

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

6 MAR. 1978



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

ES

11

21

22

NUMERO

458.590

FECHA DE PRESENTACION

7-Mayo-1.977

AI

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
685.301	11-5-76	EE. UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H 0 2 G	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA RELLENAR UN CIERRE DE EMPALME DE CABLE DE COMUNICACIONES"		
71 SOLICITANTE (S)		
MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY (File 912.824)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
James David Groves		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.784)		

1

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere a un sistema de catalizador de organoestaño para favorecer la reacción de isocianatos orgánicos, es decir, compuestos que contienen NCO, con compuestos que tienen grupos que contienen hidrógeno reactivo, según se determina por el método de Zerewitinoff descrito en J.Am.Chem.Soc., Vol. 49, pág. 3181 (1927).

10

El sistema de catalizador de organoestaño tiene particular utilidad en la preparación de poliuretanos, una clase amplia de polímeros orgánicos formados por reacción de di- o poliisocianatos con un cierto número de compuestos difuncionales o polifuncionales que tienen grupos hidroxilo que contienen hidrógeno activo, p. ej. agua, polioles, poliéteres, poliésteres y similares.

15

20

Una clase eficaz de catalizadores para favorecer tales reacciones dentro de tiempos de reacción razonables ha sido los productos de reacción de ácidos carboxílicos y óxidos de dialcohol-estaño, tales como, por ejemplo, los carboxilatos de dialcohol-estaño expuestos en la patente de los EE.UU. nº 3.392.128, y el complejo de Harada expuesto en las patentes de los EE.UU. nº 3.661.887 y 3.676.402.

25

30

Se ha establecido ahora que la inclusión de un óxido de bis(tri-n-alcoholo) en los catalizadores antes mencionados proporciona un efecto sinérgico tal que se puede reducir la concentración de catalizador sin afectar a la velocidad de curado. Además, este sistema catalítico parece proporcionar poliuretanos que tienen estabilidad hidrolítica y térmica perfeccionadas respecto a los preparados utilizando solo el catalizador de ácido carboxílico/óxido de dialcohol estaño.

1 Además, cuando tal sistema de catalizador se uti-
liza con un isocianato alifático o cicloalifático y un ace-
te extensor de hidrocarburo alifático/nafténico, junto con
un polialcoholendiol, se forma un gel que tiene particular
5 utilidad en el área de los empalmes y terminales de cables
rellenos para cajas de conexiones, e incrustación o encapsu-
lación de componentes electrónicos. Una utilidad particu-
lar de la composición estriba en el relleno y protección,
en conjunción con un cierre adecuado, de empalmes de cables
10 de comunicación, sin rellenar o rellenos de petrolato-polie-
tileno, y susceptibles de nueva entrada o no susceptibles
de nueva entrada.

 En la actualidad, uno de los métodos más comunes
y actualmente aceptables para preparar empalmes de cables
15 de comunicación susceptibles de nueva entrada se basa en
poliuretanos en dos partes, reactivos, típicamente plasti-
ficados y de baja viscosidad, los cuales, después de ser
mezclados in situ se pueden verter o inyectar en el cierre
del empalme, tras lo cual curan a un gel semirrígido que po-
20 see una tensión interna relativamente baja. Sin embargo, es-
tos sistemas de poliuretano presentan típicamente propieda-
des eléctricas menores que las óptimas. Por ejemplo, se ha
determinado que las resistencias de aislamiento inicial de
la mayoría de tales sistemas están en una gama relativamen-
25 te baja, típicamente de 10^8 a 10^{10} ohmios. Las resistencias
de aislamiento deseables para tales materiales deben ser óp-
timamente del orden de 10^{12} a 10^{14} ohmios.

 Además, las piezas componentes dentro de un empal-
me para efectuar las conexiones del conductor se manufactu-
30 ran típicamente a partir de policarbonato moldeado. Aunque

1 los conectores moldeados de policarbonato proporcionan ca-
racterísticas eléctricas excelentes, una desventaja de
ellos es su susceptibilidad a agrietamiento bajo la influen-
cia de tensiones y/o esfuerzos de tracción en un ambiente,
5 ya sea natural o artificial el ambiente. Típicamente, las
piezas moldeadas de policarbonato contienen inherentemente
áreas de tensiones altas, de las que se sabe que absorben
agentes de fisuración mecanicoquímica más rápidamente que
otras piezas moldeadas más simples. La fisuración mecanico-
10 química en ellas tiene típicamente como resultado tanto un
hinchamiento del policarbonato como cristalización del po-
límero amorfo. Tal fisuración mecanicoquímica puede dis-
minuir las características eléctricas del conector de poli-
carbonato moldeado, hasta el punto de que sea ineficaz en
15 el empalme, reduciendo así drásticamente la vida en servi-
cio. Que se sepa, actualmente no se dispone de un material
encapsulador susceptible de nueva entrada, para empalmes
de cables de comunicaciones, que sea sustancialmente com-
pletamente inerte hacia los conectores de policarbonato
20 moldeado.

Se ha hallado ahora que todos los problemas an-
teriores se pueden superar por uso de un sistema en dos par-
tes, definido a continuación, capaz de proporcionar un po-
liuretano reticulado en forma de un gel blando, que es sus-
25 tancialmente compatible con los conectores de policarbonato.

RESUMEN DE LA INVENCION

Según la invención se proporciona un sistema de
catalizador de organoestaño para curar composiciones de ure-
tano, comprendiendo el sistema de catalizador una cantidad
30 catalítica de una mezcla de un óxido de bis(tri-n-alcohol-

1 -estaño y el producto de reacción de un ácido carboxílico con un óxido de dialcohol-estaño.

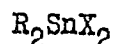
5 El sistema de catalizador actúa sinérgicamente permitiendo una reducción de la concentración de catalizador necesaria para efectuar el curado, en comparación con los catalizadores usuales, y también comunica al uretano curado una estabilidad hidrolítica y térmica mejoradas.

