

382111



382111

SECCION TECNICA
PATENCACION S. C.
CL. B-08
GRUPO F

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 naciona-
lidad norteamericana - con domicilio en 195 Broadway
NEW YORK (EE.UU.),

por :

"Perfeccionamientos en la estabilización de composicioe
nes de plástico en contacto con metales activos".

====:oOo:=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a



La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en la estabilización de composiciones aislantes compuestas principalmente de polietileno que entran en contacto con cobre y ciertos otros metales activos.

5 Durante cierto tiempo se ha reconocido que ciertos materiales poliméricos, tales como polipropileno y otras poliolefinas que contienen números relativamente grandes de átomos de carbono terciarios se deterioran rápidamente en presencia de cobre. El mecanismo responsable ha estado en estudio durante algunos años y comúnmente se entiende que implica la catálisis del mecanismo de degradación oxidativa usual. Para proteger contra esta catálisis se incluye convencionalmente en dicho material uno cualquiera de los denominados inhibidores de cobre
10 destinado a ser empleado cuando se prevé contacto de cobre. En consecuencia, el aislamiento principal de polipropileno destinado al empleo en alambre de cobre contiene generalmente una cantidad importante del citado aditivo. Observando este "envenenamiento" en el polipropileno, los primeros que trabajaron en este asunto efectuaron experimentos importantes destinados a medir la magnitud de dicho efecto en otros polímeros. Si bien se encontró que también fueron afectados de este modo otros ciertos materiales, se descubrió que resultó aparentemente inmune a esta fuente de ataque una clase de material, particularmente el polietileno.
15
20
25

Intentos continuos para detectar la descomposición catalítica en el polietileno mostraron una pequeña



degradación medible debido a dicha fuente. Datos de prueba acelerada sobre la base de incorporación de oxígeno y/o la alteración de características mecánicas o eléctricas mostraron pequeñas diferencias discernibles entre muestras de polietileno con y sin aditivos de inhibición de cobre. En consecuencia, las composiciones aislantes de polietileno que se emplean actualmente y de las que se puede disponer en el mercado no contienen inhibidores de cobre.

Desde un punto de vista teórico, la explicación de esta diferencia en el comportamiento entre el polietileno y el polipropileno se basa en la estabilidad relativa de los hidroperóxidos secundarios y terciarios. Se cree que la descomposición oxidativa del polietileno es debida en parte a los productos de descomposición del hidroperóxido secundario y aparentemente la descomposición no se cataliza tan fácilmente como la del hidroperóxido terciario.

Estudios continuos sobre el efecto del cobre y de otros metales sobre la descomposición oxidativa en el polietileno han confirmado los primeros hallazgos. La descomposición oxidativa del polietileno virgen dentro del error experimental prosigue esencialmente con la misma relación en o fuera de contacto con el cobre bajo una variedad de condiciones de prueba aceleradas. Sin embargo, se ha encontrado que la alteración del polietileno que contiene ciertos tipos de antioxidantes se acelera en presencia de cobre y de otros ciertos metales.



Se cree que el ataque se debe a la actividad disminuida del antioxidante.

5 En vista de lo expuesto, las composiciones de polietileno halladas con una estabilidad mejorada en presencia de cobre y otros metales citados incorporan, de acuerdo con la presente invención, uno cualquiera de una clase de inhibidores además de los antioxidantes comprendidos usualmente (para disminuir el efecto de dichos metales, descritos a veces como "metales desactivadores").

10 La información de prueba indica duraciones previstas mayores que las de las composiciones similares que no contienen dicho inhibidor. Mediante la inclusión de cantidades mayores de inhibidor se puede obtener otro aumento de la duración.

