

SECCION TECNICA
COMERCIALIZACION
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

P-45.827

MdH/AC/SG  
H 6649 - Cas 281  
0/8551

333707

**Memoria descriptiva**



383707

**para solicitar** PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA **por 20 años**

**a nombre de** ETHYLENE PLASTIQUE

**entidad / de nacionalidad** sociedad anónima francesa

**con domicilio en** 50, rue La Boétie, París, Francia

**por:** "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIOLEFINAS  
RETICULADAS"

(Clase Internacional C08f)

28.10.70



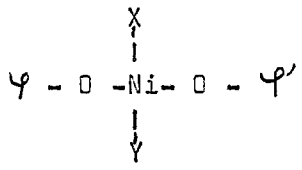
El presente invento concierne a nuevos antioxidantes utilizables para la protección de las poliolefinas reticuladas y reticulables.

Los antioxidantes clásicos de las poliolefinas actúan generalmente por una reacción de tipo de radicales, desactivando cualquier radical libre presente en su parte circundante inmediata. Además, existen procedimientos químicos de reticulación de poliolefinas, que consisten esencialmente en crear, en estas poliolefinas, radicales libres por descomposición térmica de ciertos productos, en particular de sustancias peroxídicas.

Las acciones del peróxido y del antioxante son por lo tanto contradictorias dado que el primero tiende a formar radicales libres mientras que el segundo tiende a destruirlos. Por lo tanto, son raros los antioxidantes que permiten la reacción de reticulación al mismo tiempo que protegen eficazmente al polímero del envejecimiento.

La firma solicitante ha encontrado una nueva clase de antioxidantes utilizables para la protección de poliolefinas reticulables y reticuladas, y que presentan en particular, con relación a los antioxidantes anteriormente conocidos y que pueden ser utilizados para proteger las poliolefinas reticulables y reticuladas, la ventaja de no colorear más que débilmente y de manera estable dichas poliolefinas.

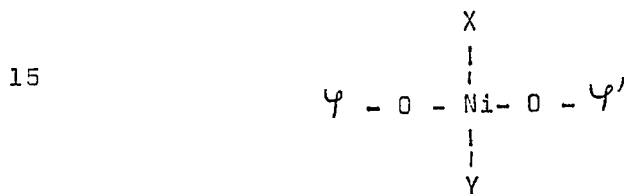
Estos antioxidantes son derivados complejos del níquel con la estructura:





en los cuales  $\Psi$  y  $\Psi'$  son radicales hidrocarbonados aromáticos, que pueden estar sustituidos y X e Y son átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno que pueden estar unidos, además, directa o indirectamente con los radicales  $\Psi$  y  $\Psi'$ ,  
5 y que pueden llevar eventualmente sustituyentes.

El presente invento concierne por lo tanto a un procedimiento de preparación de los productos nuevos que constituyen las composiciones poliolefínicas reticuladas antioxidadas, caracterizado porque se efectúa la reticulación, por medio de un procedimiento llamado de radicales,  
10 de una composición que contiene al menos un derivado poliolefínico y al menos un derivado completo de níquel de fórmula:



en la cual  $\Psi$  y  $\Psi'$  son radicales hidrocarbonados aromáticos que pueden estar sustituidos y X e Y son átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno que pueden estar unidos  
20 directa o indirectamente con los radicales  $\Psi$  y  $\Psi'$  y que pueden llevar sustituyentes.

Los derivados complejos de níquel utilizables según el invento son, preferentemente:

- 25 - El Cyasorb 1084 o 2,2'-tiobis-(4-ter-octilfenoxi)-n-butilamino-níquel;
- El Ferro AM 101 o tio-2,2'-bis-(3-octilfenolato de níquel);
- 30 - el Négopec A o quelato de níquel de (2-hidroxi-4-metil)-fenil-metil-cetoxima.