10 Además, se proporciona una composición de relleno dieléctrica reactiva, en dos partes, susceptible de vertido, que es capaz de proporcionar un gel de poliuretano dieléctrico tras reacción, comprendiendo una parte de la composición un compuesto de isocianato alifático o cicloalifático y un aceite de hidrocarburo alifático/nafténico que tiene menos de aproximadamente 35 por ciento en peso de grupos aromáticos en él, comprendiendo la otra parte un polialcadien-poliol, el sistema de catalizador antes mencionado, y el aceite de hidrocarburo alifático/nafténico antes mencionado, constituyendo el aceite aproximadamente 5 a 15 aproximadamente 75 por ciento en peso de la composición total. Las dos partes, tras mezcla de ellas, proporcionan un gel transparente tras curado, teniendo el gel excelentes propiedades físicas y eléctricas, y siendo sustancialmente inerte para los conectores de policarbonato moldeado.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25 Como se ha mencionado antes, una clase de catalizadores o agentes de curado para sistemas de isocianato se deriva de la reacción de un ácido carboxílico con un óxido de dialcohol-estaño, en proporciones molares variables. Cuando se hace reaccionar una mol de óxido de dialcohol-estaño con dos moles de un ácido carboxílico, en presen
30

1 cia de una pequeña cantidad de material alcalino, se forman dicarboxilatos de dialcohol-estaño. Estos compuestos se pueden representar razonablemente por la fórmula:



5 donde R representa un grupo alcohol que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y X representa un radical ácido carboxílico que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono.

10 Cuando se hace reaccionar una mol de óxido de dialcohol-estaño con una sola mol de un ácido carboxílico, de nuevo en presencia de una pequeña cantidad de material alcalino, se forma un compuesto de adición comúnmente denominado un complejo de Harada. Aunque la estructura precisa del complejo es desconocida, y actualmente no se dispone de fuente comercial conocida, la preparación del complejo puede
15 ser emprendida fácilmente por métodos detallados en las patentes de los EE.UU. n.º 3.661.887 y 3.676.402, antes mencionadas.

20 Entre los ejemplos de dicarboxilatos de dialcohol-estaño, de los que se dispone comercialmente, se incluyen el diacetato de dibutil-estaño, di(2-etilhexanoato) de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, dirricinoleato de dibutil-estaño, dimaleato de dibutil-estaño, (bis-isocetilmaleato) de dibutil-estaño, etc.

25 Muy sorprendentemente, se ha hallado que la adición de un óxido de bis(tri-n-alcohol-estaño) al catalizador de ácido carboxílico/óxido de dialcohol-estaño proporciona un tiempo de curado drásticamente reducido, o una reducción del catalizador de ácido carboxílico/óxido de dialcohol-estaño para alcanzar una velocidad de curado semejante. Un
30

1 ejemplo preferido de un óxido de estaño útil en la presente
invención es el óxido de bis(tri-n-butil-estaño), disponi-
ble comercialmente como Bio M & TBTO de la Metal and Ther-
mite Co.

5 El encapsulador útil en la presente invención se
puede describir, en su estado curado, como una composición
de poliuretano extendida con hidrocarburo, o plastificada.
El poliuretano útil en la presente está formado básicamente
10 por reacción de un polímero o copolímero de alcadieno, ter-
minado en hidroxilo, con isocianatos orgánicos específicos.
Isocianatos orgánicos que tienen utilidad en la presente
para la formación del gel dieléctrico de la invención inclu-
yen isocianatos alifáticos y cicloalifáticos que tienen al
menos dos grupos NCO por molécula. Son ejemplos de tales
15 isocianatos el diisocianato de ácido dímero, derivado de un
ácido C₃₆ divalente; isoforona-diisocianato; trimetilhexa-
metilen-diisocianato; 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato);
etc, así como mezclas de tales isocianatos.

20 Los poliuretanos extendidos con hidrocarburo basa-
dos en isocianatos aromáticos están expuestos y reivindica-
dos en las patentes de los EE.UU. nº 3.755.241 y 3.714.110.
Sin embargo, se ha establecido que los isocianatos aromáti-
cos tienen efecto adverso sobre los policarbonatos, es de-
cir, hay fisuración mecanicoquímica y/o agrietamiento de
25 los componentes de policarbonato moldeado cuando tales com-
ponentes entran en contacto con un sistema a base de aromá-
ticos. Además, la mayoría de los isocianatos aromáticos no
son compatibles con los aceites extensores alifático/nafté-
nicos más adelante definidos, útiles en la presente, ya que
30 tienden a proporcionar un poliuretano sensible a la humedad,

1 y a formar espuma durante el curado.

Los polialcadien-poliolés útiles en la presente
invención son polímeros líquidos o cuasi-líquidos, deriva-
dos, por ejemplo, de la polimerización de butadieno, isopre-
5 no o mezclas de ellos, o copolímeros derivados de la copoli-
merización al azar de monómeros vinílicos, p. ej. estireno
y metil estireno, con compuestos tales como butadieno. Los
polímeros y copolímeros preferidos tienen, por término me-
dio, más de 2,0 grupos hidroxilo terminales por molécula,
10 p. ej. al menos aproximadamente 2,1, y pueden tener tanto
como aproximadamente 2,6, o incluso 3,0, grupos hidroxilo
terminales por molécula.

Además, los derivados hidrogenados de los políme-
ros de polialcadieno, es decir, aquellos que tienen aproxi-
15 madamente 70 a aproximadamente 95 por ciento de hidrogena-
ción, que son sólidos cerosos, también son capaces de propor-
cionar geles dieléctricos útiles en la presente, poseyendo
tales materiales una estabilidad térmica e hidrolítica mejo-
radas.

20 Estos polialcadien-poliolés deben tener un peso
equivalente medio, es decir, peso molecular del polímero di-
vidido por el número de grupos hidroxilo del mismo, de al
menos aproximadamente 500. Para máxima compatibilidad y ópti-
mas propiedades físicas de la composición de poliuretano cu-
25 rada, se prefieren los poliolés que tienen un peso equivalen-
te medio de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000.