15 Se pueden describir antioxidantes e inhibidores apropiados sobre la base de la información experimental desarrollada hasta ahora. Los antioxidantes incluidos dependen de los grupos de hidroxilo funcionales y son generalmente del tipo fenólico. Los inhibidores que han

20 sido hallados como efectivos en las composiciones de plásticos que contienen dichos antioxidantes son derivados de la oxamida. Comprenden compuestos que contienen sustituyentes cíclicos (es decir, oxanilida, así como los naftilos análogos con o sin sustituyentes de los grupos cíclicos) también derivados de la oxamida alcohilada

25 sustituidos y no sustituidos en los que los sustituyentes de alquilo contienen 6 o más átomos de carbono y polímeros que contienen dos o más grupos de oxamida.



Desde el punto de vista polimérico, las composiciones del mayor valor inmediato que se benefician de la inclusión de inhibidores de acuerdo con la invención son generalmente homopolímeros de polietileno. Aunque el

5 concepto inventivo es aplicable igualmente a toda clase de los citados homopolímeros que comprenden tanto las formas denominadas de baja como de elevada densidad (de las que la última comprende materiales tipo Ziegler) la importancia comercial es muy amplia en el campo del aislamiento principal en el que las necesidades de flexibilidad dan generalmente por resultado el empleo de material dentro de los valores de densidad de 0,90 a 0,92.

10 Las composiciones de polietileno destinadas a tal uso pueden contener también otros constituyentes poliméricos tales como ácido acrílico, así como pigmentos, materias colorantes y aditamentos de elaboración. Con los fines de la presente invención, el término "polietileno" o "composición de polietileno" se destina a comprender cualquier material que contiene al menos 90 % en peso de polietileno (comprendiendo mezclas de polímeros de varias densidades) exclusivo de relleno. Esta clase comprende

20 productos de copolímeros que pueden ser considerados como producidos de ingredientes de partida, al menos el 90% de los cuales es etileno. Ejemplos de comónómeros son acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y

25 ésteres de ácidos acrílicos.

El empleo inmediato más importante de las composiciones de la invención es un aislamiento principal



sobre cobre u otros conductores. En ciertos usos, el polietileno toma contacto con cobre u otros metales catalizadores ya sea intencionadamente o sin intención. En consecuencia, el conductor de aluminio que no puede ser catalítico en sí mismo, puede contener hierro como impureza o ingrediente de aleación intencional. El hierro ha sido establecido como catalítico tanto como elemento como en aleación de aluminio. Además, el aislamiento secundario, tal como material de revestimiento, puede captar hierro u otro contaminante de aparatos de elaboración tales como laminadores. Las composiciones destinadas a dicho uso pueden contener adicionalmente negro de carbón u otros ingredientes de protección ligeros. Tales composiciones, que contienen inhibidor, son consideradas de acuerdo con la invención.

La figura 1 es un diagrama sobre coordenadas de incorporación de oxígeno en cm^3 por gramo y tiempo en horas que indica la relación de degradación oxidativa para cuatro muestras de antioxidante que contiene polietileno una que no contiene inhibidor y las otras con varias cantidades de inhibidor.

La figura 2 es una vista en sección transversal de una estructura de conductor que comprende una capa de aislamiento principal de una composición de acuerdo con la invención.

En la figura 1 las siguientes siglas significan:
 $10\text{cm}^3/\text{gr.}$ - Incorporación de oxígeno en cm^3 por gramo.
TH 140° - Tiempo en horas a 140°.



382111

Con fines comparativos, los datos que se señalan en la figura 1 se midieron sobre muestras de cobre y polímero preparadas de manera idéntica y de composición idéntica excepto para el contenido de inhibidor. Cuando se contenía inhibidor, la naturaleza de dicho aditivo fue asimismo constante. Se han obtenido datos similares para diferentes muestras que contienen hierro con resultados análogos.

