

325611



№ 325611

325611

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION
"DE CABLES PARA CORRIENTE CONTINUA DE
"ALTA TENSION".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New York) 1, River Road.

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.



325611

Este invento se refiere a sistemas conductores eléctricos para alta tensión sustancialmente libres de descarga en corona y a dispositivos que comprenden capas conductoras y aislantes obtenidas por extrusión. Más particularmente, es-

5.- te invento se refiere a dispositivos en los cuales las capas extruídas se basan en elastómeros compatibles, curados, de copolímero de etileno.

Se ha encontrado que, en cables o similares para alta tensión para muchas aplicaciones electrónicas, es esencial
10.- en la técnica anterior disponer una o más capas o láminas de material conductor o semi-conductor a base de plástico. Por material conductor o semi-conductor a base de plástico se entiende simplemente una composición comprendiendo una sustancia discontinua (es decir, en partículas) en combinación
15.- con un aglutinante o matriz no conductora elastómera o de plástico, teniendo, no obstante, la composición conductora, al tiempo que es un conductor relativamente bueno, una resistividad específica mayor que el conductor metálico. Es esencial que los materiales conductores sean mutuamente com-
20.- patibles con el aislamiento y que se adhieran a él con el fin de que su cara de contacto pueda ser sustancialmente continua e íntima. Esta cara de contacto continua e íntima es esencial para evitar cualquier concentración de campos eléctricos y la eventual perforación en cualquier punto de dis-
25.- continuidad, por ejemplo una bolsa de aire, en la cara de -



contacto.

En la técnica anterior, la necesidad de la capa o capas conductoras, ha sido satisfecha lo más a menudo por la disposición de una cinta semi-conductora que, en la fabricación del cable o similar, es enrollada apropiadamente junto a un conductor metálico y/o en torno de una capa aislante. Tales cintas no han sido completamente satisfactorias en cuanto que su uso impide virtualmente una cara de contacto íntima continua. Se sabe también disponer una capa conductora extruída que si satisface la necesidad de la capa de contacto continua e íntima, especialmente cuando las capas aislantes y conductoras están basadas ambas en la misma composición polímera u otra. Así, la técnica anterior ha proporcionado capas conductoras que comprenden un polietileno reticulado y un carbono conductor tal como negro de humo. Esta capa conductora, según se ha visto, se combina del modo más útil con una capa aislante de una composición de polietileno reticulado, aplicándose ambas por extrusión con curado de cada capa en el momento de la extrusión o, si es conveniente, después. Sin embargo, las composiciones conductoras de polietileno reticulado no han demostrado conseguir las resistividades específicas deseablemente bajas que son esenciales en aplicaciones de alta tensión. Además, las composiciones de polietileno curadas, aunque exhiben propiedades eléctricas y térmicas en general superiores a las composiciones elastómeras vulcanizadas de la técnica anterior, no poseen adecuada estabilidad en condiciones de ionización o en presencia del ozono.

Por consiguiente, un objeto principal del presente invento es proporcionar cables mejorados para alta tensión, re-



sistentes al ozono y a las descargas en corona, que comprenden composiciones conductoras de baja resistividad específica. Otro objeto de este invento es proporcionar en cables de alta tensión resistentes a las descargas en corona, composiciones aislantes resistentes al ozono, compatibles con las composiciones conductoras. Todavía otro objeto de este invento es proporcionar cables eléctricos coaxiales y triaxiales, para alta tensión, resistentes al ozono y a las descargas en corona.

65.- En los dibujos adjuntos se ha ilustrado una variedad de estructuras de cable típicas, en las cuales:

La Fig. 1 es una sección radial de un cable de alta tensión; y

La Fig. 2 es una sección radial de otro cable de alta tensión.

En un aspecto, este invento se refiere a un nuevo cable electrónico para corriente continua de alta tensión y baja intensidad. Tales cables requieren una baja capacidad portadora de corriente en combinación con elevadas resistencia dieléctrica y a las descargas en corona. En general, un cable de alta tensión y baja intensidad se define, para los fines de esta Memoria, como uno diseñado para valores de voltaje por encima de 15.000 voltios y, en general, no sustancialmente por encima de 100.000 voltios. Tales cables pueden definirse, además, como portadores de una corriente máxima de, sustancialmente, 50 amperios, siendo la capacidad portadora de corriente, en general, mayor de 5 amperios.

Una típica construcción de cable se ilustra en la Fig. 1 en la cual se muestra un cable electrónico para corriente continua de alta tensión de un potencial eléctrico E que



comprende un conductor metálico lineal 1, un conductor elástico 2 dispuesto concéntrica e íntimamente sobre el conductor metálico, una capa aislante 3 no conductora situada concéntricamente respecto al conductor elástico y en contacto sustancialmente íntimo y continuo con él, y un segundo conductor elástico 4 de blindaje situado concéntricamente respecto al aislador no conductor y en contacto sustancialmente íntimo y continuo con él. Como se muestra en la Fig. 1, el cable tiene un diámetro D a través del no conductor 3 y un diámetro d a través del conductor elástico interior 2. Como uno de los objetos de este invento es crear en un cable electrónico de corriente continua de alta tensión de potencial eléctrico E una sustancial ausencia de corona a un voltaje de corriente alterna sustancialmente igual a E, otro descubrimiento de este invento es que este objeto puede lograrse por la disposición, en tal cable, de condiciones por las cuales las solicitaciones eléctricas en la cara de contacto del conductor elástico 2 y el no conductor 3 sean sustancialmente mínimas. Así, se ha descubierto además que se obtiene una solicitación eléctrica sustancialmente mínima S_{min} en la cara de contacto cuando las dimensiones del cable de la Fig. 1 satisfacen la ecuación

$$(1) \quad S_{min} = \frac{2E}{d \log_e n}$$

donde n es un valor dentro de la gama de 2,50 a 2,80 y es sustancialmente igual a la relación D/d. Una expresión alternativa de la citada fórmula es

$$(2) \quad S_{min} = \frac{2nE}{D \log_e n}$$

Si, en las citadas ecuaciones, las dimensiones de D y d están en fracciones de 0,025 mm, entonces el valor S_{min} tendrá las dimensiones de voltios por 0,025 mm. Puede entonces cons



120.- truirse de acuerdo con las citadas ecuaciones un cable electrónico para corriente continua de alta tensión que está sustancialmente libre de corona a un voltaje de corriente alterna sustancialmente igual a/o mayor que el potencial de corriente continua llevado por el cable de la Fig. 1.

