

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES 21 22

NUMERO	470.731
FECHA DE PRESENTACION	13-6-1978

A1

20 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

<p>30 PRIORIDADES:</p> <table border="1"> <tr> <td>31 NUMERO</td> <td>32 FECHA</td> <td>33 PAIS</td> </tr> <tr> <td>806.676 828.731</td> <td>15-6-1977 29-8-1977</td> <td>EE.UU. "</td> </tr> </table>			31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS	806.676 828.731	15-6-1977 29-8-1977	EE.UU. "
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS						
806.676 828.731	15-6-1977 29-8-1977	EE.UU. "						
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 0 8 J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA						
<p>54 TITULO DE LA INVENCION</p> <p>"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN ARTICULO CONFORMADO, DE UNA COMPOSICION POLIMERA RETICULADA"</p>								
<p>71 SOLICITANTE (S)</p> <p>RAYCHEM CORPORATION (FAH/PCM/SLW)</p>								
<p>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</p> <p>300 Constitution Drive, Menlo Park, California 94025, EE.UU.</p>								
<p>72 INVENTOR (ES)</p> <p>Steven Charles Zingheim</p>								
<p>73 TITULAR (ES)</p>								
<p>74 REPRESENTANTE</p> <p>DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.271)</p>								

jga

La presente invención se refiere a composiciones polímeras que comprenden retardadores de llama que contienen bromo, y a su uso, especialmente para aislar componentes eléctricos, particularmente alambre y cable.

5 Se conoce proporcionar al alambre y cable eléctricos una cubierta aislante de la electricidad, revistiendo el alambre o cable con una composición polímera que contiene un retardador de llama clorado, y un compuesto insaturado que promueve la reticulación ("coagente"), y
10 reticulando luego el revestimiento por calor. Aunque los retardadores de llama bromados también son conocidos, no se han usado en composiciones que son reticuladas por peróxidos, debido a que las composiciones reticuladas resultantes han absorbido agua demasiado rápidamente (en particular tienen absorciones de agua IPCEA mayores que 3%),
15 y por tanto tienen características eléctricas no satisfactorias.

La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que aumentando la cantidad de coagente y reduciendo la cantidad de peróxido en las composiciones polímeras reticulables que contienen retardadores de llama orgánicos que contienen bromo, se obtiene una reducción muy significativa de la absorción de agua por las composiciones reticuladas resultantes, y en particular que se pueden obtener fácilmente composiciones que
20 cumplen con las normas aceptadas en la industria.
25

En su primer aspecto, la invención proporciona una composición que se puede reticular por calentamiento, y que comprende:

30 (a) un polímero que se puede reticular con

ayuda de un peróxido orgánico;

(b) un peróxido orgánico;

(c) un compuesto que contiene insaturación carbono-carbono, y que coopera con dicho peróxido, cuando se calienta la composición, para promover la reticulación de dicho polímero;

(d) un retardador de llama orgánico que contiene bromo; siendo la relación en peso entre el compuesto insaturado (c) y el peróxido (b) al menos 1,2:1.

En su segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir un artículo conformado, de una composición polímera reticulada, comprendiendo dicho procedimiento:

(1) dar forma en masa fundida a una composición que comprende:

(a) un polímero que se puede reticular con ayuda de un peróxido orgánico;

(b) un peróxido orgánico;

(c) un compuesto que contiene insaturación carbono-carbono, que coopera con dicho peróxido, cuando se calienta la composición, para promover la reticulación de dicho polímero; y

(d) un retardador de llama que contiene bromo, efectuando dicha operación de dar forma en fundido bajo condiciones tales que se evita sustancialmente la reticulación de dicha composición; y

(2) calentar dicha composición a la que se ha dado forma en masa fundida, para efec

5

tuar la reticulación del polímero; siendo las cantidades absolutas y relativas de dicho peróxido (b) y dicho compuesto (c) tales que el artículo conformado tiene un valor M_{100} de al menos 2,8, y un cambio de capacidad en 14 días, en el ensayo IPCEA nº S-66-524, NEMA WC 7, párrafo 6.6, menor de 3%.

