



*No 325.612*

**325612**

**325612**

**MEMORIA DESCRIPTIVA.**  
=====

**PATENTE DE INVENCION.**

**P A I S : ESPAÑA.**

**DURACION = 20 AÑOS.**

**OBJETO : "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA  
"FABRICACION DE CABLES ELECTRICOS".**

=====

**A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.**

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

**Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.**

(P. 2.407-B, A-R).  
(Docket 2D-922).



325612

Este invento se refiere a composiciones elásticas curables, al método de preparación en forma curada y a cables eléctricos aislados recubiertos con tales composiciones.

En los cables eléctricamente conductores o similares

- 5.- se ha encontrado que es esencial para muchas aplicaciones en la técnica anterior, disponer una o más capas o láminas de un material conductor o semi-conductor a base de plástico. Por "material conductor o semi-conductor a base de plástico" se entiende simplemente una composición que comprende
- 10.- una sustancia conductora discontinua (es decir, en forma de partículas) en combinación con un material aglutinante o matriz no conductor, plástico o elastómero; la composición conductora, aunque es un conductor relativamente bueno, tiene no obstante, una resistividad específica mayor que el conductor metálico. Es esencial que los materiales conductores sean mutuamente compatibles con el aislamiento y que adhieran a él, con el fin de que sus caras de contacto puedan ser sustancialmente continuas o íntimas y de que se eviten cualesquiera concentraciones de campos eléctricos y la eventual perforación en cualquier punto de discontinuidad, por ejemplo, en una bolsa de aire existente entre las caras de contacto. La técnica anterior ha dado capas conductoras que comprenden un polietileno reticulado y un carbón conductor, tal como negro de humo. Esta capa conductora, según se ha
- 25.- visto, es utilísima en combinación 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 después, como se desee. Sin embargo, las composiciones conductoras de polietileno reticulado no han demostrado poder conseguir las bajas resistividades específicas deseadas que son esenciales en aplicaciones de alta tensión. Además, las composiciones de polietileno curado, aunque exhiben propiedades eléctricas y térmicas superiores en general a las composiciones elastómeras de la técnica anterior vulcanizadas, no poseen estabilidad adecuada en condiciones de ionización o en presencia de ozono.

Por consiguiente, es un objeto principal del presente invento crear composiciones conductoras elastómeras mejoradas, resistentes al ozono y a las descargas en corona, con baja resistividad específica y que sean de especial utilidad en dispositivos conductores de alta tensión. Otro objeto de este invento es proporcionar composiciones aislantes elastómeras resistentes a las descargas en corona y al ozono que sean también compatibles con las composiciones conductoras de este invento. Todavía otro objeto de este invento es crear dispositivos eléctricamente conductores que comprendan las composiciones conductoras de este invento. Todavía otro objeto de este invento es crear cables eléctricos que comprendan las composiciones conductoras y aisladoras de este invento.

De acuerdo con un aspecto del presente invento, se ha descubierto que pueden formarse ventajosamente cables eléctricos o similares a partir de una lámina de plástico conductora sustancialmente exenta de azufre, curada y extruída, que comprende un copolímero elastómero de etileno y propile-



- no y un material discontinuo, muy conductor, tal como negro de humo conductor o similar; y una capa aislante no conductora en contacto íntimo continuo con ella y que comprende un copolímero de etileno-propileno sustancialmente exento de azufre, elastómero, reticulado. El sistema, según es definido por este invento, de capa conductoras capa aislante, pues de combinarse y repetirse como se precise o como se desee, para producir dispositivos conductores eléctricos resistentes al ozono y a las descargas en corona para muchas aplicaciones, con inclusión de cables multi-axiales. Las capas conductoras y aislantes se aplican preferiblemente por extrusión, aisladamente o en combinación, y las capas extruídas, individualmente o en combinación, se curan, por ejemplo por tratamiento térmico o similar, ya sea en el momento de la extrusión o como sea necesario, en cualquier momento posterior.
- 60.-
  - 65.-
  - 70.-

Los copolímeros que se utilizan de acuerdo con el invento son materiales bien conocidos en la técnica como elastómeros normalmente sólidos de etileno y propileno que comprenden de 15 a 85 moles por ciento de propileno y al menos 15 moles por ciento de etileno. Incluidos en la definición de los copolímeros de este invento están los elastómeros apropiados, normalmente sólidos, que se conocen en la técnica como cauchos de etileno-propileno (CEP) y terpolímeros de etileno y propileno (TEP y DMEP) con viscosidades Mooney (8 min. a 100°C) de al menos 25, extendiéndose la gama de viscosidad operable hasta 80 o más.

- 75.-
- 80.-

En la composición de este invento a base de copolímero elastómero conductor de etileno-propileno, el copolímero será mezclado con un material muy conductor discontinuo.

- 85.-

325612



- 5 -

- Por "material muy conductor discontinuo" queremos dar a entender un conductor eléctrico tal como un negro de humo muy conductor, o un metal, en forma de partículas o de filamentos. La fase continua de la composición viene dada por la
- 90.- matriz de copolímero. Con preferencia, se empleará como material conductor un negro de humo del tipo conocido y clasificado en la técnica como XCF y definido como negro de horno o negro de humo "extra-conductor". Un negro de humo extraconductor que, según se ha visto, resulta particularmente adecuado en la práctica de este invento es el vulcan
- 95.- XC-72, producido y vendido por Cabot Carbon Company y que tiene un valor de resistividad en seco de 0,27 ohm/cm aproximadamente, a una densidad de 0,54 g/cc. Pueden usarse si se desea otros negros de humo equivalentes o comparables.
- 100.- En general, el negro de humo seleccionado se incorporará en la composición conductora en proporción de al menos 50 por ciento en peso del elastómero de etileno y propileno y, en general, en no más de sustancialmente 100% de la misma.
- Un descubrimiento inesperado de este invento es que
- 105.- las composiciones conductoras del mismo muestran valores de resistividad sorprendentemente bajos, de menos de, sustancialmente, 10 ohm/cm. Los valores típicos de resistividad que pueden obtenerse por la puesta en práctica de este invento están dentro de la gama de 1 ohm/cm y 10 ohm/cm,
- 110.- medidos, por ejemplo, según el ensayo ASTM D991-60. Además, se ha descubierto con sorpresa que estos valores de resistividad son sustancialmente estables, sufriendo sólo ligeras variaciones, sobre la gama de temperaturas de 20°C a 100°C.
- 115.- Agente de curado o de reticulación preferidos para las



