

443269

18 DIC. 1975

P.- 61.897

MEMORIA DESCRIPTIVA

Clasificación: B 29 F

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de BICC LIMITED (antiguamente British Insulated Callender's Ltd) y ETABLISSEMENTS MAILLEFER S.A.

entidades británica y suiza, respectivamente.

establecidas en 21 Bloomsbury Street, Londres WC1B 3QN, Inglaterra, y CH-1024 Ecublens, Lausana, Suiza.

por: "UN METODO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO EXTRUIDO RETICULADO".

2.12.75

Esta invención se refiere a la fabrica-
ción de productos extruidos, especialmente pero no exclu-
sivamente cables eléctricos y tubos, que son de polímeros
de cadenas carbonadas reticulados mediante el uso de si-
lano insaturado hidrolizable. Tales productos se forman
5 haciendo reaccionar en primer lugar el polímero con el
silano insaturado hidrolizable en presencia de un gene-
rador de radicales libres, tal como un peróxido, y des-
pués de ello exponiendo el material injertado a los efec-
tos de la humedad y de un catalizador de condensación de
10 silanol. Reactivos adecuados se han descrito en la memo-
ria descriptiva de la Patente Británica Nº 1.286.460. Se
sabe ahora, sin embargo que el procedimiento es aplica-
ble a una diversidad de polímeros distintos del polieti-
leno y los polietilenos modificados a que se hace refe-
15 rencia en dicha memoria descriptiva; por ejemplo, pueden
tratarse polietilenos clorados y una amplia gama de copo-
limeros de olefinas, y en la práctica de la presente in-
vención las condiciones de reacción indicadas no preci-
san ser cumplidas estrictamente en todos los casos.
20

Hasta ahora, la fabricación de productos
extruidos por la técnica de reticulación del silano insa-
turado hidrolizable, ha sido un procedimiento en tres eta-
pas: en primer lugar, se prepara el polímero de injerto;
en segundo lugar, se conforma el mismo, y en tercer lu-

gar se cura el artículo conformado. Usualmente, el catalizador se incorpora en la segunda etapa, aunque se ha sugerido que podría introducirse el mismo antes o durante la reacción de formación del injerto.

5

De acuerdo con la invención, un método de fabricación de un producto extruido reticulado comprende: dosificar en una máquina de extrusión de tornillo un polímero capaz de ser reticulado por el uso de silano insaturado hidrolizable junto con ingredientes de mezcla que comprenden un silano insaturado hidrolizable, un generador de radicales libres y un catalizador de condensación de silano; mezclar los ingredientes de mezcla con el polímero en el tambor de dicho extrusor, y elevar la temperatura suficientemente para efectuar el injerto de grupos silano en el polímero, siendo la cantidad de generador de radicales libres lo bastante baja (con relación a los restantes materiales presentes y a otras condiciones de importancia) para limitar la reticulación directa de radicales libres a un nivel que no impida la extrusión del material; extruir la mezcla de reacción de dicho extrusor a través de una matriz de extrusión para formar un producto de forma alargada; y reticular el polímero injertado en el producto conformado por la acción de la humedad. No se requiere la exclusión escrupulosa de humedad de los materiales

10

15

20

25

alimentados al extrusor, pero, como en los procedimientos de extrusión convencionales, normalmente no deben estar presentes grandes cantidades de agua, y en casos particulares puede ser necesaria una operación de secado específica. Si se requiere, la reticulación puede efectuarse a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento del polímero injertado, a fin de evitar un riesgo de deformación.

Pueden añadirse otros ingredientes de mezcla, por ejemplo antioxidantes, cargas y pigmentos.

Para el tratamiento de los polímeros de olefinas, los ingredientes de mezcla preferidos son vinil-trimetoxi-silano, un peróxido que se descompone rápidamente a la temperatura de formación del injerto, y dilaurato de dibutilestano, pero en circunstancias adecuadas puede utilizarse cualquiera de los reactivos alternativos enumerados en dicha Memoria Descriptiva de la Patente Británica Nº 1.286.460. Peróxidos preferidos son peróxido de dicumilo y 1,3 bis(terc-butil-peroxi-isopropil)benceno (vendido bajo la marca comercial Perkadox 14).

