánicos utilizados son de una manera general, todos los peróxidos que tengan una temperatura de descomposición superior a 130°C y en particular el peróxido de dicumilo, el 2,5 dimetil-2,5 di(tercio-butyl-peroxi) hexano, el 2,5 dimetil 2,5 di(-tercio-butyl-peroxi) hexano, el peróxido de dibutil terciario, el hidroperóxido de ditercio-butilo así como el α, α' di(tercio-butyl-peroxi) diisopropilbenceno.

30 Los sistemas constituidos por peróxidos orgá-

375723



nicos y por agentes polifuncionales comprenden los peróxidos orgánicos citados anteriormente en combinación con uno o varios agentes polifuncionales entre los que se utiliza de preferencia el cianurato de trialilo, el ftalato de dialilo, el divinilbenceno, el tetraaliloxietano, etc.

Se utilizan ventajosamente de 0,5 a 10 gr. de los sistemas reticulantes por 100 gr. de resina.

El sistema reticulante es incorporado a la resina por amasado a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del peróxido utilizado.

Las composiciones del invento presentan propiedades generales excelentes y entre las características más notables, se puede citar una excelente flexibilidad a baja temperatura, una reticulación rápida y total así como una facilidad de empleo a baja temperatura.

Por otra parte, los productos del invento presentan buenas propiedades dieléctricas, excelentes propiedades de resistencia a los productos químicos, a la abrasión y de estabilidad térmica.

Las características, citadas antes, y el precio de coste poco elevado de las composiciones del invento hacen de ellas un material de elección para numerosas aplicaciones.

Ejemplos 1 a 4

Se realizan por amasado diversas mezclas que contienen 15 partes de elastómeros y 100 partes de un copolímero reticulable del cloruro de vinilo obtenido por polimerización de butadieno y de metacrilato de metilo en presencia de un copolímero cloruro de vinil-estearato de

375723



vinilo según la técnica descrita más abajo.

5 En un autoclave de 5 litros, se introducen 2.500 gr. de agua destilada, 4 gr. de alcohol polivinílico, 4 gr. de peróxido de lauroilo y 200 gr. de estearato de vinilo.

Se evacua el autoclave por medio de una bomba de vacío para eliminar la mayor parte del oxígeno presente.

10 Se añaden 800 gr. de cloruro de vinilo y se eleva la temperatura en el seno del autoclave a 60° C agitando siempre los reactivos a velocidad constante.

15 Después de 12 horas de reacción, el índice de conversión de los monómeros es de aproximadamente 90%. Después de desgasificación de los monómeros que no hayan reaccionado, se introducen 50 gr. de metacrilato de metilo, 50 gr. de butadieno y 2 gr. de peróxido de lauroilo.

Se eleva la temperatura a 80° C y se prosigue la polimerización durante 2 h.

20 La resina obtenida es lavada y secada en estufa ventilada a 50° C hasta peso constante.

Los diversos elastómeros incorporados a la resina reticulable del cloruro de vinilo son:

25 - un copolímero butadieno-acrilonitrilo que contiene 33% en peso de acrilonitrilo y vendido en el comercio con el nombre de PERBUNAN 3307 (BAYER).

- un polietileno clorado vendido en el comercio con el nombre de PLASKON CPE 500 (ALLIED Chem).

30 - un polietileno sulfoclorado vendido en el comercio con el nombre de HYPALON 40 (DU PONT).

A título comparativo, se ha utilizado en las

375723



mismas condiciones una mezcla que no comprende elastóme-
ro (Ejemplo R₁).

5 Después de haber añadido los ingredientes con-
signados en la Tabla 1 siguiente, se reticulan las compo-
siciones con ayuda de un sistema constituido por un pe-
róxido orgánico y por cianurato de trialilo.

Se determinan sobre los productos obtenidos
las propiedades siguientes:

10 - Tensión y alargamiento de rotura según la
norma ASTM D 412.

15 - Resistencia al aplastamiento a 200° C se-
gún el método siguiente: Sobre una sección de 1 cm² de
una placa que tiene un espesor de aproximadamente 2 mm,
se aplica a 200° C y durante 5 minutos una carga de 5 Kg,
se mide a continuación el porcentaje de deformación
(aplastamiento) que debe ser inferior o igual a 40.

10 minutos después del ensayo se mide el por-
centaje de deformación residual (deformación remanente),
valor que indica la recuperación elástica del material.

20 - Flexibilidad a baja temperatura según las
condiciones de ensayo del párrafo 3-3-4-5 de la norma
UTE NF C 32 200.

