

414355



414355

P.- 54.323

41D-1219 - Hull et al

F.C. 18-3-76

MEMORIA DESCRIPTIVA

Clase: CO8F/HOAB

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de GENERAL ELECTRIC COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 1 River Road, Schenectady, N.Y. Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA LA FORMULACION DE MATERIALES POLIMEROS TERMOPLASTICOS Y MATERIALES DE CARGA CON AL MENOS UN AGENTE DE TRATAMIENTO".  
(Clase Internacional CO8f)

12.6.73  
C.M.H.

414355



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 El tratamiento de compuestos polímeros con material de carga con agentes a base de silicona para superar ciertas deficiencias y/o producir mejoras se ha convertido en una práctica común en algunas técnicas. Por ejemplo, en el campo de materiales polímeros aislantes de la electricidad tales como polietileno o copolímeros de etileno y otros materiales polimerizables con material de carga, las siliconas se utilizan para superar o enmascarar características  
10 adversas de ciertos materiales de carga tales como arcilla, tal como se describe en la Patente de los E.E. U.U. No. 3.148.169, y/o para comunicar algunos atributos deseados tales como propiedades de resistencia a la humedad, ionización o descarga en corona, y propiedades similares.

15 Sin embargo, la introducción de siliconas en materiales polímeros con material de carga frecuentemente ha presentado en efecto adverso sobre la homogeneidad del compuesto, lo que a su vez influye típicamente de modo adverso sobre las propiedades eléctricas y físicas del compuesto así  
20 como sobre sus características para tratamiento tales como extrusión sobre un conductor metálico, o en otras técnicas de conformación donde la falta de uniformidad de la consistencia del compuesto puede obstruir el filtro del extrusor y/o perturbar la conformación de las superficies libres lisas o agrietadas.

12.6.73  
C.M.H.



414355

RESUMEN DE LA INVENCION

5           Esta invención comprende una secuencia escalonada para formular materiales polímeros con materiales de carga, tratados con organosilanos u organosiloxanos, la cual permite el completo aprovechamiento de las ventajas de cada tratamiento sin la disminución de la consistencia física del material formulado resultante. Este método de formulación incluye las operaciones de mezclar primero los ingredientes de material de carga con material polímero en una unidad mezcladora precedente, y después transferir la mezcla de material polímero y material de carga a una unidad mezcladora separada y subsiguiente, y en ella añadir y dispersar el agente de organosilano u organosiloxano.

10

OBJETOS DE LA INVENCION

15           El principal objeto de esta invención es crear un método para la formulación de materiales polímeros con material de carga que supere los efectos adversos sobre la consistencia física de materiales polímeros con material de carga tratados con organosilanos u organosiloxanos, y producir productos homogéneos que a su vez manifiesten propiedades eléctricas y físicas óptimas en todo su conjunto, y presenten buenas características de extrusión u otras características de conformación.

20

DESCRIPCION DE UNA REALIZACION PREFERIDA

25           Los ingredientes que incluyen materiales polímeros

414355

26



termoplásticos, distintos materiales de carga, y agentes de organosilano u organosilixano, son formulados para formar una mezcla uniforme sustancialmente continua de acuerdo con esta invención del modo siguiente. El material polímero se  
5 calienta al intervalo aproximado de su temperatura de reblan  
decimiento y se mezcla para fundir su masa facilitar su mez  
clado con el componente de material de carga añadido en una  
unidad de mezclado apropiada tal como un Banbury. Esta ope  
ración de mezclado precedente puede ser llevada a cabo de  
10 una manera común para la formulación de polímeros y mate  
riales de carga, y preferiblemente incluyendo también la in  
troducción y la dispersión de cualesquiera otros ingredien  
tes de la formulación de la composición tales como sustan  
cias aceleradoras, antioxidantes, agentes resistentes a la  
15 luz, pigmentos colorantes, plastificadores, etc., además de  
un agente de curado sensible al calor tal como un peróxido,  
y el organosilano u organosiloxano.