Se ha determinado que los poliéter poliolés reac-
tivos y/o derivados de ricinoleato, p. ej. aceite de ricino
y similares, no son por sí mismos suficientemente compatibles
30 a temperatura ambiente con los aceites extensores alifático/

1 nafténicos útiles en la presente y los polialcadien-poliol-
les, para proporcionar geles dieléctricos útiles, transpa-
rentes, que no fugan. Sin embargo, hasta aproximadamente
20% en peso del polialcadien-poliol se puede reemplazar por
5 poliéter-poliol y/o derivados de ricinoleato, tales como
aceite de ricino y similares, que tengan aproximadamente 2
a aproximadamente 4 grupos hidroxilo por molécula y un peso
equivalente de aproximadamente 300 a aproximadamente 1500,
por un mecanismo usual de reacción previa con un isocianato
10 alifático, para formar así un prepolímero terminado en iso-
cianato, que cuando se hace reaccionar subsiguientemente con
los polialcadien-poliol produce un gel dieléctrico que
tiene las propiedades necesarias.

Además del polialcadien-poliol y poliol reactivos
15 derivados de poliéter o aceite de ricino, también se
pueden emplear cantidades pequeñas, es decir, menos de apro-
ximadamente 20% en peso de porción de poliol, de compuestos
compatibles de menor peso molecular, reactivos, extensores
de cadena o reticuladores, que tienen típicamente pesos
20 moleculares de aproximadamente 300 o menos, y que contienen
en ellos aproximadamente 2 a aproximadamente 4 grupos hidro-
xilo. Se ha hallado que los materiales que contienen grupos
aromáticos en ellos, tales como la N,N-bis(2-hidroxipropil)-
anilina, son compatibles, y producen así geles dieléctricos
25 útiles cuando se usan en la presente. A la inversa, se ha
hallado que los compuestos tales como etilenglicol, 1,4-bu-
tanodiol, trimetilolpropano y pentaeritrita son inmiscibles,
y por tanto incompatibles, con el polímero dieléctrico y
los aceites alifático/nafténicos aquí utilizados.

30 El isocianato debe estar presente en cantidad es-

1 tequiométrica, es decir, en cantidad suficiente para proporcionar una proporción NCO/OH de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1.

5 Los aceites extensores de hidrocarburo útiles en la presente para extender o plastificar los poliuretanos de la invención incluyen aquellos que tienen alto contenido parafínico y/o nafténico, y relativamente pocos grupos aromáticos en ellos, es decir, menos de aproximadamente 35% en peso.

10 Se ha determinado que los aceites de hidrocarburo o de petróleo que tienen contenidos de aromáticos mayores que aproximadamente 35% en peso afectan adversamente a los conectores de policarbonato utilizados en empalmes de cables, causando en tales conectores los fenómenos, antes mencionados, de fisuración mecanicoquímica y/o agrietamiento. Por tanto, son inaceptables para uso en la invención.

15 Los aceites de hidrocarburo preferidos tienen un contenido de aromáticos menor que aproximadamente 30% en peso, y más preferiblemente menor que aproximadamente 15% en peso. Los aceites preferidos tienen también viscosidades bajas, es decir, entre aproximadamente 30 y aproximadamente 100 SSU a 99°C, debido a que los aceites de menor viscosidad proporcionarían mejor penetración de la composición susceptible de vertido, y minimizarían la tendencia a la formación de huecos. Además, los aceites preferidos tienen puntos de ebullición inicial mayores que aproximadamente 25 288°C, para aumentar la estabilidad térmica del gel. Los aceites de ebullición más baja tendrían una volatilidad correspondientemente mayor, lo que tendería a reducir la estabilidad térmica.

30

1

En la siguiente Tabla I se presentan ejemplos de aceites de hidrocarburo hallados adecuados para uso en la presente, junto con sus propiedades físicas.