**383707**



Tales productos son preconizados como agentes de protección de polímeros y más particularmente de poliolefinas, contra las radiaciones luminosas y ultravioletas.

5 Las poliolefinas utilizables según el invento son polímeros o copolímeros de olefinas de naturaleza plástica o cauchoide. Se citarán por ejemplo los polietilenos de alta densidad y de baja densidad, el polipropileno isotáctico, el polibuteno, los copolímeros obtenidos a  
10 partir de dos monómeros alfa-olefínicos y los copolímeros obtenidos a partir de una alfa-olefina y de otro monómero tal como acetato de vinilo, anhídrido maleico, los monómeros acrílicos, etc. Las poliolefinas pueden ser de naturaleza plástica o cauchoide; así es como el invento es apli-  
15 cable por ejemplo a los copolímeros cauchoides de etileno y de propileno (copolímeros llamados de E.P.R.). Todas estas poliolefinas son reticulables por vías química o radioquímica; es sabido que esta reticulación se efectúa por un mecanismo del tipo de radicales.

20 Se ha encontrado según el presente invento que los derivados complejos de níquel precedentemente citados son convenientes para la protección de los polietilenos reticulados químicamente frente a la oxidación por el aire a temperatura elevada y que, por otra parte, no retar-  
25 dan ni se oponen a la reticulación por vía química (con peróxidos) y no confieren al polietileno reticulado más que una ligera coloración y además estable, no alterando por otra parte esta coloración de modo notable el efecto de los pigmentos blancos o coloreados que se pueden añadir  
30 a voluntad. Estos productos son igualmente eficaces para

383707



la protección, contra la oxidación, de los polietilenos reticulados cargados con negro de humo.

La influencia del antioxidante sobre la reacción de reticulación es apreciada por la resistencia a la rotura después de reticulación completa, resistencia a la rotura que es tanto más elevada cuanto más conveniente es el antioxidante para esta aplicación, es decir cuanto menos radicales libres peroxídicos consume.

El comportamiento del polietileno reticulado en condiciones de envejecimiento térmico acelerado (estufa a 150°C en aire) permitirá medir la eficacia del antioxidante en calidad de estabilizador; es la disminución del alargamiento en la rotura que permite apreciar el envejecimiento del polímero.

Los ejemplos no limitativos siguientes ilustran el invento:

EJEMPLOS 1 a 4:

Se han preparado composiciones reticulables A de polietilenos, y éstas contienen:

- 100 partes de polietileno de alta presión de densidad 0,923 y de índice de fusión 2.
- 75 partes de carbonato de calcio (blanco Omya BSH).
- 5 partes de un agente de reticulación que es el "perkadox 1440", producto comercial peroxídico que contiene 40% de bis-(ter-butilperoxi)-diisopropilbenceno;

A estas composiciones se añade:

- bien sea 1 parte de Agerite D (ejemplo comparativo)
- bien sea 1 parte de Cyasorb 1084 (ejemplo 1)
- 30 bien sea 2 partes de Cyasorb 1084 (ejemplo 2)

**383707**



bien sea 1 parte de Ferro AM 101 (ejemplo 3)

bien sea 1 parte de Négox A (ejemplo 4)

Después, placas con un espesor  $e = 1,6$  mm han sido moldeadas por compresión en una prensa de platinas. En el curso de estas operaciones, la temperatura era inferior a  $140^{\circ}\text{C}$ .

La reticulación de las placas de la mezcla obtenida se efectuaba por calentamiento bajo prensa de compresión durante 15 minutos a  $185^{\circ}\text{C}$ .

La velocidad de reticulación ha sido determinada a  $175^{\circ}\text{C}$ . Se han hecho variar entonces las duraciones del calentamiento entre 2 y 15 minutos.

Probetas cortadas de estas placas han sido sometidas a un envejecimiento en una estufa de aire caliente, mantenida a  $150^{\circ}\text{C}$ . Las probetas han sido a continuación ensayadas en el dinamómetro.