Las formulaciones de prueba se prepararon con 0,1 %, 0,25 % y 0,5 % de oxanilida añadida al polietileno que contenía 0,1 % de tio-bis (butil cresol terciario) todo porcentajes en peso. Primero se moldearon láminas de tal composición hasta un espesor de 10 milésimas (25×10^{-3} cm) y una lámina de un tamiz laminar de cobre de malla (420 micras) del número 40 U.S. bañado con acetona fue luego moldeado entre dos de dichas láminas de polímero a 170°. El peso de muestra de las láminas fue de 0,15 grs. correspondiente a 0,1 gr. de polímero. El espesor de la lámina fue previsto próximo a un espesor típico de aislamiento comunmente utilizado en conductores de comunicación.

Muestras, en sendas vasijas de cristal de reducido espesor, fueron colocadas en un tubo de cristal unido a un manómetro de mercurio junto con aproximadamente dos gramos de absorbente. El recipiente de reacción, después de ser sucesivamente vaciado y llenado con oxígeno para asegurar un medio ambiente de oxígeno completo, fué nuevamente llenado de oxígeno y colocado en un horno cale-



factor con banda de aire circulante mantenido a 140 °C y de tal diseño para asegurar así una variación de no más de 1 °C en todo el volumen del horno. Luego se conectó el recipiente de reacción a una bureta de oxígeno con un tubo de corta longitud de cloruro de polivinilo. Después de alcanzar la temperatura de equilibrio a 140 °C, se ajustó el sistema a lectura cero en presión atmosférica. Se hicieron como era necesario lecturas de incorporación de oxígeno, cuyas lecturas se tomaron a intervalos de 4 a 12 horas.

Las unidades de ordenadas de la figura 1 son oxígeno absorbido en cm^3 por gramo de polietileno (aproximadamente 0,15 grs. por muestra) medido en el manómetro lleno de mercurio. Se ilustran cuatro curvas que se indican con los números 1 a 4. La curva 1 corresponde a la muestra que no contiene oxanilida. Las curvas 2 a 4 corresponden a muestras que contienen respectivamente 0,1 %, 0,25 % y 0,5 % de oxanilida.

Si bien los datos señalados se llevan a cabo con una incorporación de oxígeno de aproximadamente 50 cm^3 por gramo y aunque tales datos son de interés científico se considera de interés fundamental para muchas aplicaciones prácticas el nivel de 10 cm^3 por gramo. Este nivel da por resultado una alteración mecánica del plástico suficiente para indicar la terminación de la vida útil para muchos fines. En la figura 1 se aprecia que este nivel ocurre para tiempos de exposición de aproximadamente 3, 35, 68 y 95 horas que corresponden respectiva-

382111



mente a 0 %, 0,1 %, 0,25 % y 0,5 % de contenido de inhi-
bidor. Los periodos de inducción (el intervalo de tiem-
po necesario para que la reacción se haga catalítica)
fue aumentado desde aproximadamente dos horas para el
5 control (curva 1) hasta aproximadamente 36 horas para un
contenido de un 0,1 % de oxanilida (curva 2). Los pe-
riodos de inducción fueron de aproximadamente 66 horas
y 80 horas para las muestras de las curvas 3 y 4.

El procedimiento de prueba descrito ha sido em-
10 pleado en el estudio de la efectividad antioxidante duran-
te muchos años y se pueden hacer extrapolaciones conser-
vadoras para la vida de servicio útil bajo diversas con-
diciones.

Los datos de prueba de la figura 1 ilustran una
15 serie de pruebas en las que se basa el descubrimiento.
Se han obtenido resultados similares cuando el hierro o
material que contiene hierro se ha sustituido por cobre.
El mecanismo catalítico es marcado, pero algo menos drás-
tico para otros materiales. El polietileno en contacto
20 con tales materiales es beneficiosamente protegido me-
diante el uso de inhibidores de acuerdo con la invención.
Sin embargo, el cobre es de interés principal como el ma-
terial electroconductor más común que produce "envenena-
miento" y el aspecto preferido al que se dirige la inven-
25 ción es la catalisis producida por dicho elemento.