- composiciones elastómeras del invento son los peróxidos orgánicos, particularmente del tipo general R-O-O-H o del tipo general R-O-O-R', en los que los radicales orgánicos R y R' pueden elegirse de la clase consistente en alcohol, cicloalcohol, arilo, aralcohol, acilo, alqueno, cicloalqueno y aquellos otros grupos funcionales que no hagan que el peróxido sea peligrosamente inestable o que no lo hagan tan excesivamente estable como para que no reaccione en las condiciones de calor preferidas. Así, R y R' pueden
- 120.- comprender, todavía, al menos como uno de los sustituyentes de la molécula del peróxido, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, carboxi, peroxi y nitro. Peróxidos orgánicos preferidos son aquellos en los que R y R' son en cada caso un radical hidrocarbonado que contenga un átomo de carbono terciario unido a cada átomo de oxígeno del peróxido y al menos una de las R contenga al menos un radical aromático. Los peróxidos preferidos son los descritos en la Patente de los EE.UU. N.º. 3.079.370, que se incorpora a esta Memoria como referencia. De los peróxidos preferidos uno que ha resultado ser muy conveniente en la práctica de este invento es
- 135.- el peróxido de di-alfa-cumilo (denominado en lo que sigue peróxido de dicumilo). Los peróxidos, en general, estarán presentes en cantidades que van desde 0,1 a 10 por ciento en peso del copolímero y, con preferencia, en proporción de aproximadamente 1 a 10% en peso del mismo.
- 140.-

Otros agentes de curado que son especialmente adecuados en la preparación de las composiciones conductoras de este invento comprenden las dioximas y los derivados de dioximas con inclusión de dioximas alifáticas, por ejemplo,

145.- dioxima de aldehído succinico, 2,5-hexanodionadioxima y

325612



- 7 -

16

- dioxima de aldehído glutárico; y las dioximas aromáticas. Las dioximas preferidas son las dioximas de quinona aromáticas con inclusión, por ejemplo, de la para-quinona-dioxima, para-benzoquinona-dioxima, tetracloro-parabenzquinona-dioxima, 2,5-dicloro-para-benzoquinona-dioxima, etc. Incluidos dentro de la definición de esta Memoria para las quinonadioximas aromáticas están los tautómeros de las mismas con inclusión, por ejemplo, del para-dinitrosobenceno, poli-paradinitrosobenceno, etc. Las dioximas se usan generalmente en
- 150.- la gama de aproximadamente 0,1 a 10% en peso 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 antes mencionadas
- 155.- e incluyendo preferiblemente 1 a 10% en peso del copolímero de etileno-propileno, de un peróxido orgánico, como uno del tipo R-O-O-R' en el cual cada R es 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
- 160.- al 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 quinonadioxima.
- 165.-

- Un copolímero de etileno-propileno es un elastómero sustancialmente saturado y se sabe bien en esta técnica que
- 170.- surgen ciertas dificultades cuando se intenta la reticulación con reactivos que generan radicales libres como, por ejemplo, peróxido de dicumilo. La técnica anterior ha señalado cierto número de los denominados auxiliares del curado, pero muchos han exhibido inconvenientes y los polímeros reticulados resultantes así producidos no siempre han tenido
- 175.-

325612

- 8 -

10



las propiedades requeridas o deseables en, por ejemplo, una capa aisladora eléctrica extruída. Otro descubrimiento de este invento consiste en 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 envejecimiento al calor. Los polibutadienos de peso molecular bajo que se prefieren son líquidos a temperaturas ambiente y exhiben viscosidades dentro de la gama de 500 a 5000 poises, prefiriéndose una gama de 900 a 1100 poises. Un polibutadieno que ha resultado ser muy satisfactorio en la práctica de este invento es, por ejemplo, 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 según se emplean en la práctica de este invento pueden estar presentes en una gama de aproximadamente 1 a 10 partes por ciento en peso respecto 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 de este invento, excelente resistencia al ozono y a las descargas en corona, así como una estabilidad inesperada y aumentada desde el punto de vista eléctrico frente al agua. Los vinil-silanos preferidos, con inclusión de los vinil-silanos de alcoxi inferior, como, por ejemplo, vinil-tris-(2-metoxietoxilo)-silano,

325612



10 1966

- 9 -

pueden estar presentes en la proporción de 0,25 a 8 por ciento en peso del copolímero de etileno-propileno.

- Otro descubrimiento de este invento es que las propiedades de las composiciones curadas y en particular de las
- 210.- composiciones aislantes, pueden mejorarse previendo 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
- 215.- se describen en la Patente de los EE.UU. Nº. 2.153.553 y en Modern Plastics Encyclopedia, Nueva York, 1949, páginas 268-271. Estos materiales polímeros son normalmente sólidos, aunque no se excluyen los polietilenos líquidos, y se forman por la polimerización de etileno a altas temperaturas
- 220.- y presiones. Los pesos moleculares de estos polímeros pueden fluctuar de 2.000 a 30.000 o más para la forma sólida de polietileno. Ejemplos específicos de polietileno comercialmente disponible son los polietilenos vendidos por E.I. duPont de Nemours and Company Inc., de Wilmington, Delaware,
- 225.- EE.UU. ejemplos de los cuales son los "Alathons 1,3,10,12, 14, etc"; los vendidos por la Bakelite Company, tales como "Marlex 20,50, etc". Otros polietilenos de diversos pesos moleculares se describen por Lawton y otros en Industrial and Engineering Chemistry, 46, páginas 1702-1709 (1954).
- 230.- Un excelente análisis de polietilenos de baja presión dentro del alcance de este invento se halla en Modern Plastics, vol. 33, Nº. 1 (Septiembre de 1.955), comenzando en la página 85. Las adiciones de polietileno tal como se han descrito en lo que antecede pueden estar deseablemente presentes en cantidades de hasta 25% en peso del copolímero de
- 235.-



16 ABR 1966

etileno y propileno.