125.- En el cable de la Fig. 1, el conductor elastómero comprenderá de preferencia una composición elastómera curada, sustancialmente homogénea, sustancialmente resistente al ozono, de preferencia exenta de azufre, eléctricamente conductora, extruída, con una resistividad volumétrica no superior a 10 ohmios/cm y, en general, dentro de la gama de 1 a 10 ohmios/cm, siendo la resistividad volumétrica sustancialmente independiente de la temperatura desde unos 20 a unos 100°C. Esta composición conductora elastómera es con preferencia un caucho de copolímero de etileno y una olefina C₃

130.- a C₄, por ejemplo, propileno y butileno. Tal composición puede disponerse del mejor modo por la extrusión usual y curando las composiciones conductoras preferidas de los ejemplos siguientes y que comprenden un copolímero elastómero de etileno y propileno, un negro de humo extra-conductor en proporción en peso de al menos 50% del copolímero, y un agente de curado de peróxido. La capa conductora de plástico 4 de la Fig. 1 comprenderá también deseablemente las mismas composiciones.

140.- Es esencial en la práctica de este invento que haya una cara de contacto sustancialmente continua e íntima entre las capas conductoras 2 y/o 4 y la capa aislante 3 de la Fig. 1. La presencia de cualesquiera bolsas de aire o cualesquiera otras oclusiones gaseosas tales como burbujas o similares en un cable de alta tensión es una fuente poten-

145.-



150.- cial de perforación. En las extremas condiciones de voltaje con que se tropieza, cualquiera de tales oclusiones de gas puede ionizarse conduciendo tal ionización, por destrucción del material, a la eventual perforación del cable. En el cable de la Fig. 1, tal cara de contacto sustancialmente íntima y continua, exenta de soluciones de continuidad, puede lograrse del modo más conveniente y deseable disponiendo como capa aislante 3 una composición curada, extruida, sustancialmente exenta de azufre, que comprende un caucho de copolímero de etileno que incluye un copolímero de etileno y de una olefina C_3 a C_4 , por ejemplo, propileno y butileno. Tal composición de caucho se prepara convenientemente a partir de las composiciones aislantes preferidas que luego describimos que, como se dirá, son especial y sorprendentemente adecuadas como materiales aislantes de la electricidad y, además, exhiben una insólita compatibilidad con y se adhieren a las composiciones conductoras preferidas de las capas conductoras 2 y 4 de la Fig. 1.

165.- El conductor metálico 1 de la Fig. 1 puede comprender convenientemente un sólo cordón o hilo de cualquier material conductor metálico adecuado o puede tener una pluralidad de tales cordones o hilos en cualquiera configuración conveniente, trenzada, retorcida u otra. El diámetro del conductor metálico igual lineal será determinado en general por la densidad de corriente en él así como por las cargas y esfuerzos puramente físicos a los cuales pueda tener que estar sometido el cable. El material conductor específico que puede elegirse, incluirá, en general, cualquier metal conductor adecuado que conserve sus propiedades eléctricas y de tracción hasta una temperatura de unos $100^{\circ}C$. Así, el conductor po-

3256161



- dría ser por ejemplo elegido de entre cobre, aluminio, acero y las aleaciones respectivas y pueden usarse cordones metálicos estratificados o similares, derivados de ellos'. La selección de los materiales conductores metálicos se hará, en general, de acuerdo con las normas y guías usuales establecidas en la industria y conocidas por los expertos, con el fin esencial de llevar la carga de corriente especificada y como anticipación de las cargas de tracción y otras a las que podría verse sometido el cable'.
- 180'.- En la Fig. 2 se muestra, como realización más específica de los cables de alta tensión de este invento, una sección de un cable de corriente continua triaxial de 40.000 voltios portador de una corriente de unos 20 amperios. En la construcción de cable mostrada en la Fig. 2 un conductor
- 185'.- 10 de Cooperweld (formado por un núcleo de acero cobreado) No. 12 AWG 7 en cordón, está rodeado por una capa 11 conductora laminar extruída que comprende una composición conductora sustancialmente de acuerdo con el siguiente ejemplo 2 rodeando a la capa conductora 11 y en contacto sustancialmente íntimo y continuo con ella hay una composición aislante extruída que comprende una composición sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 3'. Una segunda capa concéntrica conductora 13 (de composición sustancialmente según el ejemplo 2) está extruída en torno de la capa aislante 12 y en contacto sustancialmente íntimo y continuo con ella y rodeando a la capa 13 hay un segundo conductor metálico, por ejemplo, una trenza 14 de blindaje de cobre estañado. El potencial de corriente continua de 40.000 voltios es aplicado al cable entre el conductor 10 y el conductor 14'. Sobre la trenza de
- 190'.- blindaje 14 hay una segunda pared de aislamiento de un cau-
- 195'.-
- 200'.-
- 205'.-

- 9 - 325611



cho de un copolimero de etileno extruído de modo similar a la capa 12 y en esencia de la misma composición que ella. Sobre la capa laminar concéntrica 12 hay un segundo conductor metálico 16, por ejemplo, una trenza de blindaje de cobre estañado. El potencial eléctrico entre los conductores 210.- 16 y 14 puede ser tan alto como de 600 voltios. Toda la estructura de cable de la Fig. 2 puede rodearse luego o envolverse con cualesquiera materiales usuales o convenientes y con preferencia se provee de una camisa de plástico. Como las 215.- especificaciones globales para el cable de la Fig. 2 requerían un diámetro D a través de la capa aislante 12 de unos 16,8 mm, es evidente que el diámetro requerido d a través de la capa conductora 11 debe estar dentro de la gama definida por las fórmulas 1 y 2 anteriores, es decir, entre unos 5,97 220.- mm y unos 6,7 mm. El diámetro real d a través de la capa 11 de la Fig. 2 tiene el valor de $6,14 \pm 0,075$ mm. Terminando el cable, la segunda capa conductora 13 de plástico tiene un espesor de pared de alrededor de 1 mm y una segunda capa aislante 15 tiene un espesor de pared de unos 1,15 mm. Las respectivas capas concéntricas laminares de plástico 11, 12, 13 225.- y 15 se aplican del modo usual por extrusión y luego se curan del modo habitual, ya sea aisladamente, ya en combinación, como sea conveniente'.