La figura 2 ilustra un alambre conductor -10-
que contiene cobre, hierro u otro material conocido para
catalizar la degradación oxidativa. El conductor -10-

382111



está encerrado en un revestimiento -11- de una composición de polietileno que contiene tanto antioxidante como inhibidor de acuerdo con la invención.

5 Las composiciones, de acuerdo con la presente invención, contienen, como se indica, al menos un 90 % en peso de polietileno exclusivo sin relleno. La efectividad de las composiciones de la invención es sustancialmente independiente de la densidad, grado de cristalinidad, grado de ramificación, longitud de polímero, etc.

10 Corrientemente puede disponerse de varios polietilenos. Contienen diversos aditivos, como estabilizadores, pigmentos, rellenos, aditamentos de elaboración, retardadores de llama y pueden contener también contaminantes como residuos catalizadores o productos de los mismos y

15 trazas de metales incorporadas durante la elaboración. Dado que todos los citados materiales están sometidos a degradación oxidativa por el mismo mecanismo y puesto que todos son estabilizados por la clase comprendida de antioxidantes que más tarde son sometidos a ataque por los

20 mismos elementos metálicos bajo las mismas condiciones, se consideran todas las composiciones para los fines de la invención.

Con las finalidades de la invención, existen dos ingredientes adicionales necesarios, antioxidante e inhibidor (es decir, inhibidores contra el cobre y otro metal de "envenenamiento"). Los resultados experimentales

25 desarrollados hasta la fecha se han dirigido sobre composiciones que contienen antioxidantes en las que el grupo



funcional es el grupo hidroxilo. Tales antioxidantes constituyen la clase de antioxidantes empleados comercialmente que no tñen. Como sea que las propiedades de no tñir son interesantes en el aislamiento principal
5 donde se requieren tanto la identificación de color como la integridad de color, dichos materiales son preferidos para los fines de la invención.

Aunque tanto los antioxidantes que no tñen (generalmente fenólicos), así como los que tñen (generalmente amino) actúan mecánicamente como donadores de hidrógeno inestable, que es como completador de cadena, y puesto que tales completadores de cadena son perjudicados por el cobre y otros componentes metálicos aquí descritos se incluye adecuadamente en la composición descrita cualquiera de toda la clase de antioxidantes convencionales.
10 No obstante, por las mismas razones indicadas, se prefieren el fenólico, o, más generalmente, los antioxidantes que contienen sustituyentes de hidroxilo. Tales antioxidantes, usualmente contenidos en cantidad de desde 0,01 a
15 0,5 % en peso, comprenden, aunque no están limitados a ello, los materiales que contienen sulfuro tales como tio-bis (butil cresol terciario) y también disulfuros en tanto que está comprendido el grupo funcional de hidroxilo. Materiales a título de ejemplo son

- 25 2,2'metilen-bis (3-metil-5-butyl fenol terciario)
 2,6-butyl diterciario-4-metil fenol tio-bis- β -naftol.

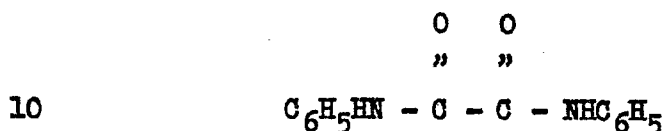
Los inhibidores (es decir, los inhibidores contra el ataque metálico) adecuadamente incorporados en las com-



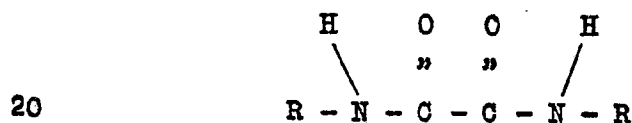
posiciones que se indican son derivados de la oxamida y todos ellos contienen la agrupación funcional :



El primer derivado cíclico, la oxanilida :



15 se ha encontrado que es razonablemente compatible con polietileno a temperaturas que comprenden las empleadas durante la elaboración y es preferido. Variantes comprenden derivados cíclicos de orden más elevado (por ejemplo, naftilo) y derivados cíclicos sustituidos, así como derivados alcoholados de la oxamida



25 en los que R es un grupo alquilo que contiene al menos 6 átomos de carbono y también o polímeros de orden más elevado que contiene el grupo oxamida. La longitud de la cadena de alquilo mínima resultante tiene una compatibilidad con el polímero comparable a la del sustituyente fenilo en la oxanilida. Se contienen inhibidores en cantidad de desde aproximadamente 0,05 % en peso hasta el límite de



compatibilidad que para algunos materiales puede ser hasta de un 5 % en peso.