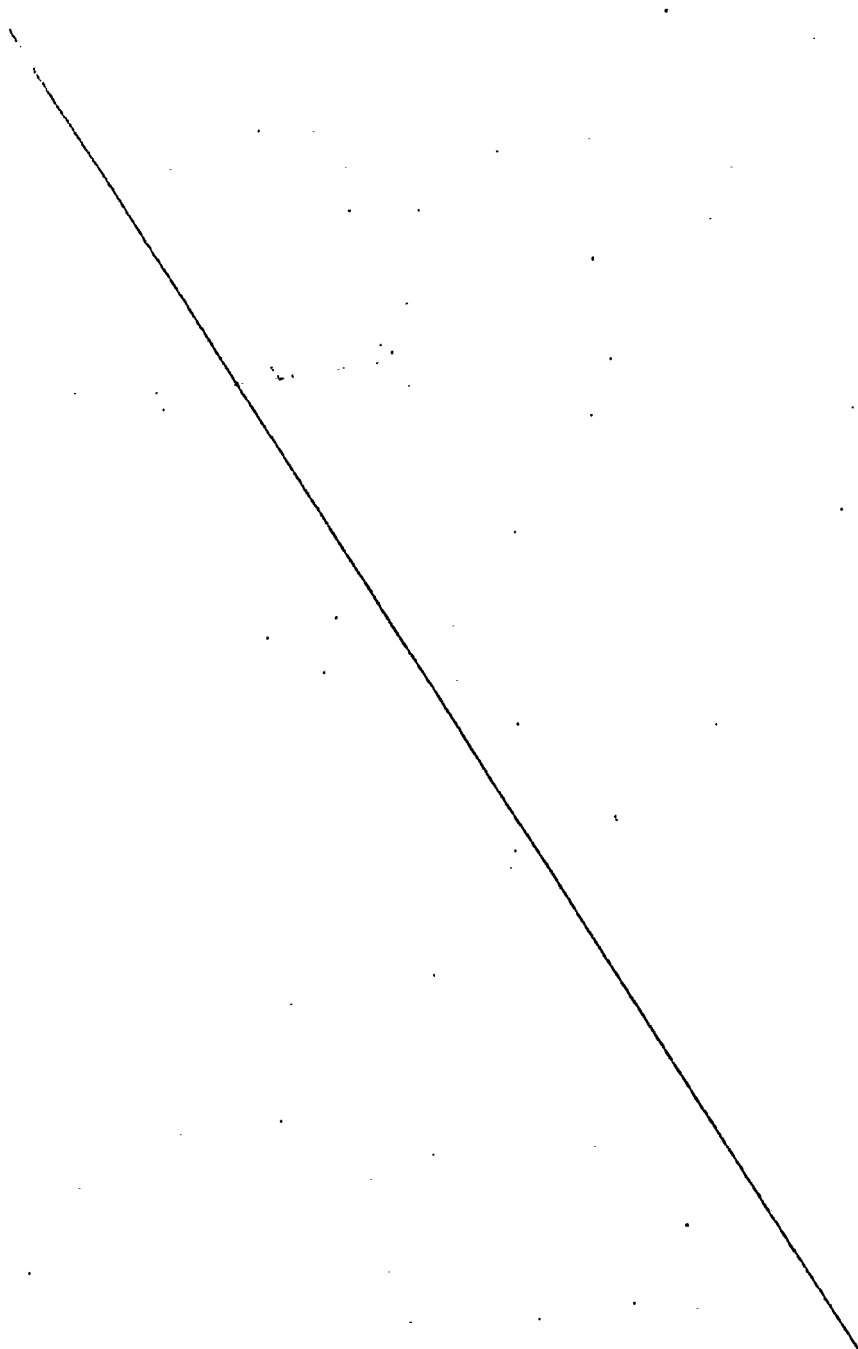


TABLA 1

PROPIEDADES DE ACEITES EXTENSORES

ACEITE	A	B	C	D	E	F	G	H	I
VISCOSIDAD: SSU/37,8°C SSU/99°C	429 53,1	255 49,5	103 39,5	212 44,9	58,6 34,4	508 64,3	110 40,3	495 57,0	1025 69,0
DENSIDAD RELATIVA/16°C	0,9015	0,8816	0,8644	0,9018	0,8718	0,8762	0,8591	0,8996	0,9129
PUNTO DE CONGELACION, °C	-29	7	-12	-32	-54	-18	-18	-18	-18
PUNTO DE EBULLICION INICIAL	377	382	339	332	288	-	-	-	-
ANALISIS MOLECULAR									
ARCILLA-GEL % PESO									
Asfaltenos	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Compuesto polar	0,2	0,2	0,2	1,6	0,4	0,5	0,3	0,6	1,0
Aromáticos	13,2	17,5	12,1	27,6	8,2	15,8	11,9	19,3	21,5
Saturados	86,6	82,3	87,7	70,8	91,4	83,7	87,8	80,1	77,5
ANALISIS DE ATOMOS DE CARBONO									
Aromáticos, CA	2	2	2	14	1	4	4	5	7
Nafténicos, CN	44	40	36	32	46	27	29	39	41
Parafínicos, CP	54	58	62	54	53	69	67	56	52

A hasta E son aceites de hidrocarburo Shellflex de Shell Oil Co.
 F y G son aceites de hidrocarburo Sunpar de Sun Oil Co.
 H e I son aceites de hidrocarburo Sunthene de Sun Oil Co.

1 La cantidad de aceite extensor contenida en la
composición debe ser tal que proporcione un nivel de sólidos en ella de aproximadamente 25% a 95%, prefiriéndose de aproximadamente 35 a aproximadamente 50% de sólidos. La disminución del nivel de sólidos, es decir, por debajo de aproximadamente 25%, tenderá a proporcionar un producto curado que fluirá, lo que desde luego es indeseable. El aumento de las concentraciones de sólidos tenderá a proporcionar un producto gelificado más resistente, ya que se reducirá el efecto de plastificación o extensión del aceite. Por tanto, si la susceptibilidad de nueva entrada es criterio importante, se debe evitar una alta carga de sólidos. Para sistemas no susceptibles de nueva entrada este efecto, desde luego, no constituye problema.

15 Una característica importante que ha de tener cualquier composición de relleno dieléctrica es la capacidad de curar a su estado tipo gel a temperaturas ambiente, dentro de un cierre de empalme, en un periodo de tiempo razonable, es decir, menos que aproximadamente 2 horas. (Por temperaturas ambiente se consideran aquí una gama amplia de aproximadamente -7 a 35°C). Típicamente, la elección de agente de curado dictará este tiempo de gelificación o curado.

25 Se ha establecido que el sistema de catalizador antes mencionado proporcionará tiempos de curado adecuados a temperaturas ambiente.

30 Los requisitos de concentración total de catalizador varían, desde luego, dependiendo del tiempo de curado deseado para el gel dieléctrico. Sin embargo, las concentraciones están generalmente comprendidas entre aproximadamente

1 0,1 y aproximadamente 5,0 por ciento en peso, basado en el poliol de la composición, prefiriéndose de 0,5 a 1,0 por ciento en peso. El aumento de la concentración de catalizador, desde luego, reduce los tiempos de gelificación.

5 Las razones del inesperado efecto sinérgico del óxido de bis(tri-n-alcohol-estaño) sobre la actividad catalítica de los dicarboxilatos de dialcohol-estaño, así como sobre las propiedades de hidrólisis y térmicas del gel resultante, no se entienden claramente.

10 Sin embargo, el mecanismo de un cierto número de catalizadores metálicos, por ejemplo acetilacetato férrico, dilaurato de dibutil-estaño y octoato de cobalto (II), en reacciones de isocianato-alcohol alifáticos, ha sido aclarado recientemente por A.E. Oberth y R.S. Bruenner, en
15 Ind. & Eng. Chem. Fund., 8(3) 383 (1969). Para explicar (1) la relación parabólica entre concentración de catalizador y constante de velocidad (es decir, se observó una disminución de la actividad del catalizador al aumentar la concentración), y (2) la respuesta hiperbólica de la constante de
20 velocidad a la adición de pequeñas cantidades de ácido acético (es decir, el ácido acético disminuyó la velocidad de reacción), se propuso que estaba ocurriendo una alcoholisis parcial del catalizador metálico, en este caso un dicarboxilato de dialcohol-estaño, formando ácido libre y una sal metálica sustituida con alcoxi.

25 La sal metálica sustituida con alcoxi reacciona luego con el isocianato, formando un complejo que experimenta una transposición que determina la velocidad, formando el uretano.

30 Se estableció que el óxido de bis(tri-n-alcohol-

1 -estaño) es por sí mismo un catalizador de la reacción de
la presente invención, aunque no preferido, ya que no es
tan activo como los dicarboxilatos de dialcohol-estaño.
Así, el efecto sinérgico del óxido de bis(tri-n-alcohol-
5 taño) se puede atribuir en parte a su aportación catalíti-
ca. Sin embargo, se cree que su contribución primaria está
en su papel como aceptor de ácido. Es bien sabido que los
óxidos de estaño sustituidos con alcohol reaccionan fácil-
mente con ácidos carboxílicos, formando los correspondien-
10 tes carboxilatos de alcohol-estaño.