El cable de la Fig. 2, como se ha explicado arriba, 230.- cuando se ensayó con un equipo de detección sensible a 5 micro-culombios, mostró ausencia de corona a 40.000 voltios de corriente alterna. Los ensayos para las descargas en corona se realizaron de acuerdo con la publicación IPCEA-NEMA "Normas para alambres y cables aislados con caucho", parte 6.24 235.- de Enero de 1964. Las trenzas metálicas exteriores 14 y 16



- de la Fig. 2 no contribuyeron, según se vió, ni disminuyeron, a la ausencia de corona del cable y se han ensayado satisfactoriamente trozos de cable usando la capa conductora curada 13 como tierra sin el uso de estructuras o capas aplicadas concéntricamente en torno de ellas. Aunque las explicaciones anteriores se han dado con respecto a un cable de alta tensión triaxial, pueden prepararse también cables coaxiales siguiendo las enseñanzas de este invento, estando representados tales cables por los elementos estructurales mostrados en la Fig. 2 y terminando con una primera trenza metálica 14, y una camisa usual o recubrimiento aplicado luego sobre ella. Un cable coaxial de 40.000 voltios según se ha descrito, muestra también una sustancial ausencia de corona a 40.000 voltios de corriente alterna.
- 240.-
- 245.-
- 250.- De acuerdo con otro aspecto del presente invento se ha descubierto que cables eléctricos de alta tensión cuyas características satisfacen las anteriores fórmulas matemáticas 1 y 2 pueden formarse ventajosamente a partir de una lámina de plástico conductor sustancialmente exento de azufre, curado y extruído, que comprende un copolímero elastómero de etileno-propileno y un material conductor discontinuo tal como negro de humo conductor o similar; y una capa aislante no conductora en contacto sustancialmente continuo e íntimo con ella y que comprende un copolímero de etileno-propileno sustancialmente exento de azufre, elastómero, reticulado.
- 255.-
- 260.- El sistema según se define por este invento de capa conductora/capa aislante puede combinarse y repetirse según sea necesario o deseable para producir dispositivos conductores eléctricos de alta tensión resistentes al ozono y a las descargas en corona, para muchas aplicaciones eléctricas, con
- 265.-



270.- inclusión de cables multiaxiales. Las capas conductoras y aislantes se aplican de preferencia por extrusión, individualmente o en combinación, y las capas extruídas, se curan bidividualmente o en combinación, por tratamiento térmico o similar, ya en el momento de la extrusión o como sea necesario en cualquier momento posterior.

275.- Los copolímeros preferidos que se utilizan de acuerdo con el invento son materiales bien conocidos en la técnica como elastómeros normalmente sólidos con inclusión de polímero de alta y de baja densidad de etileno y propileno que comprenden 15 a 85 moles por ciento de propileno y, en general, al menos 15 moles por ciento de etileno. Incluidos en la definición de los copolímeros de este invento están los elastómeros normalmente sólidos apropiados que se conocen en la técnica como cauchos de etileno-propileno (EPR) y los terpolímeros de etileno-propileno (EPT y EPDM) con viscosidades Mooney (8 min. a 100°C) de al menos 25, estendiéndose la gama operable a 80 o más.

285.- En la composición conductora elastómera a base de copolímero de etileno-propileno, el copolímero estará mezclado y preparado con el material muy conductor discontinuo. Por material muy conductor discontinuo se entiende un conductor eléctrico, tal como un carbón muy conductor, como negro de humo, o un metal, en forma de partículas o de filamentos. La fase continua de la composición viene dada por la matriz de copolímero. Con preferencia, se empleará como material conductor un negro de humo del tipo conocido y clasificado como XCF en la técnica y definido como negro de humo de horno o negro "extra-conductor". Un negro de humo extra-conductor que se ha visto es particularmente adecuado en la práctica

290.-

295.-



300.- de este invento es el Vulcan XC-72, que es producido y vendido por la Cabot Carbon Company y que tiene un valor de resistencia en seco de unos 0,27 ohmios/cm a una densidad de 0,54 g/c.c. Pueden usarse como se desee otros negros comparables o equivalentes. En general, el negro de humo seleccionado se incorporará en la composición conductora en proporción de al menos 50% en peso del elastómero de etileno-propileno y, en general, no sustancialmente por encima de 100% de él.

305.- Las composiciones conductoras preferidas de este invento muestran sorprendentemente bajos valores de resistividad volumétrica de menos de sustancialmente 10 ohm/cm. Valores típicos de resistividad que pueden obtenerse están dentro de la gama de 1 ohm/cm y 10 ohm/cm, medidos, por ejemplo, según el ensayo D991-60 de la ASTM. Además, se ha descubierto con sorpresa que estos valores de resistividad son sustancialmente estables, con sólo ligeras variaciones, sobre la gama de temperaturas de 20° a 100°C.

