

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



| | | |
|------|------------------------------------|-------|
| ⑩ ES | ⑪ NUMERO 461.838 | ⑬ A 1 |
| | ⑫ FECHA DE PRESENTACION 23-8-77 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| ⑭ PRIORIDADES: ⑮ NUMERO 716.688 | ⑯ FECHA 23 de agosto de 1.976 | ⑰ PAIS EE.UU. de A. |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------|

| | | |
|-----------------------|---|-------------------------------------|
| ⑱ FECHA DE PUBLICIDAD | ⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL C085//H01B | ㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|-----------------------|---|-------------------------------------|

㉒ TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para dispersar un antioxidante en pastillas en un polímero de aislamiento de cable eléctrico.

㉓ SOLICITANTE (S)
GENERAL CABLE CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
500 West Putnam Avenue, Greenwich, Connecticut 06830,
New Jersey, EE.UU. de A.

㉔ INVENTOR (ES)
Gertraud Ann Schmidt y Louis Arthur Bopp.

㉕ TITULAR (ES)

㉖ REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

En la fabricación de productos basados en las poliolefinas, es fundamental incluir aditivos adecuados para inhibir la oxidación y prolongar la duración del material. La eficacia del antioxidante depende, lógicamente, de las características químicas que posea, siendo algunos tipos más eficaces que otros con cualquier sistema polimérico determinado. La cantidad utilizada influirá también en la eficacia. Es de importancia particular, sin embargo, el grado de dispersión obtenido en el sistema polimérico.

Para cualquier antioxidante en una cantidad determinada, la eficacia verdadera se relaciona directamente con la dispersión conseguida. Una mala dispersión del antioxidante incorporado provoca una serie de efectos colaterales, independientes de la función básica de la inhibición por ataques del oxígeno. Entre ellas se incluye, aunque sin limitación, las malas propiedades mecánicas tales como una reducción en la resistencia a la flexión a bajas temperaturas, una reducción en la resistencia al corte y a la tracción y un menor alargamiento. Electricamente, la mala dispersión puede reducir notablemente las resistencias a la tensión de rotura de los dieléctricos de poliolefina, y puede contribuir a pérdidas eléctricas aumentando el factor de potencia y la constante dieléctrica.

Existen numerosas formas, practicadas comercialmente, para incorporar materiales antioxidantes a los sistemas poliméricos. Procedimiento 1. El an-

5 tioxidante puede añadirse durante la fabricación del polímero bruto que, aunque consigue probablemente una dispersión bastante buena, limita la cantidad de tipos incorporados a una cantidad. Procedimiento 2. El enfoque más común es la utilización de mezcladores de elevada resistencia al corte.

10 Este último sistema exige someter el polímero base a elevadas fuerzas de corte a temperaturas bastante elevadas durante periodos de tiempo relativamente prolongados. Frecuentemente, y debido a los puntos de fusión muy elevados de la mayoría de antioxidantes, el material que se debe dispersar no se funde y, en consecuencia, puede formar fácilmente aglomerados de partículas de sí mismo o con otros componentes en una
15 composición mixta. Una vez formados los aglomerados, es poco probable que sean totalmente disgregados por las fuerzas de corte disponibles en la operación de mezclado. El historial térmico durante la mezcla a temperatura elevada y potencia elevada de corte, desgasta parte del
20 antioxidante y provoca la formación de partículas poliméricas gelificadas indeseadas. Por otra parte, las elevadas fuerzas cortantes que intervienen reducen el peso molecular del sistema polimérico.

25 La tercera técnica, procedimiento 3, que tiene la ventaja de eliminar los elevados esfuerzos cortantes y la mayoría del historial térmico asociado a las operaciones clásicas de mezclado, se describe en la

