

385583

16



P - 46.113

Docket 58-WC-1.017  
Mackenzie et al.

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u> <u>H01</u>
SUBCLASE <u>G</u> <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de GENERAL ELECTRIC COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 1 River Road, Schenectady, N.Y., Estados  
Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES CURABLES  
PARA AISLAR CABLES ELECTRICOS"

(Clase Internacional. C08g)

11.4.73

- 1 -

385583



2180

La presente invención se refiere a una composición aislante mejorada. En su aspecto más específico, la invención se refiere a una composición polímera de etileno útil como aislamiento, caracterizada por una -  
5 resistencia mejorada a la ionización, y a alambre y cable eléctricos aislados con tal composición.

Las composiciones de poliolefina, tal como - polietileno, termoendurecible o reticulada son bien - conocidas, y han sido usadas extensamente, esencialmente para materiales de aislamiento para alambre y cable. En la manufactura usual de alambre y cable empleando -  
10 tales materiales aislantes, se incorporan en el polímero el agente de curado, carga y/o otros aditivos. La mezcla compuesta es transformada subsiguientemente sobre un conductor metálico, como revestimiento aislante,  
15 y luego es curada a temperatura elevada, formando un revestimiento termoendurecido o reticulado. Cuando se desee, se puede prescindir del agente de curado, y el revestimiento fabricado puede ser reticulado por radiación. Las poliolefinas reticuladas están ganando amplio  
20 uso en otros campos, tal como en tubos expandibles para empalmes, piezas moldeadas y estratificados.

Las composiciones polímeras que contienen -- etileno reticulado, por lo general, presentan excelentes propiedades físicas y propiedades eléctricas, tales  
25 como alta resistencia a la tracción en caliente, y pocas pérdidas dieléctricas, pero esto puede variarse según otros ingredientes. El crecimiento de este material como aislamiento para cables ha sido rápido, pero las  
30 demandas más recientes de un cable para mayor tensión -



requieren propiedades incluso superiores, debido a los esfuerzos a que la alta tensión somete al cable. En aplicaciones de cables de fuerza, para transmitir cargas a tensión relativamente alta, tal como 5 kV y más, la resistencia a la ionización, denominada a veces resistencia corona, puede convertirse en problema ya que puede conducir a la rotura prematura del aislamiento del cable. Sin embargo, las composiciones de polietileno reticulado conocidas, por ejemplo, tienen un nivel de resistencia a la ionización que es observado bajo un esfuerzo de alta tensión. En realidad, los valores de resistencia a la ionización de estas composiciones son extremadamente erráticos, ya que la misma muestra puede presentar valores muy divergentes. En consecuencia, se cita usualmente un valor medio para la composición concreta. Se han investigado diversos aditivos de los sistemas polímeros, con el fin de perfeccionar la resistencia a la ionización, pero con poco o ningún éxito. Como más notable, entre estos aditivos se han incluido gomas o cauchos de silicona, que tienen una viscosidad relativamente alta, es decir, 1.000.000 cs a 25°C. En los sistemas polímeros, las gomas de silicona son curables, y no tienen sustancialmente efecto sobre la resistencia a la ionización, a no ser que se usen en cantidades relativamente grandes, por ejemplo 15 partes por 100 partes de polímero, y tienen un efecto adverso sobre las características de mezcla.

Por tanto, la invención tienen por objeto proporcionar composiciones polímeras que contienen etileno, que presentan una resistencia a la ionización -

385583



2711

mejorada, bajo esfuerzos de alta tensión, al tiempo -  
que no afectan ni alteran adversamente a las demás -  
propiedades de la composición. Otros objetos y venta-  
jas de la invención serán evidentes por la descripción  
siguiente.

5

Según el aspecto amplio de la invención, se  
proporciona una composición curable, especialmente -  
útil como material aislante de alambre y cable, que -  
comprende un polímero que contiene etileno, un agente  
de curado para efectuar la reticulación del polímero,  
y un fluido orgánico de silicona que tiene una visco-  
sidad no mayor que 100 cs a 25°C. Cuando se desee se -  
puede incorporar en el sistema polímero una carga tal  
como negro de humo o una carga mineral. Para preparar  
la composición, el polímero, fluido de silicona y car-  
ga, y otros aditivos cuando son deseados, son mezcla--  
dos íntimamente, tal como en un Banbury, a una tempera-  
tura elevada suficiente para fluidificar o plastifi--  
car el polímero. Luego se incorpora en la mezcla un -  
agente de curado adecuado, deseablemente un peróxido -  
terciario, y se continúa mezclando por debajo de la --  
temperatura de curado incipiente del agente de curado.  
Subsiguientemente se transforma la composición, tal --  
como por moldeo o por extrusión, sobre un conductor, --  
para proporcionar una capa aislante, y luego se cura -  
para formar un producto termoendurecido o reticulado.  
En la manufactura de cable es usual pasar el producto  
extruído por un horno de curado, que trabaja bajo una -  
presión de vapor de agua de aproximadamente 16 a 18 --  
kg/cm<sup>2</sup> manom., donde tiene lugar la reticulación del --