Otros derivados de la oxamida que comprenden aquellos en los que se reemplaza el segundo hidrógeno del grupo amino, aquellos en los que los sustituyentes son asimétricos y aquellos en los que los sustituyentes de hidrocarburo, sean cíclicos o no cíclicos, son, a su vez, modificados por cloro, nitrógeno o hidroxilo, son también efectivos. Sin embargo, en general, los sustituyentes de hidrocarburo indicados conocidos no aumentan la efectividad del inhibidor en su función primaria y se destinan a servir objetivos auxiliares. Así, por ejemplo, se puede añadir cloro para impartir resistencia a la llama y se pueden incluir grupos de hidroxilo para introducir resonancia y, por tanto, servir como ligera protección o hasta servir una función antioxidantes auxiliar. Tal fin no es necesario a la composición de la invención y como quiera que dichos materiales no hidrocarburos solamente puede proporcionar gasto y complejidad, no se prefieren para las finalidades de la invención.

Una comprensión completa de la invención implica alguna consideración de los mecanismos responsables. La siguiente explicación está razonablemente de acuerdo con la información experimental disponible.

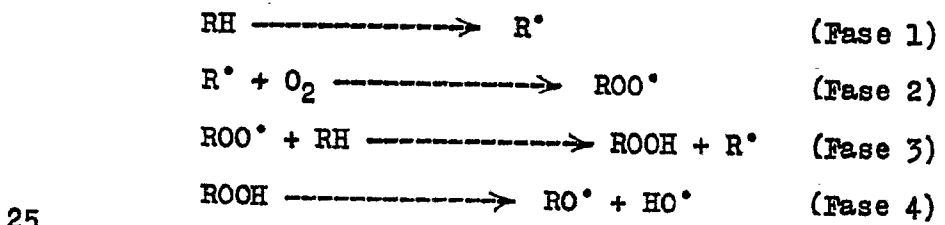
Se ha indicado que durante algunos años el polietileno se ha considerado inmune al ataque catalizado por cobre u otros materiales conocidos con este efecto en el polipropileno. Es bien sabido que el polipropileno es

382111



más propenso al ataque oxidativo debido a su inherente gran número de átomos de carbono terciarios (nominalmente uno de cada dos carbonos de la cadena). Es ciertamente verdad que la descomposición oxidativa inicial del polietileno en condiciones de trabajo usual se puede disponer también para ataque en tales lugares. Sin embargo, el número de dichos carbonos terciarios es muy pequeño en comparación con el polipropileno. En polietileno de baja densidad solamente son terciarios aproximadamente dos de cada cien carbonos de la cadena. En polietileno de densidad elevada sólo es terciario uno de varios centenares de carbonos de la cadena. Se puede demostrar que el grado de descomposición en etapas avanzadas sobrepasa mucho el atribuible al ataque de carbono terciario en polietileno. A ello sigue necesariamente que también tiene lugar ataque importante en los lugares de los carbonos secundarios menos vulnerables.

En principio, la descomposición oxidativa de un polímero de hidrocarburo se puede considerar de manera que implica cuatro fases separadas tal como se indica.