Preferiblemente, el polímero y al menos alguno de los ingredientes de mezcla se dosifican en y se someten a un mezclado previo en la tolva del extrusor. Un aparato adecuado es comercialmente asequible,

por ejemplo de Colortronic Reinhard & Co. K - G de 6382 Friedrichsdorf/Taunus 2, Otto-Hahn-Strasse 18-20, República Federal Alemana, y comprende una tolva con un mezclador de tornillo accionado centralmente, y varios dispositivos de dosificación de control digital; para la dosificación de materiales sólidos, un rotor que tiene una serie de cámaras de dosificación llenadas desde arriba y que descargan hacia abajo en un punto separado está controlado de tal modo que gira, usualmente de manera discontinua, a la velocidad requerida, mientras que para líquidos se utiliza una bomba de dosificación de diafragma ajustable.

Si el número de ingredientes de mezcla requeridos lo hace necesario, o si se desea, los ingredientes de mezcla adecuados pueden pre-mezclarse con el polímero o unos con otros y dosificarse en forma de mezcla; por ejemplo, el peróxido puede incorporarse como una mezcla madre, o como un revestimiento sobre partículas de polímero o carga; el catalizador de condensación puede disolverse usualmente en un silano líquido y dosificarse como una solución; y algunas cargas que son difíciles de dispersar, en particular el negro de humo conductor, pueden predispersarse mejor en el polímero o en una parte de él. Con tal que pueda lograrse un mezclado satisfactorio, puede ser deseable añadir ciertos ingredientes, en

su mayor parte líquidos, al extremo superior de la tolva del extrusor, sino inyectarlos en la base de la tolva o directamente en la garganta del extrusor. Esto es aplicable en particular a los ingredientes que desprenden vapores desagradables y/o dan lugar a que el material se pegue al equipo de la tolva, en particular muchos de los silanos.

El extrusor propiamente dicho tiene un solo tambor con al menos un tornillo que se extiende desde un extremo al otro del mismo; usualmente se utilizará sólo un tornillo, pero puede comprender secciones con perfiles diferentes, que posiblemente incluyen secciones intermedias sin paletas helicoidales (como por ejemplo en los extrusores de dos etapas provistos de aberturas de ventilación), y no se excluye el uso de tornillos de engranaje en una parte o en la totalidad de la longitud. Por otra parte, el uso de dos o más tornillos en serie queda fuera del alcance de esta solicitud de patente incluso si los mismos operan en tambores conectados integralmente, excepto en el caso de que los tornillos operen en el mismo tambor y estén acoplados mecánicamente de modo directo entre sí, rígidamente o de otro modo; en relación con esto, se llama la atención hacia la Solicitud de Patente Británica asimismo pendiente Nº 39606/75, de la Sociedad Solicitante BICC Limited. El extrusor nece

sitará ordinariamente estar provisto de una zona de pre
mezclado, una zona de homogeneización y una zona de do-
sificación. Preferiblemente, la zona de homogeneización
es de la clase descrita y reivindicada en la Solicitud
de Maifeller S.A., Patente Británica Nº 964.428, en la
que el material a extruir se obliga a pasar a lo largo
de las paletas del tornillo del extrusor desde una ranu-
ra convergente a otra ranura, que no se comunica de otro
modo con la ranura convergente, siendo una ventaja de es
ta disposición el que se inhibe el arrastre de material
constituido por partículas insuficientemente ablandadas.
Cuando están presentes las tres zonas a que se ha hecho
referencia, la reacción de formación del injerto tendrá
lugar normalmente en la zona de dosificación.

Desde la zona de dosificación del extru-
sor, la mezcla homogeneizada e injertada pasa a la ma-
triz del extrusor, la cual estará normalmente montada
en un cabezal en el caso de la fabricación de cables.
El producto acabado puede reticularse por exposición al
agua o a una atmósfera húmeda a una temperatura apropia
da, como en la conocida técnica de formación de injertos
de silano en tres etapas.

El método de la invención evita la nece-
sidad de dos etapas de tratamiento a temperatura alta y
de almacenar compuestos intermedios sensibles a la hume-

dad tales como polímero injertado, al mismo tiempo que se conserva la ventaja de la técnica de producción de injertos de silano de que el producto extruido puede examinarse en lo que se refiere a exactitud dimensional en un período muy corto en comparación con los métodos de vulcanización y reticulación química que implican tratamiento a temperatura alta del producto extruido a presión para efectuar la reticulación. Además, se ha encontrado que puede alcanzarse una densidad de reticulación mayor que la que se observa normalmente en la técnica convencional en tres etapas con silano insaturado hidrolizable; esto puede estar asociado quizás con la eliminación del polímero no injertado utilizado convencionalmente para la mezcla madre del catalizador.