10

15

20

25

30



polímero. El producto curado presenta una resistencia -  
a la ionización sustancialmente mejorada, bajo esfuer-  
zos de alta tensión, sin efecto adverso ni pérdida de  
las demás propiedades, lo que se discute a continuación  
5 en mayor detalle.

Los términos "alambre" y "cable" se usan, -  
aquí y en las reivindicaciones adjuntas, como términos  
sinónimos para aludir a conductores aislados.

Fué inesperado el hallar que la incorporación  
10 de una pequeña cantidad del fluido de silicona en el -  
sistema polímero reforzó considerablemente la resisten-  
cia a la ionización del producto curado. Además, el --  
sistema polímero hecho según la presente invención pro-  
duce unos valores de la resistencia a la ionización -  
15 relativamente consistentes, en comparación con las me-  
didas, erráticas y extremadamente divergentes, obteni-  
das en sistemas polímeros sustancialmente iguales, pe-  
ro que no contienen tal fluido de silicona. En conse--  
cuencia, las medidas en composiciones de la invención -  
20 tienen más significado. El fluido de silicona debe te-  
ner una viscosidad no mayor de aproximadamente 100 cs  
a 25°C, y preferiblemente no mayor de aproximadamente -  
50 cs, debido a que hay una disminución bastante acusa-  
da de la mejora obtenida con fluidos de silicona de ma-  
25 yor viscosidad, y se alcanza pronto un punto en el que  
hay poca o ninguna mejora. Los fluidos de silicona --  
que tienen una viscosidad de aproximadamente 5 a 100 -  
cs son especialmente útiles, y el polietileno reticula-  
do, por ejemplo, que contiene este fluido de silicona,  
30 ha presentado un aumento de la resistencia a la ioniza-

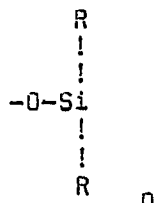
385583



27

ción por un factor mayor que 10, y a veces que 20. La cantidad de fluido de silicona incorporada en el sistema polímero debe ser la suficiente para tener como resultado una marcada mejora de la resistencia a la ionización, pero puede variar algo según el polímero y la carga concretos. En general, la cantidad de fluido de silicona debe ser al menos 2 partes en peso por 100 partes de polímero, aunque tan poco como 1 parte en peso ha presentado resultados beneficiosos. Son especialmente adecuados los sistemas polímeros que contienen etileno que contienen aproximadamente de 2 a 5 partes en peso de fluido de silicona por 100 partes de polímero, y preferiblemente aproximadamente de 2 a 3 partes, y parece que no hay efecto beneficioso en usar mayores cantidades, aunque esto puede depender algo del polímero y carga concretos.

Los fluidos de silicona usados en la invención son bien conocidos, y son denominados frecuentemente organopolisiloxanos, que tienen la fórmula estructural:



donde R es un radical orgánico tal como radicales alcohilo inferior, carboxialcohilo, hidroxialcohilo, alqueno, arilo y aralcohilo, y n es el número de unidades de las cadenas. En la realización preferida, R es un radical metilo y/o fenilo, y el fluido de silicona tiene



aproximadamente de 1,9 a 2,1 grupos orgánicos unidos a silicio, por átomo de silicio. Entre los fluidos de -silicona adecuados se incluyen, por ejemplo, el dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano y metilvinilpolisiloxano.