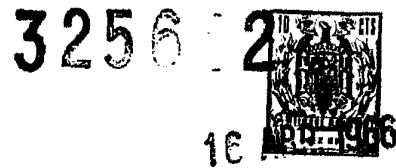
Las composiciones de este invento pueden incluir todavía pequeñas cantidades, es decir, hasta unas pocas unidades por ciento, de antioxidantes, cuya selección puede hacerse  
240.- como convenga. Entre los antioxidantes usuales que pueden usarse en la práctica de este invento están los éteres de hidroquinona, diversas hidroquinonas sustituidas, aminas arílicas con sustitución hidrocarbonada y diversos derivados de anilina, tolilaminas formuladas como ceras, diversas natti-  
245.- laminas sustituidas, hidroquinolefinas polimerizadas, fenilendiaminas sustituidas, diversos fenoles y derivados fenólicos sustituidos y similares, que se conocen bien en esta técnica.

Las composiciones de este invento pueden incluir además,  
250.- según sea necesario, cargas, colorantes, pigmentos, plastificantes, estabilizadores, auxiliares de tratamiento, 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  
255.- perjudicial a la conductividad del polímero finalmente curado y, salvo en cuanto al negro de humo conductor, cualesquiera cargas estarán de preferencia en cantidades relativamente pequeñas. Las composiciones aislantes de este invento pueden comprender, naturalmente, cualesquiera materiales de carga  
260.- convenientes o adecuados, con inclusión de los usualmente empleados en esta técnica y los derivados tratados de los mismos y en las cantidades que se emplean de costumbre.

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

325612

- 11 -



Ejemplo 1.

100 partes de caucho de etileno-propileno (Dutral N-35),  
8 partes de peróxido de dicumilo (Di-Cup 400), 1 parte de  
paraquinona-dioxima (GMF-SD), 70 partes de negro de humo de  
270.- humo extra-conductor (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.

275.- El compuesto semi-conductor elastómero reticulado del  
ejemplo 1 tenía una resistencia a la tracción de 114 Kg/  
cm<sup>2</sup>., un alargamiento de 354%, un módulo 200% de 76,30, una  
dureza Shore A de 72, una viscosidad Mooney a 120°C de 69,  
un peso específico de 1,142, una resistividad superficial de  
123 ohm/6,5 cm<sup>2</sup>, y una resistividad volumétrica de 7 ohm/cm.

280.- El compuesto del ejemplo 1 mostró, además, propiedades  
al envejecimiento mucho mejores, medidas en retención procen-  
tual, como se muestra en la tabla siguiente:

Tabla I

	<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Resistencia a la tracción</u>	<u>Alargamiento</u>
285.-	7 días	121° C.	74%	87%
	14 días	121° C.	87%	90%
	7 días	150° C.	57%	75%
	14 días	150° C.	36%	62%

290.- La formulación del ejemplo 1 se mezcló todavía del mo-  
do usual y se extruyó para recubrir un alambre cableado  
Nº. 12-19 dando un recubrimiento extruído liso, flexible y  
tenaz de 0,50 mm de espesor. Noventa centímetros del produc-  
to extruído sumergidos en agua mostraron una resistencia  
eléctrica de 7000 ohmios entre el conductor y el agua. La  
295.- resistencia al ozono era excelente y una muestra del produc-



to extruído no mostr6 agrietamiento despu6s de 100 horas a 2520 con alargamiento de 25% y en presencia de 0,03% en volumen de ozono. Una formulaci6n conductora preparada de modo similar con caucho de butadien-estireno no era resistente al ozono en las mismas condiciones y una muestra extruída se agriet6 y se rompi6 en numerosos fragmentos. As6, las composiciones elast6meras conductoras de este invento, como puede verse, proporcionan una combinaci6n valiosa e ins6litamente inesperada de propiedades, con inclusi6n de buena resistencia al ozono, flexibilidad, envejecimiento por el calor y conductividad, y son id6neamente adecuadas, sorprendentemente, para aplicaciones de alta tensi6n.

Ejemplo 2.

100 partes de un caucho de etileno-propileno (Dutral N35), 70 partes de negro de humo extraconductor (Vulcan XC 72), 8 partes de per6xido de dicumilo (Di-Cup 40C), una parte de para-quinona-dioxima (GMFSD) y una parte de N,N'-di-beta-naftil-para-fenilendiamina (AgeRite blanca), 5 partes de cera microcristalina (Sunoco Anti-Check), 5 partes de 6xido de cinc y 5 partes de un aceite pesado (Circosol 2XH) se mezclaron convenientemente y se curaron. La composici6n de este ejemplo mostr6 las mismas propiedades deseables y excepcionales que la del Ejemplo 1, con inclusi6n de una aptitud excelente para la elaboraci6n en extrusiones de pared delgada, coste razonable, resistencia al ozono, buen envejecimiento (clasificaci6n de unos 902), buenas propiedades f6sicas y flexibilidad. Adem6s, a causa de la resistividad volum6trica inesperadamente baja (7 ohmios/cm) y la baja resistividad superficial (123 ohmios por 6,5 cm<sup>2</sup>) el compuesto de este ejemplo es ideal e ins6litamente adecuado como composici6n



conductor eléctrica en cables para alta tensión o similares.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la composición aislante del invento. Todas las partes son en

330.- peso.