Los resultados obtenidos están consignados en la tabla 1.

#### 20 Ejemplo 5.

En la tabla 2 se han especificado los resultados obtenidos a partir de una mezcla B que contiene:

- 100 partes de polietileno de densidad 0,923 y de índice de fusión 3.

25 - 5 partes de un agente de reticulación que es el "Perkadox 1440".

- 50 partes de negro de humo de tipo térmico, y 1 parte de Cyasorb 1084.

La reticulación de las placas de la mezcla se ha efectuado por calentamiento bajo prensa de compresión a

30

**383707**



185°C durante 10 minutos.

T A B L A 2

5	Composición	Velocidad de reticulación (*)	Resistencia y alargamiento en la rotura (**) kg/cm2	Envejecimiento en estufa a 150°C (***)
10	Testigo B	2'45"	205	335
				1 día 75%
				10 días 10%
	B + 1 parte de Cyasorb 1084	3'	195	330
				15 días 90%

15 (\*) Tiempo al cabo del cual  $R = 0,8 R$  máximo, reticulación 175°C, siendo R máximo la más elevada resistencia obtenida a una temperatura dada cuando varía la duración del secado en estufa.

20 (\*\*\*) Antes del envejecimiento en estufa; reticulación a 185°C.

(\*\*) Alargamiento relativo referido al alargamiento inicial después de envejecimiento.

Ejemplo 6

25 Se ha realizado una composición C que contiene:  
- 100 partes de polietileno de densidad 0,924 y de índice de fusión 1.

30 - 2 partes de agente de reticulación "Perkadox 14", producto comercial peroxídico que contiene 90% de bis-(ter-butil-peroxi)-di-isopropilbenceno.



- 1 parte de Cyasorb 1084.

Las condiciones operatorias de preparación de las placas son idénticas a las descritas en los ejemplos 1 a 4; las placas tienen 2 mm de grueso la reticulación se efectúa a 195°C durante aproximadamente 7 minutos 30 segundos (a), 10 minutos (b) o 15 minutos (c).

Los resultados obtenidos están presentados en la tabla 3.

T A B L A 3

10

Ensayos Perma formula dos	nencia a 150°C	Resistencia a la rotura en kg/cm <sup>2</sup>			Alargamiento en %		
		a	b	c	a	b	c
Partida							
Composi ción C	5 días	258	269	260	591	577	542
	10 "	222	243	221	485	551	497
		219	228	233	491	497	517

15

20

Ejemplo 7

Se ha realizado una composición D que comprende:

- 100 partes de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo que tiene un índice de fusión de 2 y que contiene 10% en peso de acetato de vinilo.

25

- 50 partes de caolín calcinado

- 2 partes de óxido de titanio del tipo de rutilo

- 5 partes de un agente de reticulación que es el "Perkadox 1440" (idéntico al utilizado en los ejemplos 1 a 4) y respectivamente 1,5 y 2 partes de Cyasorb 1084.

30

La mezcla ha sido tratada tal como se indica en

**383707**



los ejemplos 1 a 4 y la reticulación se efectuado a 185°C durante 15 minutos.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.

5

T A B L A 4

Composición	<u>Partida</u>	<u>Alarga</u>	<u>Envejecimiento</u>	<u>Color</u>
	Resisten- cia a la rotura kg/cm <sup>2</sup>	miento	a 150°C en es- tufa	Inicial 5 días 10 días
D	200	300	2 días 10%	blanco- nieve
15 D + 1,5 par- tes de Cya- sorb 1084	195	215	5 días 90% 10 días 40%	blanco- inalte- nieve rado crudo
D + 2 partes de Cyasorb 1084	180	290	10 días 90% 15 días 60%	blanco- inalte- nieve rado claro

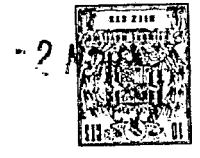
20 Ejemplo 8

Se ha realizado una composición E que comprende:

- 100 partes de copolímero de etileno-propileno que contiene 43% en peso de etileno y que tiene una viscosidad Mooney ML8 a 100°C de 4.
- 25 - 10 partes de polietileno de baja densidad
- 50 partes de caolín
- 75 partes de talco
- 5 partes de óxido de zinc
- 8 partes de óxido de plomo
- 30 - 2,7 partes de un agente de reticulación que es

**383707**

38373



el peróxido de dicumilo.