patente de los Estados Unidos No. 3.455.752. En este procedimiento, el polímero base es polietileno con o sin carga y otros ingredientes modificadores que se introducen en forma de gránulos o pastillas a la temperatura ambiente en un mezclador de cinta u otro tipo similar de mezclador que tenga una acción de agitación o volteo, y se incorpora por difusión, a través de la pared de la pastilla, un tipo de agente de curado de peróxido. Esta operación se realiza generalmente con las paredes de la cámara de mezclado calentadas, pero a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento del material base granulado en las pastillas. Las temperaturas superiores en este sistema a las que queda sometido el polímero son, por lo tanto, algo superiores a la temperatura del mezclador pero bastante inferiores al punto de reblandecimiento de la composición. El peróxido utilizado tiene un punto de fusión de aproximadamente 20-25°C por encima de la temperatura ambiente y se licúa a medida que aumenta la temperatura de la masa. En este sistema, se introducen antioxidantes en cantidades muy pequeñas, tales como 0,1 parte por 100 partes de pastilla de polietileno, al comienzo del ciclo de mezclado, distribuyéndose al azar a través de la masa de la pastilla.

Algunas partículas de antioxidante se adhieren a las pastillas a través de la carga estática que

se acumula en la superficie de la pastilla debida a la colisión de las mismas; no obstante, la dispersión obtenida es muy arbitraria y carece totalmente de uniformidad, no recibiendo algunas de las pastillas ningún revestimiento antioxidante en absoluto. La adición posterior de peróxido que más tarde recubre de forma parcialmente uniforme las partículas transporta las partículas de antioxidante al interior de las pastillas, igualmente al azar y de manera totalmente carente de uniformidad. Otro inconveniente, más de este proceso es que, durante el intervalo de tiempo necesario para agitar las pastillas de polietileno y desarrollar la carga de superficie para adherirse a las partículas de antioxidante, la fricción entre las pastillas desgasta la superficie, generando una cantidad excesiva de polvo de polietileno, comunmente denominado "finos", que representa un perjuicio en la elaboración posterior del polietileno en aislamiento para cables.

Según la presente invención, se ha hallado un procedimiento para mejorar el grado de dispersión de antioxidante no fusionables (a las temperaturas de elaboración) en un estado en el que toda la aglomeración asociada a los procesos convencionales anteriormente descritos quedan totalmente eliminada. Por otra parte, en el caso de la mezcla de polietileno descrito en el procedimiento 3 anterior, se conservan todas las características convenientes del proceso, tales como la fabricación directamente a partir de pastillas, la reducción del historial térmico y la pérdida de antioxidante asociada a la mezcla a temperatura superior, tal como ocurre

en los procedimientos 1 y 2, mientras que, al mismo tiempo, queda igualmente eliminada la generación de finos.

5 Otros objetos, características y ventajas de la presente invención, aparecerán o se indicarán a medida que proceda la descripción.

La figura 1, en la que representa:

- 1: Antioxidante de elevado punto de fusión;
 - 2: Agente de entrecruzamiento químico fundido;
 - 3: Disuelto en agente fundido;
 - 10 4: Gránulos de aislamiento de poliolefina;
 - 5: Al principio de la mezcla;
 - 6: Mezclado;
 - 7: Accionamiento por motor;
 - 8: Aplicado al cable y entrecruzado; y
 - 15 9: Indicador de la carga del motor,
- es un esquema de circulación que ilustra la secuencia preferida de operaciones de la invención.

En la realización preferida de la invención, el aislamiento utilizado es un polietileno entrecruzable químicamente, con peróxido de dicumilo como agente de entrecruzamiento y Santonox R como antioxidante. El Santonox R es una marca comercial de la Monsanto Company de Akron, Ohio. El material es 4,4'-tiobis(6-terc-butil-m-cresol). En la presente descripción se utilizará el nombre comercial.

20

25

El Santonox tiene un punto de fusión de aproximadamente 160°C, que se encuentra muy por encima de la temperatura utilizada para mezclar en el procedimiento 3, al que anteriormente se ha hecho referencia. El peróxido de dicumilo tiene un punto de fusión de unos 39°C. Disolviendo el Santonox en peróxido de dicumilo fundido, en una proporción de 0,2 a 2,0 respectivamente, la mezcla física resultante tiene un punto de fusión aproximadamente igual a la del peróxido de dicumilo. La relación de 0,2 a 2,0 aproximadamente es típica de las proporciones utilizadas por 100 partes de aislamiento de polietileno en los compuestos entrecruzables naturales sin carga.

La solución de antioxidante en el agente de entrecruzamiento se mezcla con gránulos o pastilla de polietileno u otro material aislante de poliolefina en un mezclador, preferentemente un mezclador de cinta.