Ejemplo 3.

- 100 partes del 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-
- 335.- dihidro-quinoleína polimerizada (AgeRite Resin D), 120 partes de Whitetex tratado tetrámero (este material de carga se describe en detalle en la Patente de los EE.UU. número 3.148.169), 5 partes de aceite de calidad eléctrica (sun XX oil), y 1 parte de estearato de cinc se mezclaron convenientemente y se curaron. La formulación de este ejemplo es especialmente valiosa como material aislante eléctrico para extrusión por causa de su excepcional resistencia a la descarga en corona, baja capacidad inductiva específica, bajo factor de potencia, resistencia de seguimiento, flexibilidad,
- 340.- resistencia al ozono, excelente aptitud para la elaboración y bajo coste.
- 345.-

Ejemplo 4.

- En este ejemplo se preparó primero una formulación consistente en 90 partes de caucho de etileno-propileno
- 350.- (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 A 172), 0,5 partes de trimetil-dihidro-quinoleína polimerizada (AgeRite Resin D), 100 partes de arcilla calcinada (Translink Clay),
- 355.- 3 partes de óxido de cinc, y 2 partes de dióxido de plomo.

En un modo preferido de tratamiento, los mencionados ingredientes se mezclan físicamente por un procedimiento usual y luego se mezclan con 3 partes en peso de polibutadieno líquido (Buton 150), mezclándose físicamente la mezcla final y tratándose 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 para extrusión.

Ejemplo 5.

365.- 100 partes de caucho de etileno-propileno, 5 partes de polibutadieno líquido (Buton 150), 8 partes de peróxido de dicumilo (Di-Cup 400), 60 partes de Whitetex tratada tetrámera y 5 partes de aceite de calidad eléctrica (Sun XX oil) se mezclaron convenientemente y se curaron.

370.- 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 agente auxiliar usual para el curado).

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

TABLA 2

Propiedades físicas	Ejemplo 5	Ejemplo 6
380.- Módulo 200% original kg/cm <sup>2</sup> .	15,82	11,83
Resist. a la tracción, Kgs/cm <sup>2</sup> .	34,72	45,64
Alargamiento, %	555	889
Módulo 200% 7 días a 150°C. Kg/cm <sup>2</sup> .	31,08	10,15
Resistencia a la tracción, id. id.	45,43	21,14
385.- Alargamiento %, id.	415	939



TABLA 3

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

El uso del auxiliar de curado de polibutadieno líquido no sólo da como resultado un producto curado con propiedades excepcionales, sino que confiere también un aumento sorprendente de la aptitud para la elaboración a las formulaciones

395.- no curadas. Este aumento viene demostrado en la siguiente Tabla 4 donde los ejemplos 7, 8 y 9, respectivamente, comprenden, como agentes auxiliares del curado, en formulaciones por lo demás idénticas, azufre, polibutadieno líquido y polibutadieno sólido (cis 1,4).

400.-

TABLA 4

<u>Ingredientes</u>	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Ejemplo 8</u>	<u>Ejemplo 9</u>
EPR-404	100	100	100
Arcilla Whitetex tetrámera tratada (1)	60	60	60
Sun XX oil	5	5	5
405.- AgeRite blanca	1	1	1
Azufre	0,25	-	-
Buton 150	-	5	-
Budene 501 (2)	-	-	5
Di-Cup 400	8	8	8
410.- (Grado durante 3 minutos a 180°C).			
<u>Propiedades físicas originales.</u>			
Módulo 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	15,96	15,82	13,23
Resist.a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	52,64	34,72	35,98
415.- Alargamiento %	933	555	668



16 APR 1966

Envejecimiento 7 días a 150°C.	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Módulo 200% (Kg/cm <sup>2</sup> )	10,15	31,08	25,06
Resistg.a la tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	21,14	44,80	43,06
Alargamiento %	939	415	548
420.- Aptitud para el tratamiento	buena	excelente	mala
(1) Pat. EE.EE. 3.148.169 Martens-Rothenberg			
(2) Budene 501 Cis 1,4-polibutadieno (sólido)			

- Aunque, en general, los más convenientes son los procedimientos usuales de mezcla y curado, y además son los preferidos, existen ciertos casos, como el ejemplo 4 anterior, en que ciertas variaciones en estos métodos pueden ayudar al tratamiento o a la preparación de un producto más aceptable. Tales modificaciones del proceso en la práctica del invento se elegirán en general cuando sean apropiadas o convenientes por los expertos en esta técnica. Sin embargo, de acuerdo con otro aspecto del invento, se ha visto que pueden prepararse productos mejorados por un nuevo procedimiento de mezcla y curado que se analiza luego con referencia a la Tabla 5.
- 430.- Este sistema único de mezcla y curado hace posible usar arcillas calcinadas (por ejemplo, Whitetex No. 2 y Translink) para conservar buenas propiedades eléctricas y mejorar incluso las propiedades físicas precisas para cables de fuerza de alta tensión. El proceso de mezcla requiere dos 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 vinil silano y el peróxido. La mezcla de base es mezclada de 6 a 10 minutos en un Banbury y dejada caer a una temperatura de 160-177°C (tratamiento térmico). Esta mezcla se
- 445.-

325612

- 17 -



- trabaja brevemente en un molino de dos rodillos, luego se saca y se enfría. La mezcla final puede prepararse en un molino Banbury de dos rodillos, o uno similar. Primero, la mezcla de base se añade al molino o al Banbury y se trabaja brevemente. Esto va seguido por la adición de la mezcla de aceleración. La acción de mezcla avanza durante 1-2 minutos, con enfriamiento para controlar la temperatura de la mezcla a 93-107°C. El compuesto acelerado es sacado de la mezcladora, enfriado y curado, por ejemplo, 5 minutos a 180°C, en una prensa, o 1 minuto a 16 Kg/cm<sup>2</sup> de vapor.