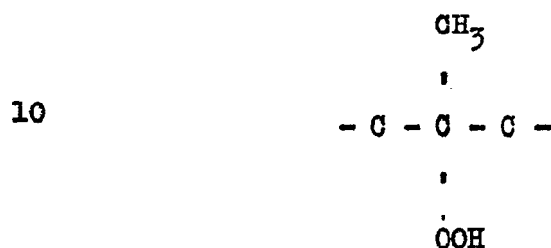


En la primera fase, denominada Fase 1, se produce un radical de polímero R^\bullet (donde R es el polímero). En la segunda fase, un radical de polímero R^\bullet se combina con oxígeno

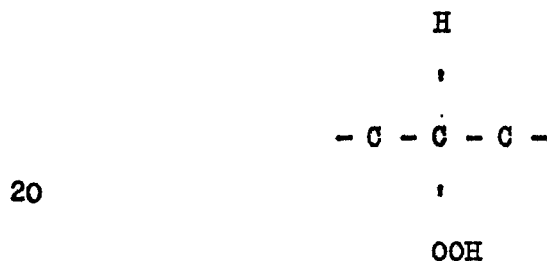


para producir un radical peroxi. En la tercera fase, el radical peroxi se combina con una molécula de polímero para producir un hidroperóxido más otro radical de polímero. En la fase autocatalítica final denominada Fase 4 el hidroperóxido se descompone para producir dos radicales reactivos.

El hidroperóxido es terciario :



15 (usualmente producido en polipropileno o en el lugar de un carbono terciario en cualquier otro polímero), o secundario :



(a consecuencia de la reacción en el lugar de un carbono secundario).

25 Se supone generalmente que la catálisis de cobre es más efectiva para acelerar la descomposición de hidroperóxido, esto es, en la Fase 4 citada y que dicha catálisis es de importancia solamente cuando el hidroperóxido es de la forma relativamente inestable o terciaria.

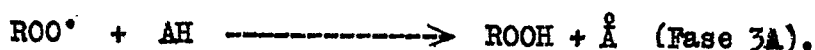
382111



El hecho de que el cobre u otro metal catalítico tiene un efecto pequeño o no discernible sobre la descomposición de polietileno virgen se puede explicar así.

5 La presente invención puede explicarse sobre la base de la química de antioxidantes aceptada. Un antioxidante de detención de cadena típico, tal como los que dependen del grupo de hidroxilo funcional actúa principalmente en la Fase 3 de las series de descomposición. Tal antioxidante se representa como AH y entra en la reacción como sigue :

10



El radical antioxidante resultante A[°] sustituye al radical de polímero R[°] y como quiera que A[°] no reacciona con otra molécula de polímero, el efecto es el paro de la reacción de la cadena. Dado que la reacción antioxidante no evita la formación de hidroperóxido, hay alguna descomposición, como se indica en la Fase 4 y la inmediata o ulterior reacción resultante produce también reacción con el antioxidante de acuerdo con la fase 3A.

15

20

Una explicación posible para el fenómeno observado que da lugar a la presente invención es la de la descomposición catalítica a pesar del pequeño número de hidroperóxidos terciarios producidos en el polietileno.

382111

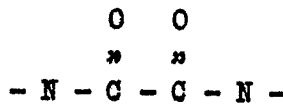


N O T A

=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención :

1. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos que comprenden al menos una porción metálica en contacto íntimo con una parte de plástico de una composición, al menos un 90 % en peso de la cual exenta de relleno es un producto de polimerización de etileno y que contiene adicionalmente un antioxidante de terminación o completación de cadena, caracterizados porque dicha porción metálica comprende al menos un elemento capaz de catalizar la degradación oxidativa de la citada composición, por ejemplo, un elemento capaz de catalizar la degradación oxidativa del polipropileno, dicha parte plástica también contiene un inhibidor para reducir el efecto de catalización del mencionado elemento, cuyo inhibidor contiene la agrupación funcional



2. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos según la reivindicación 1, caracterizados porque el citado antioxidante está contenido dentro de la gama de 0,01 % a 5,0 % en peso y dicho inhibidor está contenido en la cantidad de al menos un 0,05 % en peso, ambos basados en el peso total de dicha parte plástica.