Además, es sabido que los dicarboxilatos de dial-
cohol-estaño contienen cantidades de traza de ácido carbo-
xílico sin reaccionar. Se cree que el óxido de bis(tri-n-
-alcohol-estaño) reacciona inicialmente con el exceso de
15 ácido presente en el catalizador de dicarboxilato de dial-
cohol-estaño, inhibiendo normalmente esos ácidos la velo-
cidad de reacción.

Durante la reacción, el óxido de bis(tri-n-alco-
hil-estaño) posee también la capacidad de reaccionar con
20 cualquier ácido formado, según la secuencia de reacción
propuesta antes mencionada, de manera que la velocidad glo-
bal de reacción aumenta. Así, se observa que la concentra-
ción del dicarboxilato de dialcohol-estaño se puede dismi-
nuir en presencia de óxido de bis(tri-n-alcohol-estaño), pa-
25 ra efectuar una velocidad de curado semejante.

La estabilidad hidrolítica y térmica también es-
tán aparentemente reforzadas por la capacidad del óxido de
bis(tri-n-alcohol-estaño) para reaccionar con restos ácidos
presentes. Por ejemplo, en presencia de agua, el dicarboxi-
30 lato de dialcohol-estaño se hidroliza formando óxidos de

1 alcohol-estaño y ácidos carboxílicos. Estos ácidos aceleran
la velocidad de degradación hidrolítica de los poliuretanos.
En presencia de los óxidos de bis(tri-n-alcohol-estaño) es-
tos ácidos se eliminan eficazmente, mejorando así la estabi-
5 lidad hidrolítica del poliuretano. Se cree que la estabili-
dad térmica mejorada también se puede atribuir en parte a
la eliminación de impurezas ácidas por el óxido de bis(tri-
-n-alcohol-estaño). La degradación oxidante del poliuretano
está típicamente inhibida por la adición de antioxidantes
10 al mismo.

Típicamente, la composición se dispone como sis-
tema líquido en 2 partes, susceptible de vertido, donde el
isocianato o prepolímero rematado en isocianato está disuel-
to en una porción del aceite alifático/nafténico, formando
15 una parte de la mezcla de reacción, y el catalizador y la
porción de poliol están disueltos en el resto del aceite
alifático/nafténico, formando así la segunda parte del sis-
tema. En el momento del uso en el campo, las dos partes se
pueden mezclar homogéneamente y verter simplemente en el
20 cierre del empalme.

El gel dieléctrico, según se ha descrito en lo
que antecede, supera las desventajas conocidas de los sis-
temas de la técnica anterior antes mencionados, al no requere-
r calor, y por tanto no crear riesgos de quemaduras o po-
25 sible daño al aislamiento del cable, por no requerir herra-
mientas especiales ni cordón de rasgado encapsulado para
nueva entrada al empalme, y el gel no es peligroso para la
salud. Además, la composición posee una pegajosidad limpia,
es decir, el gel es ligeramente pegajoso, pero no se trans-
fiere a las manos u otros artículos que entren en contacto
30

1 con él, flexibilidad, excelente adhesión al haz de conectores y cierre del empalme en amplio intervalo de temperatura, teniendo así como resultado un tiempo extendido de vida en operación del empalme, y una limpia y fácil susceptibilidad de nueva entrada. La composición se puede verter a 5 temperaturas que se aproximan a -29°C , y también posee una viscosidad relativamente independiente de la temperatura, tiempo de gelificación y densidad, minimizando así el tiempo necesario para la preparación del empalme y vuelta del 10 cable empalmado al servicio, especialmente a temperaturas ambiente más bajas. La composición posee además propiedades eléctricas superiores en amplias gamas de temperatura y humedad, y no afecta apreciablemente a las propiedades físicas o vida en servicio de los materiales metálicos o no metálicos con los que la composición entra en contacto. Por 15 ejemplo, la composición no es corrosiva para los conductores de cobre o aluminio.

La invención se describirá ahora más específicamente por uso de los siguientes ejemplos no limitativos, donde 20 de todas las partes son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

Se preparó una composición encapsuladora reactiva, en dos partes, mezclando primero en un recipiente adecuado 25 15,49 partes de DDI-1410, marca registrada de un diisocianato ácido dímero disponible comercialmente de General Mills Co., 2,46 partes de Irganox 1076, marca registrada del bis(3,5-t-butyl-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo antioxidante disponible comercialmente de Ciba-Geigy Chemical Co., y 82,05 partes de Shellflex 371, marca registrada 30

1 de un aceite alifático/nafténico disponible comercialmente de Shell Oil Company. La viscosidad de esta porción a 25°C era 205 centipoises.

5 La segunda parte de la composición reaccionante se preparó mezclando 64,51 partes de Poly BD R-45HT, marca registrada de un polibutadieno terminado en hidroxilo, que tenía un peso equivalente de aproximadamente 1358 y una media de 2,0 a 2,5 grupos hidroxilo por molécula, y disponible comercialmente de Arco Chemical Co., 0,96 partes de Irganox 1076, 33,83 partes de Shellflex 371, y 0,7 partes de catalizador T-8 de M & T, marca registrada de di(2-etilhexanoato) de dibutil-estaño, disponible comercialmente de Metal and Thermite Company. La viscosidad de esta porción a 25°C era 2280 centipoises.

15 Se utilizan antioxidantes usuales, tal como el Irganox 1076, para proteger a la composición de la degradación térmica y oxidante. Si se desean composiciones coloreadas, se pueden añadir tintes o pigmentos usuales a una o ambas partes.

20 Las dos partes se mezclaron en base 1:1 en peso, y la viscosidad de la mezcla a 25°C, antes de curar, era 1100 centipoises. Esta composición se etiquetó como Composición A.

25 Se preparó una segunda composición exactamente como la Composición A, con la excepción de que las 0,7 partes de catalizador T-8 se reemplazaron por 1,0 parte de Bio M & T TBTO, marca registrada de óxido de bis(tri-n-butil-estaño) disponible de Metal & Thermite Co. Esta composición se etiquetó como composición B.