El mezclador se precalienta preferentemente a una temperatura de aproximadamente 80°C antes de añadir al mezclador cualquiera de los ingredientes. Hemos comprobado que no es necesario precalentar los gránulos de aislamiento antes de colocarlos en el mezclador.

Hemos hallado igualmente que es conveniente añadir la solución de Santonox-peróxido de dicu-

milo al mezclador al comenzar el funcionamiento del mismo. Los gránulos quedan pues rápidamente lubricados, y se reduce la cantidad de finos en el producto mezclado.

5 La práctica anterior de mezclar entre sí los gránulos volteándolos durante un cierto periodo de tiempo antes de introducir el antioxidante y el agente de entrecruzamiento era en gran parte responsable de la formación de finos en el aislamiento. Introducir el antioxidante y el agente de entrecruzamiento a principio
10 del ciclo de mezcla tiene la ventaja adicional de que acorta el ciclo total.

Al principio del ciclo de mezcla, el consumo de corriente por parte del motor se encontrará a un nivel relativamente más elevado del que ocurrirá durante el resto del ciclo. La carga de corriente disminuirá
15 debido a la acción lubricante de la mezcla del antioxidante y peróxido de dicumilo, y permanecerá a dicho nivel hasta que dichos materiales han sido absorbidos en las pastillas o gránulos de polietileno. Este punto final
20 del ciclo de mezclado se indica por un aumento en el consumo de corriente.

La determinación del final del ciclo de mezclado puede basarse igualmente en el aspecto de los gránulos en el mezclador, Por ejemplo, la mezcla cambia
25 de un aspecto oleoso a un aspecto seco, y se hace de

efluencia más libre a medida que la operación de mezclado se acerca a su terminación.

A título de ejemplo, una carga puede componerse del siguiente modo:

| | <u>Kilos por carga</u> | <u>%</u> |
|---|------------------------|----------|
| 5 Polietileno | 90,00 | 97 |
| Antioxidante Santonox R | 0,135 | 0,15 |
| Agente de curado (peróxido de digu milo) | 1,80 | 1,96 |

10 Aunque hemos generalizado los materiales a los que puede aplicarse la invención como poliolefina, y particularmente el polietileno, lo cierto es que puede adaptarse a cualquiera de los polímeros que pueden curarse con peróxido, y que contienen invariablemente antioxidante. En la práctica, sin embargo, la invención tiende fundamentalmente a la incorporación de antioxidante y peróxido utilizando un mezclador de cinta para el procedimiento particular de mezclado; es decir, por absorción a través de la superficie de una pastilla en un tipo de funcionamiento de mezcla por volteo en oposición a una operación de mezclado en molino normal p molino Bambury, en donde el polímero base se funde por calor y corte, y los aditivos se dispersan físicamente dentro del sistema polimérico fundido. Además del polietileno, pueden emplearse en relación con la presente invención los copolímeros de etileno-20 -acetato de vinilo, los copolímeros de etileno-acrilato de 25

etilo, los copolímeros de propileno-etileno, el EPM (copolímero del tipo de caucho de propileno-etileno), EPDM (terpolímero del tipo de caucho de etileno-propileno) y mezclas de cualquiera de ellos. Debe reconocerse que si bien nuestros esfuerzos se han dirigido específicamente a una composición a base de polietileno sin carga, el procedimiento se ha empleado con éxito en composiciones con carga conteniendo cargas de negro de carbón o sin negro de carbón.

Ejemplo son el compuesto de blindaje de emisiones (patente de los Estados Unidos No. 3.885.085) y los compuestos semiconductores utilizados como blindaje para conductores y aislamiento.

El Santonox se ha descrito como el antioxidante preferido, pero se pueden utilizar otros antioxidantes. Por ejemplo, el Irganox 1010, fabricado por Ciba-Geigy Corporation en Ardsley, New York. El Irganox es generalmente tetraquis-(metileno-3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)-propionato). Otros ejemplos de antioxidantes es el Irganox 1035, fabricado igualmente por la Ciba-Geigy Corporation, y que es genericamente bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)hidrocinamato de tiodietileno.