25

375723



Tabla 1

Ejemplos		R ₁	2	3	4
5	Copolímero reticulable del cloruro de vinilo	100			
10	Copolímero butadieno-nitrilo acrílico (PERBUNAN 3307)	-	15	-	-
	Polietileno sulfoclorado (HYPALON 40)	-	-	15	-
	Polietileno clorado (PLASKON CPE 500)	-	-	-	15
15	Composición gr. Ftalato bibásico de plomo	7			
	Ftalato de dioctilo	30			
	Caolín	20			
	α, α' bis (terciobutilperoxi) paradiisopropilbenceno (PEROXYMON F 40)	4			
20	Cianurato de trialilo	3			
25	Tensión de rotura, Kg/cm ²	210	200	175	175
	Alargamiento de rotura, %	220	250	200	225
	Propiedades Deformación, %	35	40	38	26
	Deformación remanente después de 10 minutos, %	2	7	5	3
	Flexibilidad a baja temperatura ° C	-15	-20	-20	-25
30					

375723

9 FEB



Los resultados de los ensayos anteriores muestran con relación al ejemplo comparativo R₁ una mejora neta de la fragilidad al frío, siendo conservadas las excelentes propiedades mecánicas de la resina de base e incluso mejoradas en ciertos casos. Es preciso observar igualmente una mayor facilidad de empleo de las composiciones.

Ejemplos 5 y 6

Se realiza por amasado una mezcla de 10 partes de un copolímero butadieno-acrilonitrilo que contiene 33% de acrilonitrilo y vendido en el comercio con el nombre de PERBUNAN 3307 (BAYER) y 90 partes de un copolímero reticulable del cloruro de vinilo obtenido por polimerización de butadieno y de metacrilato de metilo en presencia de un copolímero cloruro de vinilo-estearato de vinilo según la técnica y las proporciones recogidas en los ejemplos 1 a 4 anteriores.

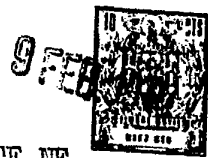
A título comparativo, se han dado los resultados obtenidos con una composición que no comprende elastómero (Ejemplo R₅)

Después de haber añadido los ingredientes recogidos en la tabla 2 siguiente, se reticulan las composiciones con ayuda de un sistema peróxido orgánico-cianurato de trialilo.

Se determinan a continuación las propiedades siguientes:

- Alargamiento a la rotura según la norma ASTM D 412
- Resistencia a los aceites de acuerdo con el método siguiente: la muestra sufre ensayos de inmersión a

375723



100° C durante 24 horas (artículo 26 de la norma UTE NF C 32 100), se mide a continuación el porcentaje de variación del alargamiento de rotura.

5 - Flexibilidad a baja temperatura según las condiciones de ensayo del párrafo 3-3-4-5 de la norma UTE NF C 32 200.

Tabla 2

10	Ejemplos	R ₅	6
15	Copolímero reticulable del cloruro de vinilo	100	90
	Copolímero butadieno-acrilonitrilo (PERBUNAN 3307)	-	10
	Compo- sición gm.		
	ftalato de dioctilo	30	
	ftalato bibásico de plomo	7	
20	Gaolín	20	
	α,α-bis (terciobutilperoxi) para-diisopropilbenceno (PEROXYMON F 40)	3	
	Cianurato de trialilo	3,5	
25	Propie- dades		
	Alargamiento de rotura, %	220	240
	Variación de alargamiento de rotura después de la prueba de los aceites, %	50	29
	Flexibilidad a baja temperatura, ° C	-15	-20

30

375723



Los resultados de los ensayos recogidos en la
tabla 2 anterior muestran una mejora de la flexibilidad
en frío y por consiguiente una menor fragilidad al frío
así como un aumento sensible del alargamiento a la rotura
así como de la resistencia a los aceites.

Ejemplos 7 y 8

Se realizan por amasado mezclas que contienen
18 partes de polietilenos clorados que contienen respec-
tivamente 27 y 43% de cloro y vendidos en el comercio con
el nombre de HALOFLEX AG 227 y 243 con el copolímero reti-
culable del cloruro de vinilo descrito en los ejemplos 1
a 4 anteriores así como con los diversos ingredientes re-
cogidos en la tabla 1 de los ejemplos 1 a 4.

Se determinan a continuación en las composi-
ciones reticuladas obtenidas las propiedades siguientes:

- Tensión y alargamiento de rotura según la
norma ASTM D 412
- Flexibilidad a baja temperatura según las
condiciones de ensayo del párrafo 3-3-4-5 de la norma UTE
NF C 32 200.
- Resistencia a los aceites según las condi-
ciones descritas en el artículo 26 de la norma UTE NF C
32 100; se mide el porcentaje de variación del alarga-
miento de rotura.