Después de terminarse las operaciones de mezclado  
precedentes, el material mezclado se transfiere a una segun  
20 da unidad de mezclado separada para la operación de mezcla  
do subsiguiente en la que el organosilano u organosiloxano  
es añadido y dispersado en los ingredientes previamente mez  
clados por medio de un mezclado adicional. Los agentes de  
curado sensibles al calor, por ejemplo, peróxidos, son pre  
25 feriblemente introducidos después de esto o en el último mo

12.6.73  
C.M.H. )

# 414355



mento para reducir al mínimo la posibilidad de que ocurra un curado previo o un chamuscado.

5 Una aplicación típica del método de formulación secuencial de esta invención, según se aplica a una composición con material de carga para aislamiento eléctrico tratada con un vinyl-silano, se describe en el siguiente ejemplo.

La formulación de la composición consta de:

	<u>Partes en peso</u>	<u>Por ciento en peso</u>
10	Gránulos de polietileno	100,00
	Arcilla calcinada (WHITETEX)	50,00
	Negro de humo (NEGRO THERMAX)	3,00
	Politrimetildihidroquinoleina antioxidante (FLECTOL H)	1,75
15	Tris-metoxietoxivinil-silano	1,50
	Agente de reticulación de peróxido de di- $\alpha$ -cumilo (Di-Cup T)	2,85
	<hr/>	<hr/>
	159,10	100,00

20 El polietileno, arcilla, negro de humo, y antioxidante se añaden inicialmente a una primera unidad mezcladora que comprende un mezclador Banbury, se aplica calor y se comienza el mezclado. El calentamiento y el mezclado de estos ingredientes para fundir el polietileno y mezclar los  
25 componentes se continúa hasta que la temperatura de la tanda

12.6.73  
C.M.H.

414355



llega a alrededor de 115,5°C. Esto requiere tipicamente alrededor de 10 minutos partiendo de una tanda de aproximadamente 227 kg a la temperatura ambiente. La tanda se transfiere a un molino de dos rodillos calientes, siendo las temperaturas de los rodillos de alrededor de 87,7 y 65,5°C, y se hace pasar a través de ellos dos veces para completar la operación de mezclado inicial.

Esta mezcla preliminar de la fase de mezclado precedente es posteriormente transferida a una segunda unidad mezcladora que comprende un mezclador Banbury separado para la fase de mezclado subsiguiente de la invención en la cual se introduce el tris-metoxietoxivinil-silano en la tanda mientras se calienta y mezcla para dispersar en ella el agente de tratamiento de silano. Finalmente, y cuando la temperatura no excede de 104,4°C, (cuando se emplea un peróxido de di-cumilo) se añade el agente de reticulación de peróxido y se dispersa mezclando durante alrededor de 2 minutos a 87,7° hasta 104,4°C. Esta tanda es transferida luego a un molino de dos rodillos calientes, siendo las temperaturas de los rodillos de alrededor de 87,7 a 65,5°C, y es sometida a dos pasadas para completar la última fase de mezclado del método. El material formulado en esta etapa del procedimiento de mezclado secuencial puede ser moldeado directamente a una configuración o diseño de producto, o ser utilizado de otra manera, o ser enfriado y almacenado por un pe-

12.6.73  
C.M.H.

414355



ríodo indefinido, ser transportado o algo similar. Típicamen  
te el material formulado es granulado para facilitar su ma-  
nipulación y utilización subsiguientes.

5 El producto formulado de este método y ejemplo se  
encontró que era muy uniforme en cuanto a consistencia físi  
ca y plástica, estaba libre de grumos, o de cualquier irre-  
gularidad que obstruya los aparatos o dificulte la transfor-  
mación fácil y la conformación plástica tal como extrusión,  
y también empeore las propiedades físicas y eléctricas.

10 El grado mejorado de dispersión y uniformidad de  
la consistencia física del producto formulado de este méto-  
do se demuestra por las resistencias a la tracción consisten  
temente muy altas y reproducidas con valores muy próximos  
obtenidas con dicho producto en relación con las resisten-  
15 cias a la tracción irregulares y ampliamente variables ob-  
tenidas con la misma composición formulada en la que el or-  
ganosilano u organosiloxano se introduce y mezcla junto con  
el polímero y el material de carga en la mezcla inicial de  
acuerdo con la práctica de la técnica anterior.