El agente preferido de entrecruzamiento es el peróxido de dicumilo sobre todo el vendido bajo el nombre comercial Di-Cup R, fabricado por la Hercules

Company. Otros agentes de entrecruzamiento son el Vulcan R, fabricado igualmente por la Hercules Company, y que genericamente es el a,a'-bis(t-butilperoxi)diisopropilbenceno. Otro agente de entrecruzamiento adecuado es el Varox, fabricado por la R.T. Vanderbilt Company de New York. El Varox es genericamente el 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. Otros peróxidos que pueden utilizarse se describen en la patente de los Estados Unidos 2.888.424, columna 5.

La ventaja de tener un oxidante uniformemente dispersado se refleja en las características de envejecimiento del producto acabado. No existen zonas localizadas carentes de antioxidantes que puedan fallar debido a la oxidación del polímero mucho antes de que se oxide la masa del material a medida que se agota gradualmente el antioxidante durante su vida de servicio. Otras ventajas del grado completo de dispersión se manifiestan en una mejor tensión de interrupción dieléctrica y en la disminución de la tendencia al desarrollo de árboles eléctricos.

La proporción de antioxidante y agente de entrecruzamiento utilizados en el aislamiento no es crítica. Se pueden obtener resultados satisfactorios cuando los ingredientes se mezclan en peso de acuerdo con las proporciones siguientes:

| | | |
|---|---|-----------------------------|
| | Sistema de polímero base | 100 |
| | Antioxidante | 0,05 - 5,0 |
| | Agente de entrecruzamiento | 0,10 - 5,0 |
| 5 | Proporción de antioxidante y el agente de entrecruzamiento debe estar entre | 1:1 y 1:100 respectivamente |

Cualquier relación adecuada en la que el punto de fusión resultante se encuentre por debajo de los 80°C en la solución antioxidante/peróxido.

10 Estas proporciones son para los materiales actualmente disponibles que se utilizan en la industria de fabricación de cables. Las proporciones se dan como ejemplo, y algunos aspectos de la presente invención, tal como la dispersión por una solución del antioxidante en el agente de entrecruzamiento, no depende de las
15 proporciones, ya que se puede disponer de productos más concentrados.

20 Se ha descrito e ilustrado la realización preferida de la invención, pero pueden introducirse cambios y modificaciones y usarse algunas características en combinaciones diferentes, sin apartarse por ello del ámbito y del espíritu de la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para dispersar un
antioxidante en pastillas en un polímero de aislamiento
de cable eléctrico, caracterizado porque comprende mez-
clar un antioxidante con elevado punto de fusión con un
vehículo que es un agente de curado para el polímero,
teniendo el agente de curado una temperatura de fusión
inferior que la del antioxidante y siendo capaz de formar
una solución con el antioxidante, pero sin constituir di-
10 solvente del polímero, utilizando un agente de curado que
compatible con el polímero y que es absorbido por las
pastillas de polímero, llevando el antioxidante hasta las
pastillas con una distribución uniforme en las mismas, y
distribuyendo uniformemente la solución a través de un
15 polímero compatible de aislamiento de cable eléctrico
por migración y absorción en un mezclador de cinta.

20 2.- Procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado por mezclar el antioxidante y
el vehículo para formar una solución con un punto de fu-
sión que se acerque al del vehículo.

3.- Procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado por el uso como vehículo de un
material que sea un agente de entrecruzamiento clínico
del polímero.

25

4.- Procedimiento según la reivindi-



cación 3, caracterizado por el uso de peróxido de dicumilo como vehículo.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el uso de 4,4'-tiobis(6-terc-butil-m-cresol) como antioxidante, y añadir la solución a un aislamiento de polietileno entrecruzable para cables.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por calentar un mezclador de cinta a una temperatura de aproximadamente 80º, colocar en el mezclador unas pastillas de polietileno entrecruzable, añadir la solución de antioxidante y agente de curado al polietileno en el mezclador y hacer funcionar el mezclador hasta que la solución se distribuya de forma prácticamente uniforme a través del polietileno siendo absorbida por el mismo.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque coloca pastillas de polímero entrecruzables en un mezclador calentado, añadiendo la solución de antioxidante y agente de curado al mezclador, y hacer funcionar el mezclador hasta que la solución haya penetrado uniformemente a través de las pastillas de material aislante.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por colocar unas pastillas de polietileno en el mezclador con las pastillas aproxima-