En los ejemplos que siguen, si se especifican propiedades físicas de materiales extruidos, éstas se basan en determinaciones realizadas en un ensayo real típico; los resultados obtenidos varían apreciablemente con el diseño detallado del tornillo de extrusión.

EJEMPLO 1

Polietileno con una densidad de 0,918 y un índice de fluidez en estado de fusión de 2, vendido por Imperial Chemical Industries Ltd. bajo la denomina-

ción comercial de Alkathene y la referencia N^o WJG47, se introdujo en el mezclador de tolva de una máquina de extrusión junto con las siguientes cantidades dosificadas de aditivos (expresadas en partes en peso por cada cien partes del polietileno):

5

Negro de humo MB 2,5

Peróxido de dicumilo 0,1

(añadido como Perkadox BC40, que está constituido en un 40% por peróxido activo, pero calculado sobre la base del contenido real de peróxido)

10

Vinil-trimetoxi-silano (VTMOS) 1,5

Trimetil-dihidroquinoleina polimerizada (vendida bajo la marca comercial Flectol H) 0,5

15

Dilaurato de dibutilestaño (DBDTL) 0,05

El tornillo del extrusor tenía una proporción longitud total: diámetro de aproximadamente 30:1 y tenía una zona de alimentación con una longitud de aproximadamente 8 diámetros en la que la sección transversal del conducto disminuye lentamente, seguida por una zona de homogeneización de la clase que constituye el objeto de la Patente Británica N^o 964.428, que ocupa aproximadamente seis diámetros en la que, después de una expansión

20

25

5 inicial, el material se ve forzado a pasar a lo largo de las paletas del tornillo desde un conducto ciego rápidamente convergente hasta un conducto muy lentamente convergente. Este va seguido por una zona ligeramente convergente de aproximadamente seis diámetros, y finalmente una zona de dosificación de sección transversal uniforme que ocupa los últimos diez diámetros de la longitud del tonillo.

10 El tambor del extrusor se mantuvo a una temperatura de 130°C hasta e incluyendo la zona de homogeneización y una parte de la sección ligeramente convergente que la sigue, y a 230°C en el resto de su longitud, con inclusión de un cabezal por el cual el material extruido se aplicó a un alambre. Con el fin de asegurar un estirado satisfactorio, se necesita un grado de vacío mayor en el punto del cabezal del que sería preciso para la extrusión del polietileno termoplástico ordinario.

20 El aislamiento producido tenía las propiedades típicas siguientes después de ser curado durante 16 horas en agua a 90°C.

25	Contenido de gel	77%
	Resistencia máxima a la tracción	13 MN/m ²
	Alargamiento a la rotura	270%

Endurecimiento en caliente

a 150°C y 0,2 MN/m²:

extensión 35%

endurecimiento -5%

5

EJEMPLO 2

Este fue similar al Ejemplo 1, excepto que el peróxido se añadió en un 98% de forma activa y su proporción se redujo a 0,08 partes por cada cien partes de polietileno. Las propiedades típicas del producto de aislamiento fueron:

Contenido de gel 71%

Resistencia máxima

a la tracción 12 MN/m²

Alargamiento a la rotura 350%

Endurecimiento en caliente

a 150°C y 0,2 MN/m²:

extensión 110%

endurecimiento +5%

15

20

EJEMPLOS 3 - 7

El Ejemplo 3 fue similar al Ejemplo 1 excepto que el peróxido y el negro de humo se prepararon

25

2.12.75

en forma de mezcla madre con una pequeña cantidad de polietileno adicional.

Los Ejemplos 4 - 7 fueron similares al Ejemplo 3, excepto que el DBTDL se reemplazó por el mismo peso de un catalizador alternativo como sigue: Ejemplo 4, dimaleato de dibutilestano; Ejemplo 5, Stanclere T86; Ejemplo 6, Stanclere T186; y Ejemplo 7, Advastab T36 (siendo las palabras Stanclere y Advastab marcas comerciales, y estando disponibles los materiales en el mercado libre).