30 Se preparó una tercera composición exactamente co-

1 mo la Composición A, con la excepción de que la concentración de catalizador T-8 se redujo de 0,7 partes a 0,1 partes, y se añadieron 0,2 partes de TBTO, siendo etiquetada la composición como Composición C.

5 Para determinar el tiempo de gelificación de las mezclas se utilizó un medidor de gel Sunshine, que está comercialmente disponible de Sunshine Scientific Instruments. Este medidor consiste esencialmente en un motor de accionamiento y un vástago rotatorio, con un muelle de torsión acoplado el motor de accionamiento al vástago, siendo suspendido luego el vástago en la muestra de composición. La muestra se mantiene típicamente a cualquier temperatura deseada utilizando un baño de temperatura constante que rodea a la cuba de muestra. En el punto de gelificación de la composición, el muy pronunciado aumento de viscosidad de la muestra detiene al vástago en rotación, cerrando así un circuito eléctrico que actúa sobre el sistema de tiempos y alarma del medidor de gel. Utilizando una masa de 100

10

15

20

25

30

gramos en el medidor, se determinó que el tiempo de gelificación de la Composición A era 81 minutos a una temperatura de muestra de -7°C , y a 25°C el tiempo de gelificación era 18 minutos. Se determinó que el máximo efecto exotérmico de la reacción era 33°C . Análogamente, se determinó que los tiempos de gelificación de las Composiciones B y C eran 19,0 y 18,3 minutos, respectivamente, a 25°C , siendo los máximos efectos exotérmicos para ambos 33°C . La composición C, con la combinación de T-8 y TBTO, tuvo por tanto un tiempo de curado semejante con el uso de T-8 solo.

En sus estados curados, los geles de poliuretano tenían color amarillo claro, eran transparentes, se les po-

1 día dar forma, eran blandos y poseían pegajosidad limpia,
es decir, el material gelificado se sentía pegajoso al tac-
to, pero no se transfería a los dedos.

5 La resistencia dieléctrica del gel, determinada
por la especificación ASTM D149, fué 1500 voltios por 25,4
micras. La constante dieléctrica y el factor de disipación,
determinados por ASTM D150, fueron 2,6 y 0,0001 respectiva-
mente. La resistencia de aislamiento, es decir, la resis-
tencia a conducir corriente eléctrica, determinada por la
10 especificación de Western Electric AT-8612, fué 10^{14} ohmios.
Una muestra de la composición curada se acondicionó, según
AT-8612, en atmósfera a 46°C con humedad relativa del 96%,
durante 28 días, tras lo cual la resistencia de aislamiento
siguió siendo 10^{14} ohmios.

15 Tras equilibrar a temperatura ambiente durante
cuatro días, se ensayaron las características de envejeci-
miento térmico de las tres composiciones, medidas respecto
a la pérdida de peso y cambio de dureza en dos muestras,
de 25,4 x 50,8 x 19,1 mm, de cada composición. La dureza
20 de cada muestra se determinó con un penetrómetro de grasa
(cono de 1/4) según ASTM D-1403, y se halló que por tér-
mino medio era 18, 23 y 18, respectivamente, para los tres
geles A, B y C. Luego se pesaron todas las muestras y se
pusieron en un horno con circulación de aire, a 95°C, du-
25 rante 30 días. Se dejaron equilibrar las muestras a tempe-
ratura ambiente (25°C) durante seis horas, se pesaron, y
se midió su dureza final. El tanto por ciento de pérdida
de peso para los geles A, B y C fué por término medio 9,2,
8,6 y 8,5, respectivamente. Las lecturas medias finales
30 del penetrómetro fueron 28, 30 y 16. Por estos resultados

1. fué evidente que la estabilidad térmica de la composición C, utilizando tanto T-8 como TBTO, era superior a la de las composiciones A o B, utilizando T-8 y TBTO solos.

5 La estabilidad hidrolítica de los geles A, B y C se determinó midiendo la pérdida de peso y el cambio de dureza de manera exactamente como antes, excepto en que las muestras se pusieron en agua a 95°C durante 30 días. Las lecturas iniciales del penetrómetro, de nuevo, eran por término medio 18, 23 y 18, respectivamente, para los geles A, 10 B y C. Se dejaron equilibrar las muestras a temperatura ambiente durante seis horas, se pesaron, y se midió su dureza final. El tanto por ciento de cambio de peso del gel A y gel C fué -0,20 y -0,18, respectivamente. El cambio de peso del gel B no se pudo determinar, debido a degradación hidrolítica. Las lecturas medias finales del penetrómetro fueron 15 68, N.D. (>110) y 30, respectivamente, para los geles A, B y C. Por estos resultados fué evidente que la estabilidad hidrolítica de la composición C, utilizando tanto T-8 como TBTO, era vastamente superior a la de las composiciones A o B, utilizando T-8 y TBTO solos. 20

La resistencia de los materiales a los hongos, cuando se ensayó según ASTM G-21-70, no produjo crecimiento.

Para determinar la corrosividad de las composiciones para el cobre, según la antes mencionada especificación de Western Electric AT-8612, se limpió la pauta de cobre de una pauta de ensayo de circuito impreso, una pauta de 25 44,5 mm por 60,2 mm, por inmersión de la misma en una mezcla de 1 parte en peso de pómez calidad FFF y 10 partes en peso de agua, seguido por cepillado con un cepillo manual de cerdas de nylon. La pauta de ensayo se aclaró con agua 30

1 y alcohol isopropílico, y se sopló a sequedad con aire comprimido exento de aceite. La composición A mixta del Ejemplo 1, antes de curar, se aplicó como revestimiento sobre la pauta, con aproximadamente 12,7 mm de anchura, y se dejó curar durante 48 horas. La pauta de ensayo así revestida se suspendió luego en una atmósfera con humedad relativa del 95%, a 35°C, y se aplicó una tensión de corriente continua de 45 voltios a la pauta de ensayo, durante un periodo de 30 días. Al final del periodo de ensayo la pauta se inspeccionó visualmente para buscar evidencia de corrosión o descoloración del cobre bajo la tira revestida con la composición dieléctrica. Se determinó que no había evidencia de acción corrosiva sobre el cobre revestido con la composición.