- y 1,5 partes de Cyasorb 1084.

La reticulación se ha efectuado durante 20 minutos a 160°C.

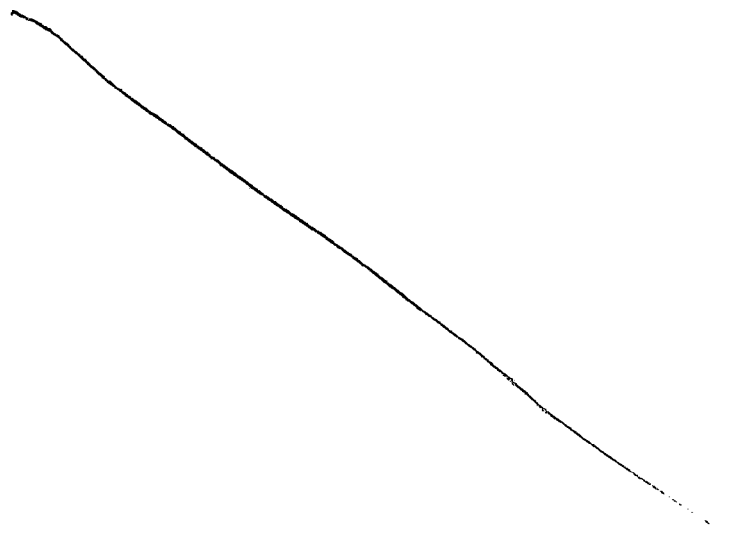
5 Los resultados obtenidos están consignados en la tabla 5.

T A B L A 5

10 Envejecimiento en estufa a 150°C; evolución de las propiedades de las muestras:

Muestra testi	<u>Partida</u>		<u>Después de 7 días</u>		<u>Después de 14 días</u>	
	RR(kg/cm <sup>2</sup> )	A%	RR(kg/cm <sup>2</sup> )	A%	RR(kg/cm <sup>2</sup> )	A%
go	69	780	15	10	-	-
15 Muestra que con tiene el Cyasorb	65	820	47	440	17	60

RR (kg/cm<sup>2</sup>) es la resistencia a la rotura.  
A% es el alargamiento.



**383707**



-11- Bin

T A B L A 1

Ejemplos no	Composición	Resistencia y alargamiento a la rotura (*) kg/cm <sup>2</sup>	Envejecimiento en estufa a 150°C	C o l o r a c i ó n				
				Partida	2 días	4 días	10 días	10 días
Comparación A (sin aditivo)		175	490	2 días 10%	Gris claro	gris amarillo	ocre pardo	rojo pardo muy oscuro
Comparación A + 1 parte de Agérite D (***)		160	450	5 días 90% 10 días 85%	Crudo	crudo	crudo	crudo
1	A + 1 parte de Cyasorb 1084	165	480	5 días 90% 10 días 15%	Gris claro	gris amarillo	inalterada	inalterada
2	A + 2 partes de Cyasorb 1084	160	460	5 días 90% 10 días 85%	gris amarillo	gris amarillo	inalterada	inalterada
3	A + 1 parte de Ferro AM 101	165	470	5 días 70%	gris amarillo	gris amarillo	inalterada	inalterada
4	A + 1 parte de Negopex A	165	510	5 días 90% 10 días 75%				

(\*) Antes de envejecimiento en estufa

(\*\*) Grado de alargamiento relativo después de envejecimiento, referido al grado de alargamiento inicial.