- En la Tabla 5 siguiente, se dan datos y formulaciones que indican cuan específico es este sistema de mezcla y curado en compuestos con carga de arcilla. El compuesto del ejemplo 13 ha sido ensayado con éxito como aislamiento para cables de potencia de 35.000 voltios y la estabilidad eléctrica al agua, que es siempre un factor a considerar en el aislamiento de cables de potencia, ha 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 estabilidad eléctrica frente al agua. Los terpolímeros dentro del alcance del invento incluyen, entre otros, los polímeros citados y analizados en los trabajos presentados en el Philadelphina Rubber Group Symposium, 24 de Enero de 1.964; el New York Rubber Group Symposium, 18 de Octubre de 1.963; y la Joint Meeting of the Divisions of Rubber Chemistry, American Chemical Society y Chemical Institute of Canada, Toronto, 7 a 10 de Mayo de 1.963. Un terpolímero preferido es el descrito en la Patente de Los EE.UU. N.º. 3.000.866. Ejemplos

especificos de terpolimeros adecuados comercialmente disponibles son Enjay EPT 3509; du Pont Nordel 1040; y Naugatuck Royalene 200, Royalene X-301 y Royalene X-400.

TABLA

480.-	<u>Mezcla de base</u>	<u>Ejemplos</u>			
		<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
	Polimero EPR (EPR 404 o Dutral N-35)	95	100	95	100
	Polietileno (DYNH-1)	5	-	5	-
	Oxido de cinc	3	3	3	3
485.-	Dióxido de plomo	2	2	2	2
	Flectol-H (1)	-	-	-	2
	Resina Age-Rite D (1)	.5	1	.5	-
	Arcilla Whitetex tratada con tetrámero (2)	100 <sup>(4)</sup>	100 <sup>(4)</sup>	100 <sup>(4)</sup>	-
	Arcilla Translink	-	-	-	100 <sup>(4)</sup>
490.-	Vinil silano A172 (3)	-	-	1	-
	Buton 150	5	3	-	5
	Aceite Flexon 865	-	-	-	5
	<u>Mezcla de aceleracion</u>				
	Buton 150	-	-	5	-
495.-	Vinil silano A172	1	1	-	1.5
	Di-Cup R	3	3	3	3
	Curado: 5 min. a 180°C.		60,69		58,59
	Módulo 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	-	60,6	-	58,6
	Resistencia a la tracción kg/cm <sup>2</sup> .	<u>70,7</u>	<u>68,32</u>	<u>49,84</u>	<u>70,42</u>
500.-	Alargamiento %	203	266	260	260
	(1) Trimetilquinolefna polimerizada				
	(2) Patente EE.UU. No. 3.148.169 de Martens-Rothenberg				
	(3) Vinil-tris-(2-,etoxiotoxi)-silano				
	(4) Pueden ser 50-190 partes por ciento, prefiriéndose 80-150 partes por ciento, por 50 kg. de elastómero.				
505.-					



Las composiciones aislantes elastómeras, como se ha mos-  
trado antes, son eficaces para reducir la descarga en corona,  
en especial en combinación con las composiciones conductoras  
de copolímero elastómero de etileno-propileno, y son además  
510.- insólita e inesperadamente resistentes al deterioro y degra-  
dación en condiciones de descarga en corona y fenómenos de  
ionización semejantes. En una serie de ensayos, la resistencia  
a la descarga en corona se determinó colocando paneles cura-  
dos de 0,63 mm de la composición aislante entre electrodos  
515.- circulares planos. El electrodo inferior tenía 25 mm de diá-  
metro con los bordes redondeados a un radio de 1,6 mm, el e-  
lectrodo superior tenía 12,7 mm de diámetro con bordes redon-  
deados a un radio de 1,6 mm, y la temperatura del ensayo fué  
de 80°C. Las composiciones aislantes de caucho de etileno-pro-  
520.- pileno, preparadas de acuerdo con este invento, mostraron vi-  
das 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 determinar la resistencia a la  
descarga en corona, muestras de alambres aislados con el cópo-  
525.- límero extruído y curado, de etileno-propileno, preparado co-  
mo se ha dicho antes, se ensayaron en agua (para dar el elec-  
trodo de tierra) en condiciones extremas de descarga en coro-  
na, sin tomar medidas para aliviar la descarga y estas mues-  
tras duraron hasta 500 horas sin fallo. En condiciones simi-  
530.- lares, los aislamientos de la técnica anterior para alta ten-  
sión fallaron invariablemente al cabo de unos minutos.

Todas las composiciones del invento, incluyendo las com-  
posiciones conductoras y las aisladoras, muestran esta insól-  
lita resistencia a la descarga en corona. Como la descarga  
535.- en corona, a través de la ionización atmosférica, generará



- ozono, una medida definitivamente aceptada para la resistencia a la descarga en corona será determinando la estabilidad de las composiciones en cuestión, y de los cables eléctricos preparados con ellas, en un ambiente ozonolítico. Cada una
- 540.- de las composiciones curadas de este invento ha resultado ser sustancialmente resistente a la degradación o deterioro por el ozono cuando se probaron con alargamiento del 25% durante 100 horas a 25°C en una atmósfera de 0,03% en volumen de ozono. Otra medida de la estabilidad en condiciones de ionización es el "Coast Guard Corrosion Test", en el cual una muestra enrollada de alambre de cobre se mantiene durante 7 días a 70°C a humedad relativa del 100%. Muestras de las composiciones de este invento así ensayadas mostraron sorprendentemente un cambio de resistividad de sustancialmente cero. En
- 545.- estas condiciones, muestras de aislamientos elastómeros de la técnica anterior, usuales, mostrarán invariablemente una corrosión importante del alambre de cobre y cambios de resistividad sustanciales.
- 550.-

En los dibujos adjuntos se ilustran varias estructuras de cable típicas. En ellos:

555.-

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

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

560.- La Fig. 3 es una sección radial de un cable de fuerza, y.