315.- Las composiciones preferidas pueden ser curadas en cualquier forma conveniente o deseable, con inclusión de radiación pero, en general, se prefieren los medios de curado químicos. Se prefiere también que las composiciones estén sustancialmente libres de azufre y, por tanto, debe evitarse la vulcanización. La cura o curado químicos pueden obtenerse, por ejemplo, por la incorporación de una pequeña parte, como de 0,1 a 10 partes aproximadamente por ciento en peso de elastómero, de un agente de curado químico apropiado, que en esencia no contenga azufre, de un tipo generador de radicales libres. El curado se realiza entonces subsiguientemente calentado a las temperaturas de curado apropiadas. Aunque, por

320.-

325.-



- lo demás, los agentes de curado específicos pueden no ser críticos en sí mismos, deben elegirse de modo que, en una composición dada, no reaccionen durante ninguna etapa de tratamiento térmico intermedia. Aun cuando, en general, pueden usarse cualesquiera de los agentes de curado sustancialmente exentos de azufre usuales en la técnica anterior que hasta ahora han resultado adecuados para curar materiales polímeros del tipo del presente invento, no obstante, hay ciertos agentes de curado preferidos, por ejemplo los peróxidos orgánicos, particularmente de los tipos R-O-OR o R-O-O-R', en los cuales los radicales orgánicos R y R' pueden elegirse de la clase consistente en grupos alcohol, cicloalcohol, arilo, aralcohol, acilo, alqueno, cicloalqueno y aquellos otros que no hagan que el peróxido sea peligrosamente inestable o tan excesivamente estable que no reaccione en las condiciones de calor preferidas. Así, R y R' pueden comprender, además, como al menos un sustituyente individual en la molécula del peróxido, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, carboxi, peroxi y nitro. Peróxidos orgánicos preferidos son aquellos en los cuales R y R' son en cada caso un radical hidrocarbonado que contiene un átomo de carbono terciario unido a cada átomo de oxígeno del peróxido y al menos una de las R contiene al menos un radical aromático. Los peróxidos preferidos son los descritos en la Patente de EE.UU. de Precopio, No. 3.079.370, que se incorpora a esta memoria como referencia. De los peróxidos preferidos, uno que ha resultado ser muy adecuado en la práctica de este invento es el peróxido de di-alfa-cumilo (denominado en lo que sigue peróxido de dicumilo). Los peróxidos, en general, estarán presentes en 0,1 a 10% en peso del copolímero y,
- 330.-
- 335.-
- 340.-
- 345.-
- 350.-
- 355.-



con preferencia, en proporción aproximada de 1 a 10% en peso del mismo.

- Otros agentes de curado que son especialmente adecuados en la preparación de las composiciones conductoras preferidas comprenden las dioximas y los derivados de dioxima, con inclusión de las dioximas alifáticas, por ejemplo, de succinaldehído, 2,5-hexanodionadioxima y dioxima del aldehído glutárico; y las dioximas aromáticas. Las dioximas preferidas son las de quinona aromáticas, son inclusión, por ejemplo, de la p-quinonadioxima, p-benzoquinonadioxima, tetracloro-p-benzoquinonadioxima, 2,5-dicloro-p-benzoquinonadioxima, etc. Incluidos dentro de la definición, en esta memoria, de las quinonadioximas aromáticas, están sus tautómeros, incluidos, por ejemplo, p-dinitrosobenceno, poli-p-dinitrosobenceno, etc. Las dioximas se usan en general en la cantidad de 0,1 a 10% en peso aproximadamente con respecto al copolímero de etileno-propileno. Un sistema de curado preferido para las composiciones conductoras comprende un peróxido orgánico y una dioxima, estando presentes los componentes respectivos en las proporciones arriba mencionadas e incluyendo de preferencia 1 a 10% en peso del copolímero de etileno-propileno de un peróxido orgánico, por ejemplo, uno del tipo R-O-O-R' en el que cada R es un radical hidrocarbonado contenido un átomo de carbono terciario unido a cada átomo de oxígeno del peróxido y al menos una de las R' contiene por lo menos un radical aromático; y aproximadamente 0,1 a 5% en peso con respecto al copolímero de etileno-propileno, de una dioxima que es con preferencia una dioxima de quinona.
- 360.-
- 365.-
- 370.-
- 375.-
- 380.-
- 385.- Un copolímero de etileno-propileno es un elastómero -

325611

- 15 -



sustancialmente saturado y es bien conocido en la técnica que surgen ciertas dificultades cuando se intenta la reticulación con reactivos generadores de radicales libres, como por ejemplo, peróxido de dicumilo. Se han señalado en la técnica anterior cierto número de agentes auxiliares del curado, pero muchos de ellos han mostrado deficiencias y los polímeros reticulados resultantes así producidos no han tenido siempre las propiedades requeridas o deseables, por ejemplo, en una capa aislante eléctrica extruída resistente al ozono. Se ha encontrado, sin embargo, que curando un copolímero elastómero de etileno-propileno en presencia de una pequeña cantidad de un polibutadieno normalmente líquido, de poco peso molecular, resulta un producto en elevado estado de curado, que muestra propiedades superiores tanto desde el punto de vista eléctrico como del de la resistencia al envejecimiento por calor. Los polibutadienos de bajo peso molecular preferidos son líquidos a las temperaturas ambiente y exhiben viscosidades dentro de la gama de 500 a 5.000 poises, prefiriéndose la gama de 900 a 1100 poises. Un polibutadieno que ha resultado ser muy satisfactorio, por ejemplo, es el Buton 150, vendido por Enjay Chemical Company, y que se caracteriza además por tener una relación de adición 1,2 a 3,4 de aproximadamente 3 a 1. Los polibutadienos líquidos, tal como se emplean en la práctica de este invento, pueden estar presentes en una gama de aproximadamente 1 a 10% en peso del copolímero de etileno-propileno.

En ciertas aplicaciones, se ha visto que es deseable habilitar una composición de curado ternaria que comprenda un peróxido orgánico, un polibutadieno líquido y un vinil silano. Los productos derivados de ella poseen, como en las otras



composiciones preferidas, excelente resistencia al ozono y a las descargas en corona, así como estabilidad al agua desde el punto de vista eléctrico inesperada y aumentada. Los vinil silanos preferidos, con inclusión de los vinil silanos de alcoxi inferior, como, por ejemplo, vinil-tris-(2-metoxietoxilo)-silano, pueden estar presentes en proporción de 0,25 a 8% en peso del copolímero de etileno-propileno.