5
10
15 Luego se ensayó la composición C en relación a su compatibilidad con polietileno de alta densidad, comúnmente utilizado como aislamiento de conductores en cables de comunicaciones rellenos de petrolato-polietileno, y también en algunos tipos de cables de comunicaciones con núcleo al aire, y polietileno de baja densidad, comúnmente utilizado en encamisados de cables de comunicaciones. En relación al polietileno de alta densidad, 6 segmentos, cada uno de 152 mm de longitud, de cada uno de los 10 conductores aislados de colores comunes, fueron encapsulados en el gel C, seguido por acondicionamiento durante 30 días a 80°C. Después del periodo de acondicionamiento, cada segmento de conductor aislado se puso en posición horizontal sobre una superficie plana, y se rebanó la capa superior de aislamiento empujando hacia adelante una hoja de afeitar limpia nueva, en movimiento continuo ininterrumpido, sobre el conductor de

20
25
30

1 cobre. Si el corte de la hoja no se podía hacer en un movi-
 miento ininterrumpido, la muestra se despreciaba, ya que
 evidentemente la superficie tenía entonces una muesca en
 ella, y por tanto no se presentaba una superficie continua.
 5 Como testigo, se siguió el mismo método para 6 segmentos
 de cada uno de los 10 conductores aislados coloreados, de
 152 mm de longitud, que no habían sido acondicionados en el
 gel dieléctrico.

La resistencia a la tracción y los tantos por
 10 ciento de alargamiento se determinaron en todas las muestras
 según ASTM D 412. Con todos los resultados se calcularon
 los valores medios, y se ilustran a continuación.

TABLA II

EFEECTO DEL GEL DIELECTRICO SOBRE EL POLIETILENO
 DE ALTA DENSIDAD (80°C, durante 30 días)

	Resistencia a la trac- ción (kilo- gramos por centímetro cuadrado)	% de cambio	Tanto por ciento de alargamien- to	% de cambio
15 Testigo	263		920	
20 Envejecido en gel	240	-9	827	-10

Para determinaciones de compatibilidad con polie-
 tileno de baja densidad se cortaron 8 probetas de tracción
 del encamisado exterior de un cable manufacturado por la
 25 General Cable Company, encapsulado en gel C y acondicionado
 durante 30 días a 70°C. Las probetas se ensayaron según
 ASTM D412, y se calcularon los valores medios de los resul-
 tados, como se indica en la Tabla III. De nuevo, como testi-
 go, se ensayaron 8 muestras que no estaban acondicionadas
 30 con el gel dieléctrico.

1

TABLA III

EFFECTO DEL GEL DIELECTRICO SOBRE EL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (70°C durante 30 días)

5

	Resistencia a la trac- ción T_B (kilogramos por centíme- tro cuadra- do)	% de cambio	Tanto por ciento de alargamien- to E_B	% de cambio
Testigo	124		1034	
Envejecido en gel	121	-3	1079	+4

10

Por los ensayos anteriores se llegó a la conclusión de que el gel C dieléctrico del Ejemplo 1 no afectaba adversamente al polietileno de alta ni de baja densidad.

15

Como se ha mencionado antes, la combinación de ciertos ambientes y tensiones o esfuerzos de tracción puede causar fisuración mecanicoquímica o agrietamiento de los conectores de policarbonato moldeado, típicamente usados para empalmar conductores de comunicaciones. Se define una fisuración mecanicoquímica como un fallo localizado, tras lo cual un agrietamiento bajo tensiones es un área de deformación localizada.

20

25

Se considera que compatibilidad de una composición con el policarbonato significa que la composición no causará disminución de las propiedades del material de policarbonato. No se dispone actualmente de método de ensayo normalizado ASTM para medir el efecto de diversos ambientes sobre diversos niveles de tensión de tracción en policarbonato. Sin embargo, hay amplio acuerdo entre los fabricantes de policarbonato respecto a que, para que sea considerado compatible, no se puede observar fisura ni agrietamiento cuando una probeta de ensayo de policarbonato se so-

30

1 mete a tensión de 141 kg por centímetro cuadrado y se expo-
ne a un ambiente durante al menos 5 días a por lo menos
23°C y 5 días a 49°C, y cuando se somete a tensión de 120
5 kg por centímetro cuadrado durante 3 días a 70°C y 3 días
a 85°C.

Para preparar probetas de ensayo de policarbonato,
un policarbonato transparente seco que tenía un índice
de fluidez de 6 a 12 gramos por diez minutos fué moldeado
por inyección a barras de 127 mm por 12,7 mm por 3,2 mm de
10 espesor. Las barras se cortaron por la mitad, para propor-
cionar probetas de ensayo de 63,5 mm por 12,7 mm por 3,2
mm, y luego se calentaron en un horno a 120°C durante 24
horas, para ablandar la probeta, tras lo cual se dejaron
enfriar hasta temperatura ambiente.

15 Luego se pusieron las muestras de policarbonato
en un dispositivo de 3 puntos para doblar, en el que las
probetas estaban soportadas por los extremos, proporcionan-
do así una luz de 50,8 mm entre ellos, y después se some-
tieron a tensión hasta 211 kilogramos por centímetro cua-
20 drado de tensión en la fibra exterior, determinados midien-
do cuidadosamente la deflexión en el centro de la muestra
con un micrómetro de cuadrante. La relación entre la defle-
xión y la tensión en la fibra exterior se puede expresar
convenientemente por la fórmula siguiente:

25

$$f = \frac{6DEd}{L^2}$$

30

donde f es la tensión de la fibra en kilogramos por centí-
metro cuadrado, D es la deflexión en centímetros, E es el
módulo de elasticidad en flexión, kilogramos por centíme-

1 tro cuadrado, d es el espesor de la probeta en centímetros,
y L es la longitud de la luz en centímetros.

5 Luego se encapsularon seis probetas sometidas a
tensión, en gel C dieléctrico, y se dejaron curar a tempera-
tura ambiente durante 48 horas. Las probetas encapsuladas
se pusieron luego en un horno con circulación de aire, a
95°C, durante un periodo de 30 días, seguido por enfriamien-
to hasta temperatura ambiente. Las probetas de ensayo se
retiraron luego del gel dieléctrico, se limpiaron con hep-
10 tano, y se examinaron bajo 30 aumentos y luz blanca. No ha-
bía evidencia de agrietamiento ni fisuración mecanicoquímica
sobre la superficie, ni dentro de las probetas de ensayo
transparentes.