Las propiedades típicas del aislamiento producido en estos ejemplos fueron como sigue:

Ejemplo	3	4	5	6	7		
Contenido de gel	73	70	70	68	69	%	
Resistencia máxima a la tracción	16	15	17	14	15	MN/m ²	
Alargamiento a la rotura	380	530	580	380	440	%	
Endurecimiento en caliente, a 150°C y 0,2 MN/m ²	{ Alargamiento Endurecimiento	60	70	95	70	85	%
		nulo	nulo	nulo	nulo	nulo	%

Las propiedades típicas del aislamiento
 producido fueron como sigue:

5

Ejemplo:	10	11	12		
Contenido de gel	81	79	78	%	
Resistencia máxima a la tracción	16	14	14	MN/m ²	
Alargamiento a la rotura	350	260	300	%	
Endurecimiento en caliente, a 150°C y 0,2 MN/m ²	{ alargamiento endurecimiento	55	25	35	%
		nulo	-5	-2,5	%

10

15

EJEMPLOS 13 - 14

20

Estos fueron similares al Ejemplo 12, excepto que (i) el contenido de peróxido se aumentó a 0,15 partes por cada cien partes de polietileno y 0,265 partes por cada cien partes de polietileno respectivamente; (ii) el producto extruido se obtuvo en forma de tubo, y (iii) se curó durante 6 horas en agua hirviente. Las propiedades típicas del material extruido producido en estos ejemplos fueron como sigue:

25

5

Ejemplo:	13	14	
Contenido de gel	83	85	%
Penetración Vicat a 140°C	0,54	0,33	mm
Resistencia máxima a la tracción	12,6	12,5	MN/m ²
Alargamiento a la rotura	280	245	%
Endurecimiento en caliente, a 138°C y 0,2 MN/m ²	Alargamiento	40	%
	Endurecimiento	nulo	%

10

15

Nota: El ensayo de Vicat al que se hace referencia en este ejemplo y en ejemplos subsiguientes, es diferente de la British Standard Recommendation. Se aplicó una carga de 100 g de peso por medio de un indentador circular plano con un área de 2 mm² y se midió la penetración después de 10 minutos a 140°C.

20

EJEMPLO 15

25

Este fue similar al Ejemplo 14, excepto que el polietileno fue el que se vende como Alkathene XNM-68, que tiene una densidad de 0,924 y un índice de

fluidez en estado de fusión de 8. Las propiedades típicas del material extruido fueron como sigue:

	Contenido de gel	79%
	Penetración Vicat a 140°C	0,56 mm
5	Carga de deformación remanente	11 MN/m ²
	Resistencia máxima a la tracción	14 MN/m ²
	Alargamiento a la rotura	265%
	Endurecimiento en caliente, a 138°C y 0,2 MN/m ² :	
10	Extensión	39%
	Endurecimiento	Nulo

EJEMPLO 16

15 Este fue similar al Ejemplo 15, excepto que el polietileno fue el vendido por Bakelite Xylonite Ltd como calidad PN-220. Este se suministra conteniendo negro de humo, siendo la densidad del material tal como se compra (la cual debe distinguirse de la del polímero base contenido en el mismo) 0,930, y su índice de fluidez en estado de fusión 0,12. Las propiedades típicas del material extruido fueron las siguientes:

	Contenido de gel	79%
	Penetración Vicat a 140°C	0,45 mm
25	Carga de deformación remanente	9,6 MN/m ²

	Resistencia máxima a la tracción	15 MN/m ²
	Alargamiento a la rotura	340%
5	Endurecimiento en caliente, a 138°C y 0,2 MN/m ² :	
	Extensión	41%
	Endurecimiento	2,5%

EJEMPLOS 17 - 18

10

El Ejemplo 17 fue similar al Ejemplo 16, excepto que el contenido del peróxido se redujo a 0,15 partes por cada 100 partes de polietileno. El Ejemplo 18 fue similar al Ejemplo 17, excepto que los contenidos de peróxido, silano y catalizador se redujeron todos ellos a su mitad. Las propiedades típicas del material extruido producido fueron como sigue:

15

20

25

2.12.75

Ejemplo	17	18	
Contenido de gel	74	62	%
5 Penetración de Vicat a 140°C	1,1	1,7	mm
Carga de deformación remanente	9	10	MN/m ²
Resistencia máxima a la tracción	16	18	MN/m ²
Alargamiento a la rotura	440	510	%
10 Endurecimiento en caliente, a 138°C y 0,2 MN/m ²			
{ alargamiento	63	70	%
{ endurecimiento	2 1/2	2 1/2	%