420.- Se ha visto además que las propiedades de las composiciones curadas y, en particular, las composiciones aislantes, pueden mejorarse proveyendo una pequeña cantidad de una carga de polietileno en la mezcla de base a partir de la cual se forman los copolímeros curados. Los polietilenos a que se hace referencia aquí son materiales polímeros formados por la polimerización de etileno y se describen en la Patente de los EE.UU. de Fawcett y col. No. 2.153.553 y en Modern Plastics Encyclopedia, Nueva York, 1949, páginas 268 a 271.

425.- Estos materiales polímeros son sólidos normalmente, aunque no queda excluido el polietileno líquido, y se forman por la polimerización de etileno a temperaturas y presiones elevadas.

430.- Los pesos moleculares de estos polímeros pueden fluctuar entre 2.000 y 30.000 o más para la forma sólida del polietileno. Ejemplos específicos de polietileno comercial son los polietilenos vendidos por E.I. duPont de Nemours and Co., Inc., de Wilmington, Delaware, EE.UU. como los Alathons 1, 3, 10, 12, 14, etc., los vendidos por la Bakelite Company, como Marlex 20, 50 etc. Otros polietilenos de diversos pesos moleculares se describen en Industrial and Engineering Chemistry, por Lawton y col, 46, páginas 1702-1709 (1954).

435.- Un excelente análisis de polietileno de baja presión dentro del alcance de este invento se encuentra en Modern Plastics,

440.-

445.-

- 17 325611



vol. 33, No. 1 (Septiembre 1955), comenzando en la pág. 85.
Las adiciones de polietileno como se han descrito en lo que
antecede, pueden estar presentes deseablemente en cantida-
des de hasta 25 partes % en peso del copolímero de etileno-
450.- propileno.

Las composiciones de este invento pueden incluir ade-
más pequeñas cantidades, es decir, hasta unas pocas unida-
des por ciento, de antioxidantes, cuya selección puede ha-
cerse según la conveniencia. Entre los antioxidantes usua-
455.- les que pueden usarse en la práctica de este invento están
los éteres de hidroquinona, diversas hidroquinonas sustitui-
das, aril aminas con sustitución hidrocarbonada y diversos
derivados de anilina, tolilaminas formuladas como ceras, di-
versas naftilaminas sutituidas, hidroquinoleínas polimeriza-
460.- das, fenilendiaminas sustituidas, diversos fenoles y deriva-
dos del fenol y similares, bien conocidos en la técnica.

Las composiciones de este invento pueden incluir además
como sea necesario cargar, colorantes, pigmentos, plastifi-
cantes, estabilizadores, agentes auxiliares del tratamien-
465.- to, agentes dispersantes, auxiliares del curado y similares.
En general, los materiales de adición en las composiciones
conductoras de este invento deben elegirse de modo que no
afecten de modo perjudicial a la conductividad del polímero
final curado y, salvo para el negro de humo conductor, cua-
470.- lesquiera cargas que se usen estarán preferiblemente en can-
tidades relativamente pequeñas. Las composiciones aislantes
de este invento, por supuesto, pueden comprender cualquier
material de carga adecuado o conveniente, con inclusión de
los empleados usualmente en la técnica y derivados tratados
475.- de los mismos, en las cantidades usualmente empleadas.

- 3-25611



Los siguientes ejemplos ilustran todavía las composiciones conductoras preferidas del presente invento. Todas las partes son en peso.

Ejemplo 1.

- 480'.- 100 partes de caucho de etileno-propileno (Dutral N-35), 8 partes de peróxido de dicumilo (Di-Cup 400), 1 parte de p-quinonadioxima (GMF-SD), 70 partes de negro de humo extraconductor (Vulcan XC-72), 5 partes de óxido de cinc, 5 partes de cera microcristalina (Sunoco Anti-Chek), y 5 partes de un aceite pesado (Circosol 2XH) se mezclaron del modo usual y se curaron.

490'.- El compuesto semi-conductor elastómero reticulado del ejemplo 1 tenía una resistencia a la tracción de 124 kgs/cm², un alargamiento de 354%, un módulo 200% de 1090, una dureza Shore A de 72, una viscosidad Mooney a 155°C de 69, un peso específico de 1,142, una resistividad superficial de 123 ohmios por 6,5 cm². y una resistividad volumétrica de 7 ohmios/cm.

495'.- El compuesto del Ejemplo 1 mostró todavía propiedades muy buenas al envejecimiento, medidas en conservación porcentual, como se muestra por la siguiente Tabla:

Tabla 1

	<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Resist. a la tracción</u>	<u>Alargamiento</u>
	7 días	121°C.	74%	87%
500'.-	14 días	121°C.	87%	90%
	7 días	150°C.	57%	75%
	14 días	150°C.	36%	62%

505'.- La fórmula del ejemplo 1 se mezcló del modo usual y se aplicó por extrusión sobre un alambre No. 12-19 para dar un producto de extrusión liso, flexible y tenaz de 0,50 mm. de



510.- espesor. Noventa centímetros del producto de extrusión se sumergió en agua y mostró una resistencia eléctrica de 7000 ohmios entre el conductor y el agua. La resistencia al ozono fué excelente y una muestra del producto de extrusión no indicó agrietamiento después de 100 horas a 25°C, con alargamiento de 25% y en presencia de 0,03% en volumen de ozono. Un caucho conductor de estireno-butadieno preparado de modo similar no era resistente al ozono en las mismas condiciones, y una muestra de extrusión se agrietó y rompió en numerosos puntos. Así, las composiciones preferidas de este invento, como puede verse, proporcionan una combinación insólita, inesperada y valiosa de propiedades, con inclusión de buena resistencia al ozono, flexibilidad, envejecimiento al calor y conductividad, y son ideal e impredeciblemente adecuadas para aplicaciones de alta tensión.

520.- Ejemplo 2.