(\*\*\*) La "Agérite D" (resina de trimetil-dihidroxiquinolína) es un antioxidante utilizable para los productos según el invento; los resultados obtenidos con este antioxidante están dados a título comparativo.

T A B L A 1

Ejemplos nº	Composición	Resistencia y alargamiento a la rotura (*) kg/cm <sup>2</sup>	%	Envejecimiento en estufa a 150°C (**)	Partida
Comparación	A (sin aditivo)	175	490	2 días 10%	Gris Claro
Comparación	A + 1 parte de Agérite D (***)	160	450	5 días 90% 10 días 85%	Crudo
1	A + 1 parte de Cyasorb 1084	165	480	5 días 90% 10 días 15%	gris amarillado
2	A + 2 partes de Cyasorb 1084	160	460	5 días 90% 10 días 85%	gris amarillado
3	A + 1 parte de Ferro AM 101	165	470	5 días 70%	gris amarillado
4	A + 1 parte de Negopex A	165	510	5 días 90% 10 días 75%	

(\*) Antes de envejecimiento en estufa

(\*\*) Grado de alargamiento relativo después de envejecimiento, referido al grado de alargamiento inicial.

(\*\*\*) La "Agérite D" (resina de trimetil-dihidroxi-quinoléina) es un antioxidante utilizable para los productos según el invento; los resultados obtenidos con este antioxidante están dados a título comparativo.

29.10.70

**383707**

-11- Bii



nto. en 0ec	C o l o r a c i ó n			
	Partida	2 días	4 días	10 días
0%	Gris Claro	gris amarillo	ocre pardo	rojo pardo muy oscuro
0% 5%	Crudo		crudo oscuro	crudo pardo
0% 5%	gris amarillo claro	gris amarillo	inalterada	inalterada
0% 5%	gris amarillo		inalterada	inalterada
0%	gris amarillo		inalterada	inalterada
0% 5%				

xiqui-  
según  
e es-

383707

POOR  
QUALITY



-2

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 17 de Septiembre de 1969 bajo el N.º. 45.901, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

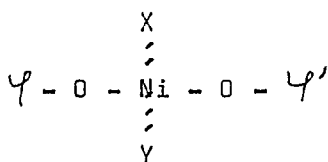
### REIVINDICACIONES

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:

10

1.- Un procedimiento para la preparación de poliolefinas reticuladas antioxidadas caracterizado porque se efectua la reticulación, por medio de un procedimiento llamado de radicales, de una composición que contiene al menos un derivado poliolefínico y al menos un derivado complejo de níquel de fórmula:

15



20

en la cual  $\Psi$  y  $\Psi'$  con radicales hidrocarbonados aromáticos que pueden estar sustituidos y X e Y son átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno que pueden estar unidos directamente o indirectamente con los radicales  $\Psi$  y  $\Psi'$ , que pueden comprender sustituyentes.

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

# 383707

25.10.70



2  
racterizado porque el derivado complejo de níquel se es-  
coge entre los siguientes compuestos: 2,2' - tiobis (4 -  
ter - octil fenoxi) -n-butilamino-níquel; tio-2,2'-bis  
(3-octilfenolato de níquel) y el quelato de níquel de la  
5 2-hidroxi-4-metil-fenilmetil-cetoxima.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque el derivado polioléfinico se escoge entre  
los polímeros de alfa-olefinas, los copolímeros plásticos  
o cauchoídes de alfa-olefinas, y los copolímeros que pro-  
10 vienen de la copolimerización de una alfa-olefina y de un  
monómero vinílico.

4.- Un procedimiento para la preparación de polio-  
lefinas reticuladas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
15 tecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a  
máquina por una sólo cara.

Madrid, - 2 NOV. 1970

P. A.

Alberto de Niculuro  
Por escrito

383707

29.10.70

BPD