6

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el vehículo es un agente de entrecruzamiento para el material aislante tomado del grupo formado por el dióxido de dicumilo, el a,a'-bis-
5 (t-butilperoxi)diisopropilbenceno y 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

12.- Procedimiento para dispersar un antioxidante en pastillas en un polímero de aislamiento de cable eléctrico, tal y como queda sustancialmente
10 descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

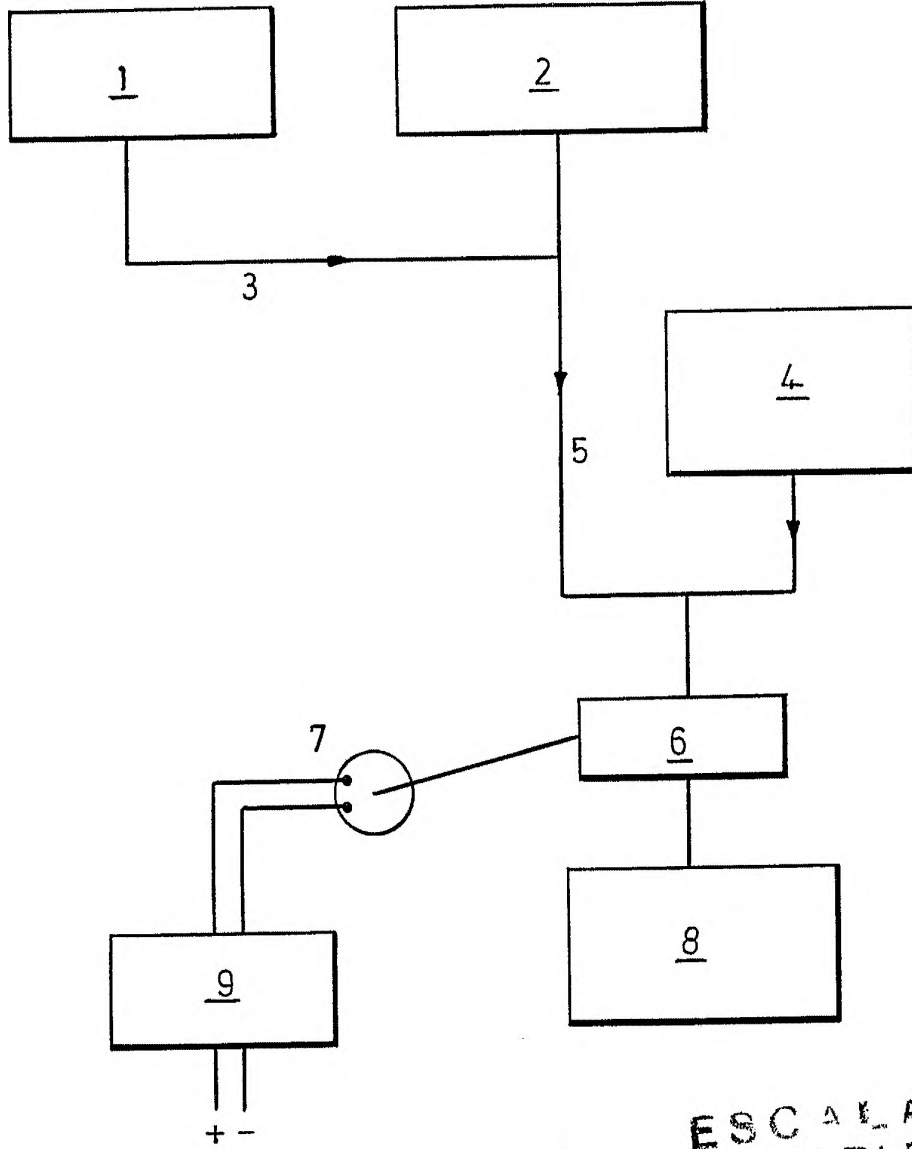
29 SET. 1977
Madrid,

15

GENERAL CABLE CORPORATION

J. M. GONZÁLEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Fernando J. Suarez Dias





ESCALA
VARIABLE

Mauricio
de la... y P...
E. P. Fernandez J. Suarez Diaz