525.- Cien partes de un caucho de etileno-propileno (Dutral N35), 70 partes de negro de humo extra-conductor (Vulcan XC-72, 8 partes de peróxido de dicumilo (Di-Cup 40C), 1 parte de p-quinonadioxima (GMF-SD), 1 parte de N-N'-di-beta-naftil-p-fenilendiamina (AgeRite Blanca), 5 partes de cera microcristalina (Sunoco Anti-Check), 5 partes de óxido de cinc, t y 5 partes de aceite pesado (Circosol 2XH) se mezclaron y prepararon del modo usual y se curaron. La composición de este ejemplo mostró las mismas deseables y excepcionales propiedades que la del ejemplo 1, con inclusión de excelente aptitud para la elaboración en extrusiones de pared delgada, coste razonable, resistencia al ozono, buen envejecimiento (clasificación unos 90°C), buenas propiedades físicas, y 535.- flexibilidad. Además, a causa de la resistividad volumétrica



ca inesperadamente baja (7 ohmios/cm) y baja resistividad superficial (123 ohmios por 6,5cm²), el compuesto de este ejemplo es idónea e insólitamente adecuado como composición eléctricamente conductora en cables de alta tensión.

540.- Los siguientes ejemplos ilustran aún las composiciones aislantes preferidas de este invento. Todas las partes son en peso.

Ejemplo 3.

545.- Cien partes de caucho de etileno-propileno (EPR-404), 3 partes de polibutadieno líquido (Buton 150), 3,2 partes de peróxido de dicumilo (Di-Cup R), 1 parte de trimetil-dihidroquinoleína polimerizada (AgeRite Resin D), 120 partes de Whitetex tratada con tetrámero (este material de carga se describe en detalle en la Patente de EE.UU. de Martens y Rothenberg No. 3.148.169), 5 partes de aceite para usos eléctricos (Sun XX oil), y 1 parte de estearato de cinc se mezclaron y curaron del modo usual. La fórmula de este ejemplo es especialmente valiosa como material eléctrico aislante extruible a causa de su excepcional resistencia a las descargas en corona, baja capacitancia inductiva específica, bajo factor de potencia, resistencia al seguimiento, flexibilidad, resistencia al ozono, excelente aptitud para la elaboración y bajo coste.

550.-

555.-

Ejemplo 4.

560.- En este ejemplo se prepara primero una formulación consistente en 90 partes de caucho de etileno-propileno (Dutral N-35), 10 partes de polietileno (DYNH-1), 2 partes de peróxido de dicumilo (Di-Cup R), 0,5 partes de vinil-tris-(2-metoxietoxi)-silano (Vinyl Silane A172), 0,5 partes de trimetil-dihidro-quinoléina polimerizada (AgeRite Resin D), 100

565.-



partes de arcilla calcinada (Translink Clay), 3 partes de óxido de cinc y 2 partes de dióxido de plomo. En un modo preferible de tratamiento los mencionados ingredientes se mezclan físicamente mediante un proceso usual y luego se mezclan con 3 partes en peso de polibutadieno líquido (Buton 150), siendo la preparación final mezclada y tratada al calor durante 3 minutos a 165-182°C. La formulación de este ejemplo, como la del Ejemplo 3, es excepcionalmente adecuada como material eléctricamente aislante aplicable por extrusión.

Ejemplo 5.

100 partes de caucho de etileno-propileno, 5 partes de polibutadieno líquido (Buton 150), 8 partes de peróxido de dicumilo (Di-Cup 40C), 60 partes de Whitetex tratada tetrámera, y 5 partes de aceite para usos eléctricos (Sun XX oil), se mezclaron y curaron del modo usual.

Ejemplo 6.

Este ejemplo es idéntico al ejemplo 5, salvo que, en lugar del polibutadieno del ejemplo 5, se usaron 0,25 partes de azufre, ilustrativo de un auxiliar usual del curado.

Las propiedades físicas y eléctricas comparativas de los productos de los ejemplos 5 y 6 se muestran en las siguientes Tablas 2 y 3.

Tabla 2

590.-	<u>Propiedades físicas</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6</u>
	Módulo original, kgs/cm ² .	16	12
	Res. a la tracción, kgs/cm ² .	35	46
	Alargamiento %	555	889
	7 días a 150°C		
595.-	Módulo kgs/cm ² .	31	10
	Res. tracción kgs/cm ² .	45,5	21
	Alargamiento %	415	939



Tabla 3

	<u>Propiedades eléctricas a 100°C</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6</u>
600.-	Factor de potencia %	0,76	0,83
	Capacitancia inductiva específica	2,42	2,58
	Resistividad volumétrica (10^{12} ohmios por cm. en cuadro)	959	222

El empleo del agente auxiliar de curado de polibutadieno líquido, no sólo da como resultado un producto curado de propiedades excepcionales, sino que también confiere un sorprendente aumento de la aptitud para la elaboración en las formulaciones sin curar. Este aumento viene demostrado en la Tabla 4 siguiente donde los ejemplos 7, 8 y 9, respectivamente, comprenden, como agentes auxiliares del curado, en formulaciones por lo demás iguales, azufre, polibutadieno líquido y polibutadieno sólido (cis 1,4)¹.

Tabla 4

	<u>Ingredientes.</u>	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Ejemplo 8</u>	<u>Ejemplo 9</u>
615'-	EPR-404	100	100	100
	Arcilla Whitetex tratada con tetrámero (1)	60	60	60
	Aceite Sun XX	5	5	5
	AgeRite blanca	1	1	1
620.-	Azufre	.25	-	-
	Buton 150	-	5	-
	Budene 501 (2)	-	-	5
	Di-Cup 40C	8	8	8
	(Curado, 3 min. a 180°C)			
625'-	<u>Propiedades físicas originales.</u>			
	Módulo 200% (kgs/cm².)	16	15,8	13,2
	Res. a la tracción (kgs/cm²).	52,6	34,7	35,9
630'-	Alargamiento %	933	555	668



Envejecido 7 días a 150°C

Módulo 200% (Kgs/cm ²)	10,1	31	25
Res. a la tracción (kgs/cm ²)	21,1	44,8	43
Alargamiento %	939	415	548

635.- Aptitud para la elaboración buena excelente mala

(1) Patente de EE.UU de Martens-Rothenberg No 3.148.169

(2) Budene 501 = cis 1,4-polibutadieno (sólido)

Aun cuando, en general, son muy convenientes los procedimientos usuales de formulación, mezcla y curado, y son los

640.- preferidos, en la práctica de este invento hay ciertos casos,

como en el Ejemplo 4 anterior, en que variaciones en estos métodos pueden ayudar al tratamiento o a la preparación de un producto más aceptable. Tales modificaciones del procedimiento en la práctica del invento se elegirán en general

645.- cuando sean apropiadas o convenientes por los expertos. En ciertas aplicaciones, sin embargo, se ha visto que pueden prepararse productos mejorados por un nuevo procedimiento de mezcla y curado que se discuten luego con referencia a la Tabla 5.