20 Por ejemplo, muestras seleccionadas al azar del  
anterior producto formulado por el método de esta invención  
preparado como en el ejemplo, cuando se curaron a presión  
durante 60 minutos a 149°C, mostraron las siguientes resis  
tencias a la tracción en kilogramos por milímetro cuadrado:  
25 1,738; 1,762; 1,802; y 1,782. Por lo tanto, todos los resul

414355



tados estaban dentro de un intervalo de 0,064 kg por mm<sup>2</sup> y todas las resistencias a la tracción eran muy altas.

La misma composición de la fórmula de composición antes indicada fue también muestreada al azar de una producción rutinaria en la que los ingredientes se prepararon mezclándolos de acuerdo con el procedimiento de la técnica anterior. Este consistía en la siguiente secuencia: Introducción de polietileno, del material de carga de arcilla, del negro de humo y del antioxidante inicialmente en un primer mezclador Banbury en el que estos ingredientes se calientan y mezclan hasta que la temperatura de la tanda llega a alrededor de 110°C, después de lo cual el agente de tratamiento de tris-metoxietoxivinil-silano se añade en varias porciones y se continúa el mezclado hasta que la temperatura de la tanda llega a alrededor de 115,5°C. Esta mezcla fue luego transferida a un molino de dos rodillos calientes, siendo las temperaturas de los rodillos de alrededor de 87,7 y 65,5°C, y fue hecha pasar por ellos dos veces. Esta mezcla se depositó a continuación en un segundo mezclador Banbury y fue mezclada adicionalmente a temperatura más baja de por debajo de 104,4°C mientras se añadía el agente de reticulación de peróxido, y luego fue mezclada durante alrededor de 2 minutos a temperaturas entre 87,7° y 104,4°C. Este material fue a su vez transferido a un molino de dos rodillos calientes, siendo las temperaturas de los rodillos de alrededor de 87,7

12.6.73  
C.M.H.

414355

26



5 y 65,5°C y fue hecho pasar por ellos dos veces. En otras pa  
labras, las condiciones de mezclado del procedimiento de la  
técnica anterior fueron esencialmente idénticas en todos los  
aspectos a las de este ejemplo del método de esta invención  
10 con la misma formulación de composición, excepto que el agen  
te de tratamiento de alcoxi-silano se añadió en la unidad  
de mezclado subsiguiente en lugar de en la unidad de mezcla  
do precedente, como se hacía antes. Cuando se curó y ensayó  
cumplieron con las mismas condiciones que en el ejemplo de  
esta invención, las muestras seleccionadas al azar de una  
15 producción rutinaria preparadas por el método anteriormen  
te descrito dieron las siguientes resistencias a la tracción  
en kilogramos por milímetro cuadrado: 1,701; 1,697; 1,490;  
1,666; 1,704 y 1,761. Estas resistencias muy inconsistentes  
para un material idéntico variaban ampliamente en un exten  
so intervalo de 0,271 kg por mm<sup>2</sup> de diseminación constitu  
yendo un intervalo de resistencias que va desde una muy me  
diocre de 1,490 a una muy satisfactoria de 1,761.

20 El método de esta invención es aplicable a una va  
riedad de composiciones de polímeros termoplásticos con mate  
rial de carga tratados con organosilano u organosiloxano, y  
en particular poliolefinas que comprenden polietileno, mez  
clas de polietileno y otros polímeros, y copolímeros de eti  
leno y otros materiales polimerizables tales como copolíme  
25 ros de etileno-propileno y copolímeros de etileno-acetato

414355



de vinilo.

Los materiales de carga, aunque usualmente son de composición mineral, incluyen materiales orgánicos tales como carbón. Los materiales de cargas usuales comprenden, pero no están limitados por ellos, sílice, silicato de aluminio o arcillas, silicato de calcio, silicato de magnesio, alúmina, y dióxido de titanio. Las proporciones del material de carga están comprendidas generalmente entre alrededor de 20 y 300 partes en peso basado en 100 partes en peso de polímero de la composición total, y para materiales de aislamiento eléctrico, preferiblemente alrededor de 40 a 150 partes en peso del material polímero.