10

15

En su tercer aspecto, la invención proporciona un artículo que tiene sobre él un revestimiento que comprende: (i) un polímero que ha sido reticulado con ayuda de un peróxido orgánico y un compuesto que contiene insaturación carbono-carbono, y (ii) un retardador de llama orgánico que contiene bromo, teniendo dicho revestimiento un cambio de capacidad, en 14 días, en el ensayo IPCEA nº S-66-524, NEMA WC 7, párrafo 6.6, menor de 3%.

20

25

30

Entre los polímeros que se pueden usar en la presente invención se incluyen polímeros de una o más olefinas; polímeros de una o más olefinas con uno o más monómeros de insaturación etilénica copolimerizables que contienen grupos funcionales, conteniendo preferiblemente tales polímeros al menos 50%, especialmente al menos 80%, en peso de unidades derivadas de una o más olefinas; y polímeros de uno o más monómeros de insaturación etilénica que contienen grupos funcionales; y mezclas de uno o más de tales polímeros, conteniendo preferiblemente tales mezclas al menos 50%, especialmente al menos 80%, en peso, de unidades derivadas de una o más olefinas. Son olefinas particularmente adecuadas las α -monoolefinas, especialmente etileno. Entre los grupos funcionales que pueden estar pre-

5 sentes en monómeros de insaturación etilénica se incluyen grupos ácidos, p.ej. grupos carboxilo y grupos sal carboxilato, grupos éster, p.ej. grupos alcoxi-carbonilo, grupos alcohol-carboniloxilo y átomos de halógeno. La elección de polímero dependerá, desde luego, del uso final de la composición. Cuando la composición se usa para producir aislamiento sobre alambre o cable eléctrico, por revestimiento por extrusión, las composiciones preferidas comprenden una mezcla de un polietileno de baja densidad y un copolímero de etileno/acetato de vinilo que contiene preferiblemente 10 a 30% en peso de unidades derivadas de acetato de vinilo, en proporción en peso entre polietileno y copolímero de al menos 30:70, p.ej. 40:60 a 60:40. Se obtienen resultados particularmente buenos usando una mezcla de aproximadamente partes iguales de un polietileno de baja densidad y un copolímero de etileno/acetato de vinilo. Las composiciones de la invención contendrán generalmente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, especialmente 50 a 80%, p.ej. aproximadamente 60%, en peso del polímero.

15 Los retardadores de fuego orgánicos que contienen bromo usados en la presente invención son preferiblemente aromáticos, pero pueden ser alifáticos. El retardador de fuego, desde luego, debe ser uno que sea eficaz incluso después de haber conformado y reticulado por calentamiento la composición. Se han obtenido resultados particularmente buenos usando éter decabromo-difenílico. Este y otros compuestos bromados son conocidos en la técnica como retardadores de llama. El retardador de llama puede ser uno que quede al menos en parte unido químicamente al polí

mero durante la reticulación. Especialmente cuando el retardador de fuego orgánico que contiene bromo es el único retardador de fuego, la cantidad del mismo será generalmente al menos 10%, preferiblemente al menos 15%, particularmente al menos 20%, en peso de la composición. Dado que las cantidades excesivas del retardador de fuego pueden causar malas propiedades físicas, se evitan generalmente las cantidades en exceso de 35%.

Las composiciones pueden contener otros retardadores de llama, por ejemplo retardadores de fuego inorgánicos, que pueden estar presentes en cantidad sustancial, p.ej. hasta 20%, preferiblemente 5 a 15%, en peso de la composición. Son especialmente útiles los retardadores de llama de los que se sabe que presentan efecto sinérgico con los retardadores de llama halogenados, p.ej. compuestos de antimonio, especialmente Sb_2O_3 . También puede haber retardadores de fuego clorados presentes, pero el retardador de fuego bromado constituye preferiblemente de 50 a 100%, especialmente de 80 a 100%, del peso total de retardadores de fuego orgánicos en la composición, y usualmente está presente en cantidad de al menos 5% en peso de la composición.