650.- Este sistema único de mezcla y curado hace posible emplear arcillas calcinadas (por ejemplo, Whitetex No. 2 y Translink) para conservar las buenas propiedades eléctricas y mejorar todavía las propiedades físicas necesarias para cables de alta tensión. El proceso de mezcla requiere dos

655.- componentes - una mezcla de base y una mezcla de aceleración. La mezcla de base contiene el polibutadieno y todos los ingredientes de la formulación (véase la Tabla 5) salvo el nivel silano y el peróxido. La mezcla de base se incorpora de 6 a 10 minutos en un Banbury y se deja caer a una tempe-

660.- ratura de 160-177°C (tratamiento térmico). Este compuesto se



amasa brevemente en un molino de dos rodillos, luego se saca y se deja enfriar. La mezcla final puede prepararse en un Banbury, un molino de dos rodillos o similar. Primero, la mezcla de base se añade al molino o al Banbury y se mezcla brevemente. Esto va seguido por la adición de la mezcla de aceleración. La acción de mezclar prosigue 1 a 2 minutos con enfriamiento para controlar la temperatura de la composición a 93-107°C. El compuesto acelerado se saca del mezclador, se enfría y se cura, por ejemplo, 5 minutos a 180°C en una prensa o 1 minuto a 16,10 kgs/cm². de vapor.

En la siguiente Tabla 5 se dan datos y formulaciones que indican cuán específico es este sistema de mezcla y curado en los compuestos cargados con arcilla calcinada. La composición del ejemplo 13 ha sido ensayada con éxito como aislamiento para cables de fuerza de 35.000 voltios y en cuanto a su estabilidad frente al agua, habiendo demostrado ser muy satisfactoria. Una ligera modificación del ejemplo 13 utilizando un terpolímero de etileno-propileno (EPT) en lugar del copolímero EPR ha demostrado dar buenas propiedades eléctricas con inclusión de la estabilidad respecto al agua. Los terpolímeros dentro del alcance del invento incluyen entre otros los citados y discutidos en los trabajos presentados en el Philadelphia Rubber Group Symposium, del 24 de Enero de 1964; The New York Rubber Group Symposium, del 18 de Octubre de 1963; y la Joint Meeting of the Divisions of Rubber Chemistry, American Chemical Society y Chemical Institute of Canada, Toronto, del 7 a 10 de Mayo de 1963. Un terpolímero preferido es el descrito en la Patente de los EE.UU No. 3.000.866. Ejemplos específicos de terpolímeros comerciales adecuados son Enjay Ept 3509; Nordel 1040 de Du-



Pont, y Royalene 200, Royalene X-301 y Royalene X-400 de Naugatuck

Tabla 5

	<u>Mezcla de base</u>	<u>Ej. 10</u>	<u>Ej. 11</u>	<u>Ej. 12</u>	<u>Ej. 13</u>
695.-	Polímero EPR (EPR 404 o Dutral N-35)	95	100	95	100
	Polietileno (DYNH-1)	5	-	5	-
	Oxido de cinc	3	3	3	3
	Dióxido de plomo	2	2	2	2
700.-	Flectol-H (1)	-	-	-	-
	Resina AgeRite D (1)	.5	1	.5	-
	Arcilla Whitetex tratada con tetrámero (2)	100 ⁽⁴⁾	100 ⁽⁴⁾	100 ⁽⁴⁾	-
	Arcilla Translink	-	-	-	100 ⁽⁴⁾
705.-	Vinil silano A172 (3)	-	-	1	-
	Buton 150	5	3	-	5
	Flexon 865 Aceite	-	-	-	5
	<u>Mezcla de aceleración.</u>				
	Butón 150	-	-	5	-
710.-	Vinil Silano A172	1	1	-	1.5
	Di-Cup R	3	3	3	3
	Curado, 5 min. a 180°C:				
	Módulo 200% kg/cm ² .	-	60,6	-	58,6
	Res. a la tracción kg/cm ² .	70,07	68,32	49,84	70,42
715.-	Alargamiento %	203	266	260	260
	(1) Trimetilquinoleína polimerizada				
	(2) Patente de EE.UU. No. 3.148.169 de Martens-Rothenberg				
	(3) Vinil tris-(2-metoxietoxi)-silano				
	(4) Puede estar presente en 50-190 partes del elástomero %				
720.-	y preferiblemente en la gama de 80-150 partes % del mismo.				



Las composiciones elastómeras aislantes, como se ha mos-
trado en lo que antecede, son eficaces para reducir la des-
carga, en corona, en especial en combinación con las compo-
siciones conductoras de copolímero de etileno-propileno, y a-
demás son insólita e inesperadamente resistentes al deterio-
ro y a la degradación en condiciones de descarga en corona y
fenómenos similares de ionización. En una serie de ensayos,
se determinó del modo usual la resistencia a la descarga en
corona disponiendo paneles curados de 0,63 mm de la compo-
sición aislante entre electrodos circulares. El electrodo in-
ferior tenía un diámetro de 25 mm con los bordes redondeados
a 1,6 mm de radio, y el electrodo superior tenía 12,7 mm de
diámetro con bordes redondeados a 1,6 mm de radio y la tempe-
ratura del ensayo fué de 80°C. Las composiciones aislantes
de caucho de etileno-propileno, preparadas de acuerdo con es-
te invento, mostraron vidas del orden de 1300 minutos. Otros
aislamientos para cables de alta tensión, en el mismo ensayo,
mostraron vidas de 25 a 40% de este valor. Además, para de-
terminar la resistencia a la descarga en corona, muestras de
alambre aisladas con el copolímero aislante de etileno-pro-
pileno aplicado por extrusión y curado, se probaron en agua
(para dar el electrodo de masa) en condiciones extremas de
descarga en corona, sin tomar medidas para aliviar la descar-
ga, y estas muestras duraron hasta 500 horas sin fallo. En
condiciones similares, los aislamientos usuales de la técni-
ca anterior fallaron invariablemente en cuestión de minutos.