La Fig. 4 es una sección radial de un cable para rayos X.

En uno de sus aspectos, este invento se refiere a un

565.- nuevo cable electrónico para corriente continua de alta ten-



570.- sión y baja intensidad. Tales cables requieren una baja capacidad portadora de corriente en combinación con elevada resistencia dieléctrica y alta resistencia a las descargas en corona. En general, un cable de alta tensión y baja intensidad está definido, para los fines de esta memoria, como uno diseñado para valores de tensión por encima de 15.000 voltios y, en general, para no más de 100.000 voltios. Tales cables pueden definirse, además, como portadores de un máximo de corriente de, sustancialmente, 50 amperios, siendo la capacidad portadora de corriente, en general, mayor de 5 amperios.

575.- Una construcción básica 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 de plástico 2 laminado concéntrica e íntimamente al conductor metálico, una capa aislante no conductora 3 laminada concéntricamente al conductor de plástico y en contacto sustancialmente íntimo y continuo con él, y un conductor de plástico segundo, 4, de apantallamiento o blindaje, laminado concéntricamente al aislador no conductor y en contacto íntimo sustancialmente 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 de plástico interior 2.

580.- En el cable de la Fig. 1, el conductor de plástico comprenderá de preferencia una composición elastómera extruída, eléctricamente conductora, libre de azufre, sustancialmente homogénea, curada, que tenga una resistividad volumétrica no superior a 10 ohm/cm y que esté, en general, dentro de la gama de 1 a 10 ohm/cm, siendo la resistividad volumétrica, en esencia, independiente de la temperatura desde unos 20 a unos

595.-



100°C. Esta composición conductora elastómera es con preferencia un caucho de copolímero de etileno y comprende un copolímero de etileno y una olefina  $C_3$  a  $C_4$  tal, por ejemplo, como propileno y butileno. Tal composición puede aplicarse del modo más conveniente por extrusión y curado de las composiciones conductoras preferidas de los ejemplos anteriores, y que comprenden un copolímero elastómero de etileno y propileno, un negro de humo extra-conductor en proporción ponderal de al menos 50% del copolímero y un agente de curado de peróxido. La capa conductora plástica 4 de la figura 1 comprenderá también, deseablemente, las mismas composiciones.

Es esencial en la práctica de este invento que haya una cara de contacto íntima, sustancialmente continua, entre las capas conductoras 2 y/o 4 y la capa aislante 3 de la figura 1. La presencia de cualesquiera bolsas de aire o huecos o de cualesquiera otras inclusiones gaseosas tales como burbujas en el cable de alta tensión es potencialmente una fuente de perforaciones. En las condiciones extremas de tensión con que se tropezará, cualquiera de tales inclusiones gaseosas puede ionizarse, conduciendo tal ionización, por destrucción material, a una eventual perforación del cable. En el cable de la figura 1, tal cara de contacto íntima, sustancialmente continua, sustancialmente libre de soluciones de continuidad, puede conseguirse del modo más conveniente y deseable disponiendo como capa aislante 3 una composición libre en esencia de azufre, extruída, curada, que comprende un caucho de copolímero de etileno como hemos definido antes. Tal composición de caucho se prepara deseablemente a partir de las composiciones aislantes preferidas de los ejem-



630.- plos anteriores que, como hemos analizado, son especial y sorprendentemente adecuadas como materiales aislantes eléctricos y, además, exhiben una compatibilidad singular con y se adhieren a las composiciones conductoras preferidas de las capas conductoras 2 y 4 de la figura 1.

635.- El conductor metálico 1 de la figura 1 puede comprender convenientemente un sólo cabo de cualquier material conductor metálico adecuado o puede comprender una pluralidad de tales cabos o cordones en cualquier forma conveniente retorcida, trenzada u otra. El diámetro del conductor metálico lineal será determinado en general por la densidad de corriente en él así como por las cargas puramente física y los esfuerzos a los cuales el cable podría ser expuesto.

640.- El material conductor específico que puede elegirse incluirá en general cualquier metal conductor que retenga sus propiedades eléctricas y de tracción a una temperatura de unos 100°C. Así, el conductor, por ejemplo, podría elegirse entre cobre, aluminio, acero y las respectivas aleaciones y cordones metálicos estratificados o similares derivados de ellos.

645.- 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 previsión de los esfuerzos de tracción u

650.- otros a los que podría exponerse el cable.

655.- En la figura 2 se ha mostrado, como realización más específica de los cables electrónicos de alta tensión de este invento, una sección transversal de un conductor triaxial de c.c. de 40.000 voltios que lleva una corriente de unos 20 amperios. En la construcción de cable mostrada en la figura 2,



un conductor 10 No. 12 AWG 7 de cordón Cooperweld (formado de núcleo de acero revestido de cobre) está rodeado por una capa conductora laminar extruída 11 que comprende una composición conductora sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 660.- 2. Rodeando a la capa conductora 11 y en contacto sustancialmente íntimo con ella hay una composición aislante extruída que comprende una composición sustancialmente según el ejemplo 3. Una segunda capa conductora concéntrica 13 está extruída en torno de la capa aislante 12 y está en contacto 665.- sustancialmente íntimo y continuo con ella y la capa circulante 13 es un segundo conductor metálico, por ejemplo, una trenza de blindaje 14 de cobre estañado. El potencial de 40 kilovoltios de corriente continua se le aplica al cable entre el conductor 10 y el conductor 14. Sobre la trenza de 670.- blindaje 14 hay una segunda pared de aislamiento de caucho y de copolímero de etileno extruída análogamente a la capa 12 y esencialmente de la misma composición que ella. Sobre la capa concéntrica laminar 12 hay un segundo conductor metálico 16, por ejemplo, una trenza de blindaje de cobre estañado. 675.- El potencial eléctrico entre los conductores 16 y 14 puede ser tan alto como de 600 voltios. Toda la estructura de cable de la Fig. 2 puede luego rodearse o envolverse con cualquier material usual o conveniente, y con preferencia se provee de una camisa de plástico. Las respectivas capas laminares concéntricas de plástico 11, 12, 13 y 15 se aplican del modo usual por extrusión y luego se curan del modo usual, ya 680.- aisladamente, ya en combinación, como sea conveniente.