Las composiciones pueden contener también otros ingredientes tales como cargas, coadyuvantes de tratamiento y estabilizadores, por ejemplo agotadores de ácido, tales como fumarato de plomo (p. ej. "Lectro 78"), y agotadores de radicales libres, tales como aminas aromáticas secundarias (p.ej. "Agerite Resin D"). La cantidad de tales otros ingredientes no excederá generalmente de 10%, preferiblemente 5%, en peso de las composiciones a

usar para revestimiento por extrusión, como aislamiento sobre alambre o cable.

Los peróxidos orgánicos usados en la presente invención son los utilizados usualmente en la técnica, dependiendo la elección de peróxido, entre otras cosas, de la temperatura a la que se ha de conformar la composición (a la que la descomposición del peróxido debe ser suficientemente baja para no interferir con la operación de conformación), y la temperatura (y, especialmente en un procedimiento continuo, el tiempo) de la subsiguiente etapa de reticulación, durante la cual es deseable una descomposición rápida del peróxido. Entre los peróxidos que se pueden usar se incluyen el peróxido de dicumilo y el 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxihexano.

Los compuestos (c) que contienen insaturación carbono-carbono, y que cooperan con los peróxidos para promover la reticulación, se denominan aquí coagentes. Los coagentes que se pueden usar son los compuestos que se han usado ampliamente para promover la reticulación en métodos de reticulación por irradiación. Generalmente contienen al menos dos dobles enlaces etilénicos. Son ejemplos de compuestos adecuados el isocianurato de trialilo, triacrilato de pentaeritrita y tetraacrilato de pentaeritrita.

Cuanto mayor sea la relación entre coagente y peróxido, menor es la absorción de agua por la composición reticulada. La relación en peso es preferiblemente al menos 1,2:1, particularmente al menos 1,5:1, especialmente al menos 2,5:1. Esta relación, preferiblemente, no es mayor de 10:1, especialmente no mayor de 7,5:1, para

asegurar una cantidad adecuada de peróxido.

La cantidad total de peróxido y coagente que se emplea preferiblemente depende de las condiciones de reticulación y del grado de reticulación requerido. Esta cantidad es generalmente 1 a 8%, preferiblemente 2 a 5%, en peso de la composición.

Los ingredientes de la composición se mezclan íntimamente entre ellos por cualquier método conveniente, cuidando de no activar el peróxido. Luego se conforma la composición, antes de reticularla. La conformación se efectúa preferiblemente por extrusión de masa fundida, u otro método de conformación en masa fundida, a una temperatura a la que la descomposición del peróxido sea lo suficientemente lenta para que cualquier reticulación que tenga lugar no interfiera con la operación de conformación. Luego se efectúa la reticulación, generalmente elevando la temperatura. Las temperaturas empleadas en estas etapas dependerá del polímero y del peróxido. En un método preferido, la composición se extruye continuamente en masa fundida, a través de una boquilla de cabezal transversal, sobre un alambre, y se reticula continuamente pasando el alambre revestido por un horno. Generalmente el tamaño del alambre es 1000 MCM a 0,8 mm, preferiblemente 9,3 a 1,3 mm, y el revestimiento tiene un espesor de 0,4-1,9 mm, preferiblemente 0,5-1,3 mm. Especialmente para tal uso, la reticulación debe ser eficaz para aumentar el módulo M_{100} (medido como se describe más adelante) de la composición hasta al menos 2,1, generalmente al menos 3,5, preferiblemente al menos 4,9, especialmente al menos 5,6. Por otra parte, el módulo M_{100} no

excederá generalmente de 14,1, ya que ello puede tener como resultado unos alargamientos indeseablemente bajos.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos, en los que las partes son en peso.

5

EJEMPLO 1

En cada uno de los ejemplos, los ingredientes que se muestran en la tabla siguiente se mezclaron íntimamente entre ellos, por mezcla de todos los ingredientes excepto el peróxido (B) y el coagente (C), en un mezclador Banbury a 143°C. En los Ejemplos 1-6, el peróxido (B) y coagente (C) se mezclaron íntimamente, junto con los otros ingredientes previamente mezclados en un molino de dos rodillos de 76 mm, a 120°C. En los Ejemplos 7-10, el peróxido (B) y coagente (C) se mezclaron íntimamente, junto con los otros ingredientes previamente mezclados, en un mezclador Banbury a 120°C.