Todas las composiciones preferidas del invento, con in-
clusión de las composiciones conductoras y aislantes, mues-
tran la insólita resistencia a la descarga en corona. Como

- 27 - 325611



- la descarga en corona, por ionización atmosférica, generará ozono, una medida definitiva aceptada de la resistencia a la descarga en corona será por la determinación de la estabilidad de estas composiciones, y de los cables eléctricos preparados con ellas, en un ambiente ozonolítico. Cada una de las composiciones curadas de este invento, según se ha visto, es sustancialmente resistente a la degradación o deterioro por el ozono cuando se expone, con alargamiento de 25%, durante 100 horas, a 25°C, a una atmósfera con 0,03% en volumen de ozono. Otra medida de la estabilidad en condiciones de ionización es el "Coast Guard Corrosion Test" en el cual un alambre de cobre enrollado se mantiene durante 7 días a 70°C con humedad relativa del 100%. Muestras de las composiciones preferidas de este invento, ensayadas de este modo, mostraron sorprendentemente ausencia virtual de corrosión del alambre de cobre y cambio de resistividad porcentual sustancialmente cero. En estas condiciones, muestras de los aislamientos de elastómeros de la técnica anterior, usuales, mostraron invariablemente cambios sustanciales de resistividad e importante corrosión del alambre de cobre.
- 755.-
- 760.-
- 765.-
- 770.-

N O T A.-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

- 775.- 1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de cables para corriente continua de alta tensión de potencial eléctrico E, caracterizadas porque los mismos comprenden un conductor metálico lineal, un conductor elastómero estratificado concéntricamente sobre el conductor metálico, un no

325611



- 780.- conductor estratificado concéntricamente sobre el conductor elastómero en contacto íntimo sustancialmente continuo con él, teniendo el cable un diámetro D a través del no conductor y un diámetro d a través del conductor elastómero, satisfaciendo el esfuerzo eléctrico mínimo S_{min} en la cara de contacto del conductor elastómero y el no conductor la ecuación
- 785.-
$$S_{min} = \frac{2E}{d \log_e n}$$
 donde n es un valor dentro de la gama de 2,50 a 2,80 y es sustancialmente igual a la relación D/d, estando el cable sustancialmente exento de corona a un voltaje de corriente alterna igual en esencia a E.
- 790.- 2º.- Mejoras según el punto 1º, caracterizadas porque el cable comprende en combinación un blindaje consistente en un segundo conductor elastómero estratificado concéntricamente sobre el no conductor y en contacto sustancialmente con él.
- 795.- 3º.- Mejoras según los puntos 1º o 2º, caracterizadas porque el cable comprende, en combinación, un segundo conductor metálico que rodea concéntricamente al segundo conductor elastómero, un segundo no conductor que rodea concéntricamente al segundo conductor metálico, y un tercer conductor metálico que rodea concéntricamente al segundo no conductor.
- 800.- 4º.- Mejoras según los puntos 1º, 2º o 3º, según las cuales el conductor elastómero comprende una composición elastómera curada, sustancialmente exenta de azufre, eléctricamente conductora, extruída, que tiene una resistividad volumétrica de no más de 10 ohmios/cm.
- 805.- 5º.- Mejoras según el punto 4º, según las cuales la composición elastómera sustancialmente exenta de azufre comprende un copolímero elastómero de etileno y una olefina C_3 a C_4 y un negro de humo conductor.

325611



- 810.- 6º.- Mejoras según el punto 5º, según las cuales la composición elastómera sustancialmente exenta de azufre comprende un copolímero elastómero de etileno y propileno, y negro de humo extra-conductor en proporción en peso de al menos 50% del copolímero, y un agente de curado de peróxido, siendo la composición curada sustancialmente resistente al ozono bajo alargamiento del 25% durante al menos 100 horas a 25°C en presencia de 0,03% en volumen de ozono.
- 815.- 7º.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1º a 6º, según las cuales el no conductor comprende una composición exenta de azufre en esencia, curada, resistente sustancialmente al ozono, que comprende un elastómero de copolímero de etileno.
- 820.- 8º.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE CABLES PARA CORRIENTE CONTINUA DE ALTA TENSION", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 828 líneas y a título de ejemplo se representa en los adjuntos dibujos.

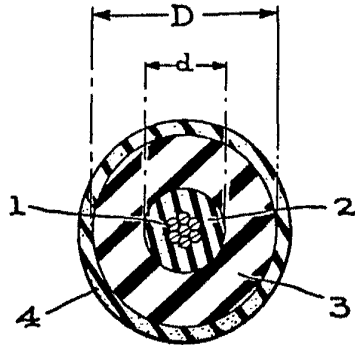
Madrid, 16 ABR. 1966

325611

GENERAL ELECTRIC COMPANY.

HOJA UNICA.

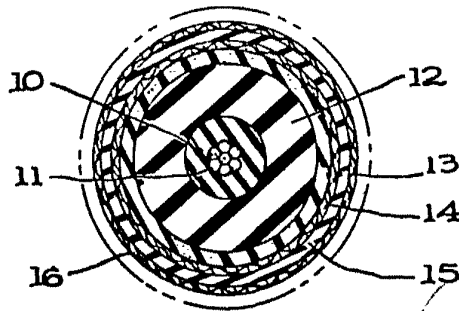
ESCALA VARIABLE.



325611

FIG. 1.

FIG. 2.



Madrid, 16 ABR. 1966

A large, handwritten signature or scribble in black ink, located below the date and extending across the bottom right portion of the page.