15

EJEMPLO 19

Este fue similar al Ejemplo 11, excepto que el peróxido de dicumilo se reemplazó por 0,25 partes por cada 100 partes de polietileno de 1,3 bis(terc-butil-peroxi-isopropil)benceno, añadido como Perkadox 14/96, que tiene una actividad de aproximadamente 96%, y que el aislamiento se curó durante 6 horas en agua a 100°C. Las propiedades típicas del material extruido fueron como sigue:

20

25

Resistencia a la tracción 13,6 MN/m²

2.12.75

Alargamiento a la rotura 215%

Contenido de gel 84%

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 6 de Diciembre de 1.974, bajo el Nº 52917/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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:

20

1ª.- Un método de fabricación de un producto extruido reticulado que comprende: dosificar en una máquina de extrusión de tornillo un polímero capaz de ser reticulado mediante el uso de silano insaturado hidrolizable junto con ingredientes de mezcla que com-

25

2.12.75

5 prenden un silano insaturado hidrolizable, un generador de radicales libres y un catalizador de condensación de silano; mezclar los ingredientes de mezcla con el polímero en el tambor de dicho extrusor y elevar luego la temperatura suficientemente para que tenga lugar el injerto de grupos silano al polímero, siendo la cantidad de generador de radicales libres lo bastante baja para limitar la reticulación directa de los radicales libres a un nivel que no impida la extrusión del material; extruir la mezcla de reacción procedente de dicho extrusor a través de una matriz de extrusión para formar un producto conformado alargado; y reticular el polímero injertado en el producto conformado por la acción de la humedad.

15 22.- Un método de fabricación de un producto extruido reticulado que comprende: dosificar en una máquina de extrusión de tornillo que tiene en su cesión una zona de premezclado, una zona de homogeneización de la clase en la que el material a extruir se ve forzado a pasar a lo largo de las paletas del tornillo del extrusor desde una estría convergente a otra estría que no se comunica de otro modo con la estría convergente, y una zona de dosificación, un polímero capaz de ser reticulado mediante el uso de un silano insaturado hidrolizable junto con ingredientes de mezcla que com-

5 prenden un silano insaturado hidrolizable, un generador de radicales libres y un catalizador de condensación de silanol; mezclar los ingredientes de mezcla con el polímero en el tambor de dicho extrusor en las zonas de mezclado y homogeneización, y elevar luego la temperatura lo suficiente para efectuar el injerto de grupos silano al polímero en la zona de dosificación, siendo la cantidad de generador de radical libre suficientemente baja para limitar la reticulación de los radicales libres a un nivel que no impida la extrusión del material; extruir la mezcla de reacción procedente de dicho extrusor a través de una matriz de extrusión para formar un producto conformado alargado; y reticular el polímero injertado en el producto conformado por la acción de la humedad.

10 15 3a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1a o la reivindicación 2a, en el que la reticulación se efectúa a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento del polímero injertado.

20 4a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero y al menos algunos de los ingredientes de mezcla se dosifican en y se mezclan previamente en la tolva del extrusor.

25 5a.- Un método de acuerdo con cualquiera

de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos uno de los ingredientes de mezcla se dosifica como una mezcla con el polímero o con otro ingrediente de mezcla.

5

6a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a en el que el generador de radicales libres es un peróxido que se dosifica como una mezcla madre con el polímero o como un revestimiento sobre partículas de polímero o carga.

10

7a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a y 6a en el que una carga se dosifica como una mezcla predispersada con el polímero o con parte de él.

15

8a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a y 6a a 7a en el que el catalizador de condensación se dosifica como una solución en un silano líquido.

20

9a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que al menos un ingrediente de mezcla líquido se inyecta en la base de la tolva del extrusor o se inyecta directamente en la garganta del extrusor.

25

10a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero es polietileno y los ingredientes de mezcla compre

den vinil-trimetoxi-silano, un peróxido, y dilaurato de dibutilestaño.

5

11A.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10ª en el que el peróxido es peróxido de dicumilo.

12A.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la máquina de extrusión tiene un tornillo simple.

10

13A.- UN METODO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO EXTRUIDO RETICULADO.

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

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

15

Madrid,

18 DIC. 1970

20

P.A.

Fernando de Elvira
Por Poder.

25

2.12.75

JMM/.