En los Ejemplos 1-6, la mezcla se comprimió a una plancha a 120°C, y la plancha se calentó a 200°C durante 1 minuto. El valor M_{100} del material de plancha curado se midió usando una tira de 0,3 cm de anchura cortada de la plancha. También se midió la absorción de agua del material de plancha curado, usando un disco cortado de la plancha. Los resultados se muestran en la tabla.

En los Ejemplos 7-10, la mezcla se extruyó sobre un alambre y luego se curó a 200°C durante 1 minuto. Se midieron la absorción de agua, cambio de capacidad eléctrica, factor de estabilidad y valor M_{100} del alambre revestido, y los resultados se muestran en la tabla.

En la tabla, los ejemplos marcados con un

30

asterisco (*) son ejemplos comparativos, y los diversos ingredientes son como se identifican a continuación:

A(1) es un polietileno de baja densidad ("DYNH")

5 A(2) es un copolímero de etileno/acetato de vinilo (18%) (EVA 3170)

B(1) es peróxido de dicumilo soportado en CaCO_3 (40% de peróxido) ("Di-cup" 40C)

10 B(2) es 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxi-hexano ("Varox") (50% de peróxido)

(C) es isocianurato de trialilo (ICTA)

(D) es éter decabromosifenílico ("DE 83")

(E) es Sb_2O_3

15 (F) es fumarato de plomo ("Lectro 78")

(G) es una amina secundaria aromática ("Age-rite Resin D") "Relación" es la relación entre (C) y el contenido de peróxido de (B)

20 Las diversas propiedades dadas en la tabla para las composiciones curadas se midieron como sigue:

M_{100}

La probeta de ensayo se suspende en una cámara mantenida a $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, y después de haberse equilibrado se aplica carga por incrementos, hasta que la probeta se ha alargado el 100%. El módulo estático, M_{100} , es la pendiente de una representación de la carga frente al alargamiento, a 100% de alargamiento, y se expresa en kg/cm^2 .

25

Abs(1)

30 Unos discos cortados de las planchas curadas

de los Ejemplos 1-6 se pesaron en seco. Luego se sumergie-
ron en agua a 70°C durante 65 horas, se enjugaron hasta
sequedad y se volvieron a pesar. Se calculó el tanto por
ciento de cambio de peso, y se presenta como Abs(1).

5

Abs(2)

10

El aumento de peso de unas muestras de los
alambres revestidos, preparados en los Ejemplos 7-10,
por exposición a agua durante siete días, se midió por
el método de la publicación IPCEA nº S-19-81 NEMA WC3,
párrafo 6.9.3, y se presenta como Abs(2), en mg/cm².

Cap. 1-14, cap. 7-14 y Estab.

15

20

El cambio de capacidad eléctrica por exposi-
ción a agua de las muestras de los alambres preparados
en los Ejemplos 7-10 se midió según el método de la pu-
blicación IPCEA nº S-66-524, NEMA WC7, párrafo 6.6. El
tanto por ciento de cambio tras 14 días, basado en la ca-
pacidad tras un día, se presenta como Cap. 1-14, y el tan-
to por ciento de cambio entre los días séptimo y décimo-
cuarto, basado en la capacidad tras siete días, se presen-
ta como Cap. 7-14. También se calculó el factor de esta-
bilidad, que se presenta como Estab.