382111

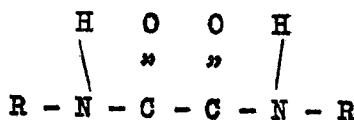


5 3. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque dicho inhibidor es un derivado cíclico de la oxanilida.

4. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos según la reivindicación 3, en el que dicho inhibidor es oxanilida.

10 5. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque dicho inhibidor es un derivado aloohilado de la oxamida de la fórmula

15



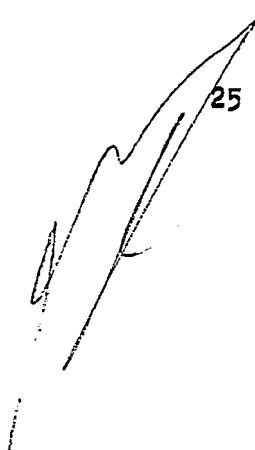
en la que R es un grupo alquilo que contiene al menos 6 átomos de carbono.

20

6. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizados porque dicho antioxidante contiene al menos un sustituyente hidroxilo.

25

7. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos, según la reivindicación 6, caracterizados porque dicho antioxidante es tio-bis (butil cresol terciario).



382111



8. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque dicho elemento es cobre.

5 9. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos según cualquiera de las precedentes reivindicaciones 1-8, caracterizados porque dicho elemento es hierro.

10 10. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos según la reivindicación 9, caracterizados porque la citada parte metálica es una aleación de aluminio y hierro.

15 11. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizados porque dicha parte metálica es un alambre y la citada parte plástica es una capa aislante eléctrica situada alrededor del mencionado alambre.

20 12. - Perfeccionamientos en la estabilización de composiciones de plásticos en contacto con metales activos.

Esta memoria consta de diecinueve hojas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 1 de julio de 1970.

P. A.



382111

382111

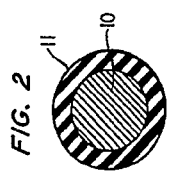
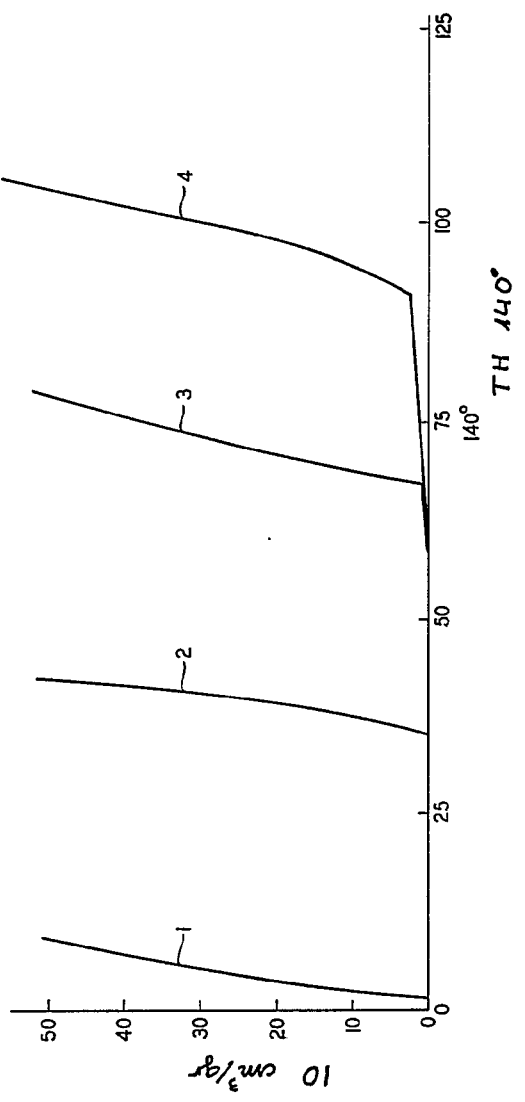
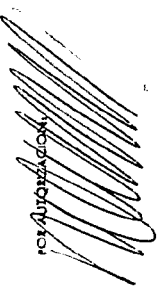