El cable de la Fig. 2, como se ha discutido antes, cuando se ensayó con un equipo de detección sensible a 5 micro- 685.- culombios, mostró ausencia de corona a 40.000 voltios de co-



690.- rriente alterna. Los ensayos para la descarga en corona se realizaron de acuerdo con la publicación IPCEA-NEMA "Normas para alambres y cables aislados con caucho", parte 6.24 , de Enero de 1.964. Las trenzas metálicas exteriores 14 y 16 de la Fig. 3, como se vió, ni aumentaban ni disminuían la ausencia de corona en el cable y se han ensayado con éxito trozos de cable usando la capa conductora curada 13 como tierra sin el empleo de estructuras o capas aplicadas concéntricamente a su alrededor. Aunque lo que antecede se refiere a un cable triaxial para alta tensión, pueden prepararse también cables coaxiales siguiendo las enseñanzas de este invento, estando tal cable representado por los elementos estructurales mostrados para la Fig. 2 y terminando con la primera trenza metálica 14, estando aplicado sobre ella a continuación un recubrimiento o camisa usuales. Un cable coaxial de 40.000 voltios, como se ha descrito, muestra también ausencia sustancial de corona a 40.000 voltios de corriente alterna.

700.- En la Fig. 3 se ilustra un cable de fuerza aislado para 15.000 voltios preparado de acuerdo con las enseñanzas de este invento. En una realización, el cable de la Fig. 3 comprende un conductor 21 de cobre cableado Nº. 2 AWG, una capa aislante 22 de polietileno reticulado extruída (Vulkene), una capa conductora de blindaje extruída, 23, preparada de acuerdo con el anterior ejemplo 2 y una funda de plomo 24. Puede verse que el cable de la Fig. 3 es de construcción normal salvo la disposición de la capa conductora extruída 23 que realiza una función que hasta ahora era misión en general en esta técnica de cintas semi-conductoras enrolladas. El cable de la Fig. 3 no sólo es sustancialmente resistente a los peligros de la degradación por oxidación y el ozono sino que,

705.-

710.-

715.-



además, a causa de la unión íntima y continua de la capa conductora extraída 23 con la capa aislante 22, posee una mayor estabilidad en condiciones que, normalmente, conducirían a la separación de las respectivas capas y a la consiguiente perforación del cable. En otra realización del cable de fuerza de la Fig. 3, se usarán deseablemente como composición para la capa aislante 22 las composiciones aislantes preferidas de los ejemplos anteriores que, debido a la insólita compatibilidad de las composiciones de este invento, estarán sustancialmente libres de zonas de elevada sollicitación eléctrica y de la consiguiente ionización.

En la Fig. 4 se ilustra un cable para rayos X preparado de acuerdo con las enseñanzas de este invento. En una realización, el cable de rayos X de la Fig. 4 comprende un núcleo consistente en dos conductores aislados 30 de 0,20 mm. de diámetro de cobre estañado retorcidos con dos conductores no aislados 31 cada uno de 0,16 mm. de diámetro, de cobre estañado, una composición conductora curada extruída 32 preparada de acuerdo con el ejemplo 2, una composición aislante 33 curada y extruída, de copolímero de etileno-propileno, preparada de acuerdo con este invento, una trenza de blindaje de cobre estañado de 0,16 mm (siendo el ángulo de la trenza de 65º de preferencia, o mayor) y un recubrimiento exterior 35 que puede ser convenientemente de trenza textil acabada con barniz. Un cable preparado como se ha dicho fué sometido a ensayo preliminar a 50.000 voltios de corriente alterna 60 periodos, eficaces, durante 10 minutos, y a 135.000 voltios de corriente continua durante 15 minutos, midiendo este ensayo la estabilidad del cable en condiciones de trabajo extremas y no pudiendo descubrirse en ninguno de ambos casos

325612

16



daño o deterioro importantes para el cable. Se sometieron otras muestras de cables a un ensayo de voltaje escalonado y se obtuvieron los resultados siguientes:

TABLA 6

750.-	Compuesto aislante		<u>Muestra A</u>	<u>Muestra B</u>
	Longitud de la muestra ensayada		22,5 m	11,7 m
	KV - Núcleo a trenza a tierra			
	60 ciclos cresta	60 ciclos eficaces	Tiempo	Tiempo
755.-	70.5	50	15 min.	10 min.
	85	60.1	5 min.	5 min.
	90	63.7	"	"
	95	67.1	"	"
	100	70.6	"	"
760.-	105	74.2	"	"
	110	77.8	"	"
	115	81.2	"	"
	120	84.8	4.4 Min.Fail	2.8 Min.Fail
	Espesor de la pared en fallo		4,67 mm.	4,75 mm.
765.-	voltios en promedio por 0,025 mm. a fallo		453	446
	Gradiente máximo al fallo, voltios por 0,025 mm		660	703

Se siguieron ensayando muestras de cables para rayos

- 770.- X fabricados como antes se ha dicho, en condiciones extremas de descarga en corona. Las condiciones incluían una sucesión de descargas de 10 minutos a 50.000 voltios eficaces seguidas por 50.000 voltios (cresta) cada 5 minutos comenzando al valor de 60.000 voltios eficaces. No ocurrieron fallos hasta
- 775.- la región de 75.000 voltios eficaces. Para determinar la ca-



pacitación del cable, se preparó un trozo de modo que la longitud del electrodo fuera de 90 cm. con electrodos protegidos y se obtuvieron los siguientes datos a temperatura ambiente:

780.-

TABLA 7

<u>Esfuerzo de voltaje 60 periodos voltios por 0,025 mm.</u>	<u>Factor de potencia</u>	<u>S. I. C.</u>
20	0,31 %	3,35
40	0,30 %	
60	0,30 %	
75	0,30 %	

785.-

(capatitación: 100 micro-micro-faradios por 0,90 m).