Los agentes de tratamiento de silano comunes en el campo de esta invención comprenden organosilanos tales como alcohol inferior-alcoxi-silanos, alquenil-alcoxi-silanos, alquinil-alcoxi-silanos, alcohol-aril-alcoxi-silanos, alquenil-aril-alcoxi-silanos, y alquinil-aril-alcoxi-silanos, y combinaciones y mezclas de ellos. Los agentes de alcoxi-silano incluyen metil-trietoxi-silano, metil-tris-(2-metoxi-etoxi)silano, dimetildietoxi-silano, aliltrimetoxi-silano, y los vinil-silanos tales como vinil-tris-(2-metoxi-etoxi)-silano, vinil-trimetoxi-silano, y vinil-trietoxi-silano. También organosiloxanos tales como ciclotetrasiloxanos que comprenden octametilciclotetrasiloxano, tetrametiltetrametilciclotetrasiloxano, y tetrafenilciclosiloxano y hexame-

414355



5 tilciclotrisisiloxano. Los agentes de tratamiento de silano o siloxano comprenden usualmente de 1 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso del material de carga, y preferiblemente alrededor de 1 a 3 partes en peso por 108 partes de material de carga.

10 Las composiciones a base de poliolefina producidas por este método pueden ser curadas por reticulación de una manera convencional usando agentes de curado de peróxido tal como se describe en las Patentes de los E.E. U.U. 3.079.370 y 2.888.424, o 3.214.422 y RE 25.941.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 4 de Mayo de 1972, bajo el nº 250.374, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

20

25 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

  
12.6.73  
G.M.H.

414355<sup>5</sup>



5 1<sup>a</sup>.- Un método para la formulación de materia  
les polímeros termoplásticos y materiales de carga con  
al menos un agente de tratamiento seleccionado de los  
grupos que consisten en un alcohol-alcoxi-silano y un  
5 organosiloxano, que comprende la secuencia de operacio  
nes de: a) mezclar y calentar los ingredientes que com  
prenden el material polímero termoplástico y el mate  
rial de carga en una unidad mezcladora para mezclar sus  
tancialmente el material de carga con el material de  
10 polímero; y b) después de ello transferir dicha mezcla  
formulada que comprende material polímero y material  
de carga a una unidad mezcladora separada y luego aña  
dir por lo menos un agente de tratamiento seleccionado  
del grupo que consiste en un alcohol-alcoxi-silano y  
15 un organosiloxano, y mezclar de nuevo los ingredientes  
mezclados para dispersar dicho agente de tratamiento  
en la mezcla de ingredientes.

2<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>,  
en el que el material polímero es polietileno.

20 3<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>,  
en el que el material polímero es un copolímero de eti  
leno.

25 4<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>,  
en el que el material polímero es un copolímero de eti  
leno-acetato de vinilo.

11-3-76

kg

414355<sup>16</sup> MA



5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el agente de tratamiento es un vinil-alcoxi-silano.

5 6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el agente de tratamiento es un alcoxi-silano.

7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el agente de tratamiento es un ciclotetrasiloxano.

10 8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el agente de tratamiento es vinil-tris-(2-metoxietoxi)-silano.

9ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el material de carga es inorgánico.

15 10ª.- Un método según la reivindicación 9ª, en el que el material de carga comprende un material de carga de silicato.

20 11ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el material polimero comprende poliolefina de al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de polietileno, mezclas de polietileno y otros polímeros y copolímeros de etileno y otros materiales polimerizables, el material de carga es inorgánico y el agente de tratamiento es vinil-silano, y en el que se incluye la operación suplementaria de añadir un agente

25

RS

414355



1976

de curado de peróxido orgánico.

12ª.- Un método según la reivindicación 11ª, en el que el material de carga inorgánico comprende un material de carga de silicato.

5 13ª.- Un método para la formulación de materiales polímeros termoplásticos y materiales de carga con al menos un agente de tratamiento.

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

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

Madrid,

P.A.

16 MAR. 1976

15

Alberto de Elcano  
Por Poder

R9

11-3-76  
JAR.