FIG. 1



101 AUTOMATIC


382111

FIG. 2

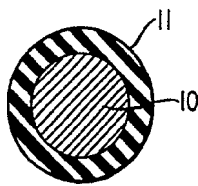
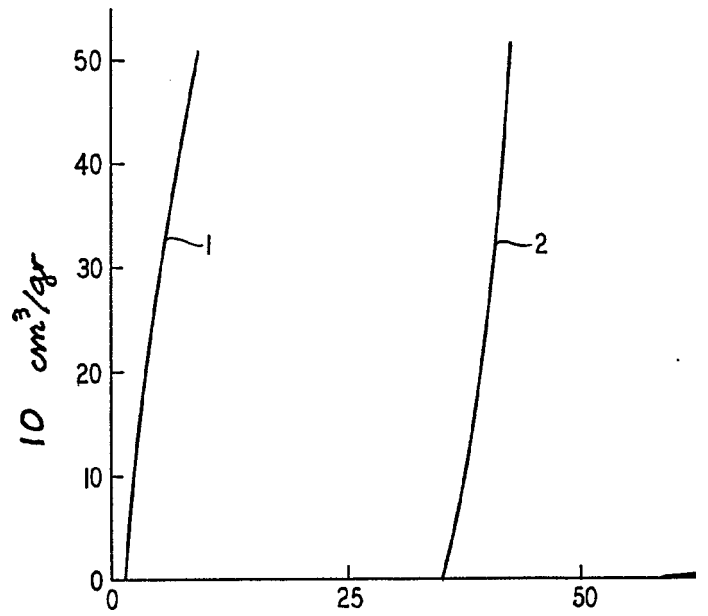


FIG. 1

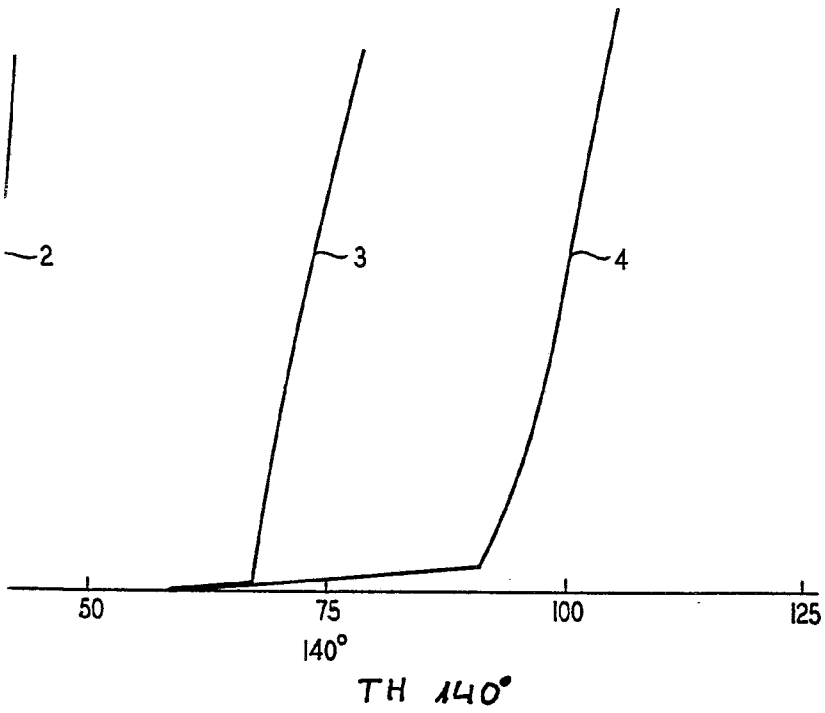


377

HOJA UNICA
HAWKINS, W.L. 26

382111

FIG. 1



FOR AUTHORIZATION