Los resultados de estos ensayos son recogidos
en la tabla 3 siguiente:

375723

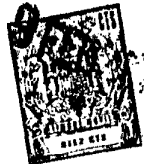


Tabla 3

	Ejemplos	7	8	
5	Compo- sición gr.	Copolímero reticulable del cloruro de vinilo	82	82
		Polietileno clorado que contiene 27% de cloro (HALOFLEX AG 227)	18	-
		Polietileno clorado que contiene 43% de cloro (HALOFLEX AG 243)	-	18
10	Propie- dades	Tensión de rotura, kg/cm ²	200	206
		Alargamiento de rotura, %	210	208
		Deformación remanente después de 10 minutos, %	-5	-1
15		Flexibilidad a baja temperatura, a C	-20	-20
		Variación de alargamiento de rotu- ra después de la prueba con los aceites, %	10	5-8

20 Se comprueban las buenas propiedades mecá-
cas de las composiciones y una mejora de la flexibilidad
a baja temperatura con relación al ejemplo comparativo R₁.

25 Por otra parte, la resistencia a los aceites
es igualmente mejorada. Estos resultados ponen en eviden-
cia también la importancia del contenido en cloro del po-
lietileno clorado y por consiguiente la necesidad de adop-
tar una formación apropiada a cada calidad que se desee
obtener.

30 Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Francia, el 4 de Febrero de 1.969, Nº 6902422, se acoge

375723



a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Procedimiento de fabricación de composiciones plásticas reticulables constituidas por un copolímero reticulable del cloruro de vinilo y por uno o más elastómeros, caracterizado porque se mezcla de 1 a 20% en peso del o de los elastómeros y 99 a 80% en peso del copolímero reticulable del cloruro de vinilo obtenido por polimerización de 3 a 50 partes en peso de una mezcla de una ciclolefina y de uno o varios monómeros escogidos de entre los nitrilos y los ésteres derivados de ácidos mono- o policarboxílicos no saturados, en presencia de 100 partes en peso de un copolímero del cloruro de vinilo con un monómero que contiene al menos 8 átomos de carbono elegido del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos, ésteres de ácidos mono- o policarboxílicos no saturados y éteres alcoholvinílicos.

20

25

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el o los elastómeros son escogidos

375723



del grupo que comprende polímeros o copolímeros cauchoi-
des de una diolefina y polímeros y copolímeros de etile-
no modificados o no con productos insaturados.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el elastómero es un copolímero buta-
dieno-acrilonitrilo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el elastómero es un polietileno clo-
rado.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el elastómero es un polietileno sul-
foclorado.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el copolímero reticulable es obteni-
do polimerizando los monómeros modificantes en presencia
del copolímero del cloruro de vinilo según un procedimien-
to en suspensión, en emulsión o en masa.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la diolefina utilizada para la fabri-
cación del copolímero reticulable es escogida de entre el
butadieno, el 2-clorobutadieno y el isopreno.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque los nitrilos de ácidos mono- ó poli
carboxílicos no saturados utilizados para la fabricación
del copolímero reticulable son escogidos del grupo que
comprende acrilonitrilo, fumaronitrilo y metacrilonitri-
lo.

30 9.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque los ésteres de ácidos mono- o poli
carboxílicos no saturados utilizados en combinación con



la diolefina durante la fabricación del copolímero retic-
 culable son escogidos de entre los ésteres alcoholados
 inferiores del ácido acrílico y del ácido metacrílico en
 los que el grupo alcoholado contiene de 1 a 4 átomos de car-
 5 bono.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1,
 caracterizado porque los ésteres vinílicos de ácidos mono
 carboxílicos que contienen al menos 6 átomos de carbono
 que se copolimeriza con el cloruro de vinilo durante la
 10 fabricación del copolímero reticulable del cloruro de vi-
 nilo son escogidos de entre el laurato de vinilo, el pal-
 mitato de vinilo y el estearato de vinilo.

11.- Procedimiento según la reivindicación
 1, caracterizado porque los ésteres de ácidos mono- o po-
 15 licarboxílicos no saturados que se copolimerizan con el
 cloruro de vinilo para la fabricación del copolímero re-
 ticulable son escogidos de entre los maleatos, fumaratos,
 acrilatos y metacrilatos de alcoholado superiores que con-
 tienen de 6 a 12 átomos de carbono en la cadena alcoholado.

20 12.- Procedimiento de fabricación de compo-
 siciones plásticas reticulables.

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

25 Esta Memoria consta de diecisiete hojas es-
 critas a máquina por una sola cara.

9 FEB. 1970

Madrid,
 P.A.

Alberro de Elizaburu
 Por Poder

375723

DMC
 5.2.70