15 Para determinar los méritos de la composición C
bajo condiciones de campo, los componentes se mezclaron y
vertieron en cuerpos de cierre de empalmes, para servir como
relleno de aislamiento susceptible de nueva entrada. Los
empalmes pasaron con éxito todos los ensayos ambientales y
eléctricos requeridos para la especificación REA PE-70, del
20 4 de marzo de 1971, titulada "Encapsulations, Splice Closures
and Pressure Blocks" (Encapsulaciones, cierres de empalme
y bloques a presión). Esta especificación cubre todos
los bloques a presión para cables, y/o cierres de empalmes,
destinados para el fin de controlar el flujo de aire o evi-
25 tar la entrada o el desplazamiento de humedad en cables ais-
lados con plástico o encamisados con plástico aprobados por
REA.

EJEMPLOS 2-4

30 La Tabla siguiente ilustra el efecto sinérgico del
óxido de bis(tri-n-butyl-estaño) (TBTO) sobre la actividad

1 de dicarboxilatos de dialcohol-estaño representativos, disponibles comercialmente.

TABLA IV

	% en peso en el Polirol del Ejemplo 1	Tiempo de gelificación (min)
5	Catalizador T-1 de M & T, un diacetato de dibutil-estaño	TBTO
	0,1	-
	0,4	-
	0,6	-
	0,1	0,2
	0,2	0,2
	0,4	0,2
		46,8
		16,4
		13,5
		12,3
		12,0
		11,5
10	Catalizador T-12 de M & T, un dilaurato de dibutil-estaño	
	0,5	-
	1,0	-
	0,5	0,2
	1,0	0,2
		26,4
		17,6
		13,6
		13,3
15	Thermolite T-12 de M & T, un dirricinoleato de dibutil-estaño	
	0,5	-
	1,0	-
	0,5	0,2
	1,0	0,2
		24,2
		17,8
		13,6
		12,6

EJEMPLOS 5-6

20 Como representativas de las mejoras de estabilidad hidrolítica y térmica obtenidas cuando se utiliza TBTO con los catalizadores de dicarboxilato de dialcohol-estaño, en general, se prepararon dos composiciones como la Composición A del Ejemplo 1. En una, el catalizador T-8 se reemplazó por 0,4 partes de diacetato de dibutil-estaño (Catalizador T-1 de M & T) y en la otra por 0,1 partes de diacetato de dibutil-estaño y 0,2 partes de TBTO. Véase la siguiente

25 Tabla V.

1

TABLA V

Estabilidad térmica de muestras curadas (95°C/30 días)

Catalizador	Tanto por ciento de cambio de pe- so	Lecturas del penetróme- tro	
		Inicial	Final

5

Catalizador T-1 de M & T solo	9,66	17	25
----------------------------------	------	----	----

Catalizador T-1 de M & T y TBTO	9,3	17	15
------------------------------------	-----	----	----

Estabilidad hidrolítica de muestras curadas (95°C, H₂O/30 días)

10

Catalizador	Tanto por ciento de cambio de peso	Lecturas del penetró- metro	
		Inicial	Final

Catalizador T-1 de M & T solo	+0,15	17	94
----------------------------------	-------	----	----

Catalizador T-1 de M & T y TBTO	-0,02	17	42
------------------------------------	-------	----	----

15

EJEMPLOS 7-8

Se prepararon dos composiciones similares a la composición A del Ejemplo 1, excepto en que en una se reemplazó el catalizador T-8 por 1,0 partes de dirricinoleato de dibutil-estaño (Thermolite-12), y en la otra por 0,1 partes de Thermolite-12 y 0,2 partes de TBTO. Los resultados se muestran en la Tabla VI.

20

TABLA VI

Estabilidad térmica de muestras curadas (95°C/30 días)

25

Catalizador	Tanto por ciento de cambio de peso	Lecturas del penetróme- tro	
		Inicial	Final

Thermolite-12 solo	-7,5	16	22
--------------------	------	----	----

Thermolite-12 con TBTO	-9,6	16	14
------------------------	------	----	----

30

Catalizador	Tanto por ciento de cambio de peso	Lecturas del pene- trómetro	
		Inicial	Final
Thermolite-12 solo	+0,01	16	77
Thermolite-12 con TBTO	-0,11	16	29

EJEMPLO 9

Se repitió el método del Ejemplo 1, con la excepción de que el diisocianato ácido dímero se reemplazó por diisocianato de isoforona. Se obtuvo un gel de propiedades semejantes a las del Ejemplo 1.

EJEMPLO 10

Se repitió el método del Ejemplo 1 utilizando diisocianato de trimetilhexametileno, con lo que se obtuvo un gel de propiedades similares.

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para rellenar un cierre de empalme de cable de comunicaciones, que contiene conectores de policarbonato que comprende verter en dicho cierre, a tempe-

1 ratura ambiente, una mezcla de: (a) al menos un compuesto
de isocianato que tenga al menos aproximadamente 2,0 grupos
NCO por molécula, y elegido del grupo que consta de com-
5 puestos isocianato alifáticos y cicloalifáticos; (b) un po-
lialcadien-poliol; (c) un aceite extensor de hidrocarburo
que tenga menos que aproximadamente 35 por ciento en peso
de grupos aromáticos en él, constituyendo dicho aceite apro-
ximadamente 5 a 75 por ciento en peso de dicha mezcla; y
10 (d) un catalizador que comprende un óxido de trialcóhil-es-
taño y el producto de reacción de un ácido carboxílico con
un óxido de dialcóhil-estaño; y dejar que dicha mezcla reac-
cione para formar un gel de poliuretano térmica e hidrolí-
ticamente estable, insensible a la humedad, siendo dicho
gel sustancialmente inerte para dichos conectores de poli-
15 carbonato.

2ª.- PROCEDIMIENTO PARA RELLENAR UN CIERRE DE
EMPALME DE CABLE DE COMUNICACIONES.

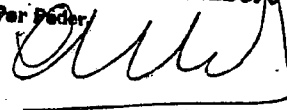
Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 19. AGO. 1977

P.A.

25 **Fernando de Eizaburu**
Per Poder



02087

TGG.