N O T A.  
\*\*\*\*\*

790.- 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:

1º.- Perfeccionamientos introducidos en la fabricación de cables eléctricos, caracterizados porque los mismos comprenden un conductor eléctrico y una estructura estratificada, sustancialmente concéntrica a él, que comprende capas respectivas de una composición conductora polímera que contiene negro de humo en partículas y una composición aislante polímera, estando dichas dos composiciones compuestas principalmente por un polímero orgánico común, caracterizados porque dicho polímero orgánico es una composición curada, sustancialmente exenta de azufre, resistente al ozono, que comprende un elastómero normalmente sólido de etileno-propileno, y un sistema de curado para el mismo.

2º.- Perfeccionamientos según el punto 1º, caracteri-

325612

- 29 -

16



805.- zados además porque los cables contienen hasta 25% en peso, referido a dicho elastómero, de polietileno con un peso molecular no menor de 2000.

3º.- Perfeccionamientos según los puntos 1º o 2º, caracterizados además porque dicho sistema de curado comprende 810.- de 0,1 a 10% en peso, referido a dicho elastómero, de un peróxido orgánico.

4º.- Perfeccionamientos según el punto 3º, caracterizados además porque dicho peróxido orgánico es peróxido de dicumilo.

5º.- Perfeccionamientos según los puntos 3º o 4º, caracterizados además porque dicho sistema de curado contiene 815.- 0,1 a 5% en peso, referido a dicho elastómero, de una dioxima.

6º.- Perfeccionamientos según los puntos 3º a 5º, caracterizados además porque dicho sistema de curado contiene 820.- de 1 a 10% en peso, referido a dicho elastómero, de un polibutadieno normalmente líquido.

7º.- Perfeccionamientos según los puntos 3º o 4º, caracterizado además porque dicho sistema de curado contiene 825.- un polibutadieno normalmente líquido y 0,25 a 8%, en peso, referido a dicho elastómero, de un vinil silano.

8º.- Perfeccionamientos según los puntos 1º a 7º, caracterizados además porque dicha composición conductora contiene por lo menos 50%, en peso, referido a dicho elastómero, de dicho negro de humo. 830.-

9º.- "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA FABRICACION DE CABLES ELECTRICOS", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 834 líneas y a título de ejemplo se representa en el adjunto dibujo.

Ma- - - - -

325612

16



- 30 -

-----drid, 16 ADR. 1966

*[Handwritten signature]*

ESCALA VARIABLE.



16 ABR. 1966

FIG. 1.

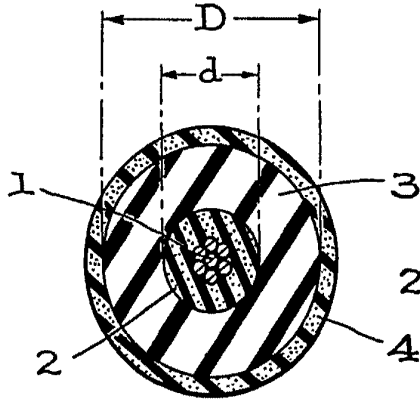


FIG. 3.

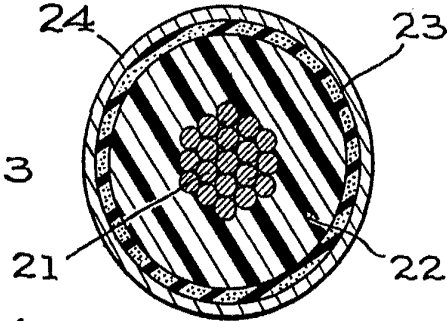
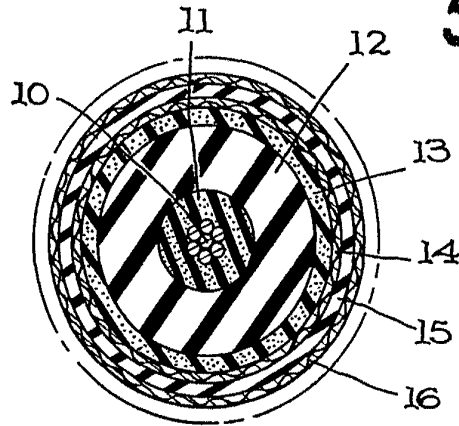
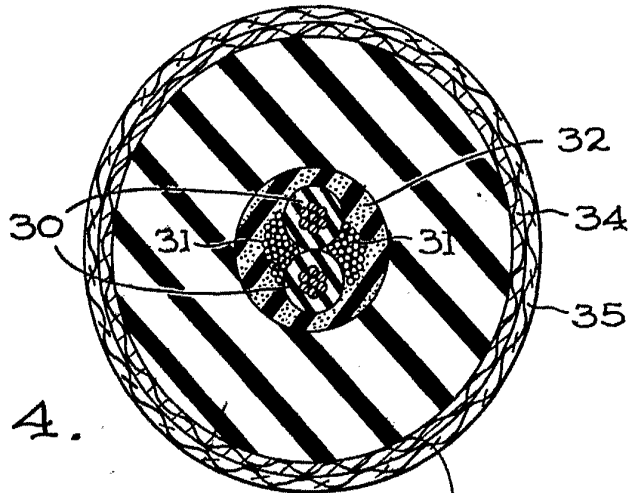


FIG. 2.



325612

FIG. 4.



Madrid, 16 ABR. 1966

*[Handwritten signature]*