25

30

TABLA

Ejemplo nº	Ingredientes (partes en peso)										Propiedades de la composición curada						
	A(1)	A(2)	B(1)	B(2)	C	D	E	F	G	Propor- ción	M ₁₀₀	Abs(1)	Abs(2)	Cap(1-14)	Cap(7-14)	Estab.	
1	30	30	3		0,4	25	10	1	1	0,33	3,8	0,44					
2	30	30		3	0,4	25	10	1	1	0,27	4,0	-					
3	30	30	2		1,4	25	10	1	1	1,75	6,8	0,26					
4	30	30		2	1,4	25	10	1	1	1,4	5,4	-					
5	30	30	2		0,4	25	10	1	1	0,5	3,0	-					
6	30	30	1		2,4	25	10	1	1	6,0	6,4	0,065					
7	29,8	29,8	3		0,4	25	10	1	1	0,33	4,5	-	1,93	4,9	1,7	0,8	
8	29,8	29,8		3	0,4	25	10	1	1	0,26	5,0	-	1,55	2,7	1,2	1,1	
9	30	30	1		2,0	25	10	1	1	5,0	5,5	-	0,60	0,4	0,6	0,2	
10	30	30		1	2,0	25	10	1	1	4,0	5,5	-	0,57	1,2	0,7	0,2	

1

5

REIVINDICACIONES

10

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:

15

20

25

30

28088

1ª.- Procedimiento para obtener un artículo conformado, de una composición polímera reticulada, comprendiendo dicho procedimiento: (1) conformar en masa fundida una composición que comprende: (a) un polímero que se puede reticular con ayuda de un peróxido orgánico; (b) un peróxido orgánico; (c) un compuesto que contiene insaturación carbono-carbono, que coopera con dicho peróxido, cuando se calienta la composición, promoviendo la reticulación de dicho polímero; y (d) un retardador de llama que contiene bromo; efectuándose dicha operación de conformación en masa fundida bajo condiciones tales que se evita sustancialmente la reticulación de dicha composición; y (2) calentar dicha composición conformada en masa fundida para efectuar la reticulación del polímero; siendo las cantidades absolutas y relativas de dicho peróxido (b) y dicho compuesto (c) tales que el artículo conformado tiene una absorción de agua IPCEA menor de 3%, y un valor M_{100} de al menos 2,8.

1 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde la relación en peso entre dicho compuesto (c) y di-
cho peróxido (b) es al menos 1,2:1.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,
donde dicha relación es al menos 1,5:1.

 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª,
donde dicha relación es al menos 2,5:1.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde la etapa (1) comprende extruír en masa fundida di-
cha composición alrededor de un alambre o cable eléctrico,
para formar sobre él un revestimiento aislante de la elec-
tricidad.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª,
donde dicha composición comprende: (a) un polímero que se
puede reticular con ayuda de un peróxido orgánico, y al
menos el 80% en peso del cual consiste en unidades deriva-
das de una α -monoolefina; (b) un peróxido orgánico; (c)
un compuesto que contiene al menos dos dobles enlaces eti-
lénicos, y que coopera con dicho peróxido, cuando se calien-
20 ta la composición, para promover la reticulación de dicho
polímero; (d) un retardador de llama orgánico que contiene
bromo; y (e) un retardador de llama inorgánico; estando
presente dicho polímero (a) en cantidad de 50 a 80% en pe-
so de la composición; siendo la cantidad total de dicho
25 peróxido (b) y dicho compuesto (c) insaturado 1 a 8% en pe-
so de la composición; siendo la relación en peso entre di-
cho compuesto (c) y dicho peróxido (b) de 1,5:1 a 7,5:1;
estando presente dicho retardador de llama (d) orgánico que
contiene bromo en cantidad de 10 a 35% en peso de la compo-
30 sición, y estando presente dicho retardador de llama (e)

1 inorgánico en cantidad de 5 a 15% en peso de la composición.

5 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, donde dicho polímero se elige del grupo que consta de polietileno de baja densidad y mezclas de polietileno de baja densidad y copolímeros de etileno/éster vinílico.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, donde dicho compuesto (c) insaturado es isocianurato de trialilo.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, donde dicho retardador de llama (d) que contiene bromo es éter decabromo-difenílico.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, donde dicho retardador de llama (e) inorgánico es Sb_2O_3 .

15 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, donde dicho peróxido orgánico es peróxido de dicumilo.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el artículo con forma tiene un valor M_{100} de como máximo 14.

20 13ª.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN ARTICULO CONFORMADO, DE UNA COMPOSICION POLIMERA RETICULADA".

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

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

Madrid, 05. SET. 1970

P.A. Alberto de Elizaburu

Por Poder



30

28088

jga