5

El polímero curable incluido en el ámbito de la presente invención comprende un miembro polímero - que contiene etileno, elegido del grupo que consta de polietileno, mezclas de polietileno y otros polímeros, y copolímeros de polietileno y otros materiales polimerizables. Entre los copolímeros adecuados se incluyen, por ejemplo, el de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-propileno, y terpolímero de etileno-propileno. El polietileno puede ser mezclado, por ejemplo, con acetato de vinilo, acrilato de etilo, propileno, buteno-1, así como con otros copolímeros, tales como de etileno-propileno o etileno-acetato de vinilo. La mezcla o copolímero debe comprender no menos de -- aproximadamente 50% en peso de etileno, y más generalmente aproximadamente de 70 a 90% en peso de etileno, siendo el resto el otro material polímero, pero esto - dependerá en gran parte de las propiedades deseadas para el producto final. Aunque la invención se describe en lo que sigue con referencia específica al polietileno, se debe entender que las mezclas o copolímeros de etileno son también útiles.

10

15

20

25

30

Aunque la invención ha sido descrita con énfasis particular en sistemas polímeros con carga, se debe entender que la invención está destinada también a incluir sistemas sin carga, asimismo, Así, se han em-

385583



placado como aislamiento de cable de alta tensión sistemas de polietileno reticulado tanto cargado como sin carga, y se ha hallado que la incorporación de una pequeña cantidad de fluido de silicona según la presente invención mejora sustancialmente la resistencia corona del producto curado. Cuando se desee, se compone con el polímero y demás aditivos una carga adecuada. Las cargas utilizadas en la composición pueden ser cualesquiera de las comúnmente empleadas en composiciones polímeras, incluyendo los diversos negros de humo y cargas minerales. Entre las cargas minerales útiles en la invención se incluyen, por ejemplo, silicato de aluminio, óxido de aluminio, silicato cálcico, sílice, silicato de magnesio, dióxido de titanio y mezclas de ellos. Estos materiales de carga son bien conocidos y fácilmente disponibles en el mercado, y el tipo de carga usada dependerá mucho de las propiedades deseadas para el producto, y puede ser determinado por los expertos en la técnica. La función de las cargas en estos sistemas polímeros es bien conocida, y la cantidad de carga incorporada en la composición puede ser variada según las propiedades deseadas en el producto curado. El contenido de carga puede estar comprendido entre aproximadamente 20 y 50% en peso de la composición, y más preferiblemente entre aproximadamente 25 y 40% en peso.

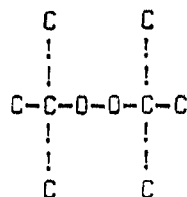
La operación de composición se efectúa dentro de un intervalo de temperatura lo suficientemente alto para hacer que la mezcla sea lo suficientemente plástica para ser trabajada, pero por debajo de la tem-



274

peratura de reacción o temperatura de descomposición del agente de curado, de manera que el agente de curado no se descomponga, lo que causaría un curado, al menos parcial o incipiente, del material de polietileno durante el ciclo normal de mezcla. Deseablemente, el agente de curado empleado en la operación es un peróxido orgánico, tal como un peróxido terciario, y está caracterizado por al menos una unidad de la estructura:

10



15 que se descompone a una temperatura mayor que aproximadamente 146°C. El uso de estos agentes de curado tipo peróxido, para efectuar la reticulación de polímeros tales como compuestos de polietileno, está descrito adecuadamente en las patentes EE.UU. 3.079.370, 2.888.424, 20 3.086.966 y 3.214.422, patentes que son incorporadas a esta memoria descriptiva por referencia. El agente de curado tipo peróxido más comúnmente usado, y el agente preferido, es el peróxido de di-alfa-cumilo. Entre otras agentes de curado útiles se incluyen los diperóxidos terciarios tales como 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano y 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexino-25 -3, y compuestos similares tipo diperoxi y poliperoxi.

La proporción de agentes de curado tipo peróxido usada depende mucho de las propiedades mecánicas buscadas en el producto curado, por ejemplo resistencia

385583



a la tracción en caliente. Un intervalo de aproximada-  
mente 0,5 a 10 partes en peso de peróxido por 100 par-  
tes de polímero satisface la mayoría de los requisitos,  
y la proporción usual es del orden de 2 a 4 partes de  
5 peróxido. En una operación típica de producción, em-  
pleando un peróxido terciario como agente de curado,  
la composición se efectúa a una temperatura de aproxi-  
madamente 93 a 135°C. Si la composición se efectúa a  
una temperatura mucho mayor que el máximo indicado, el  
10 peróxido se descompondrá, causando un curado prematuro  
de al menos parte del polímero. En consecuencia, será  
difícil transformar el compuesto, y el producto final  
presentará una superficie irregular o rugosa.

Además, usualmente se componen con la mezcla  
15 polímera ciertos aditivos cuya función es bien conoci-  
da. Entre estos aditivos de composición se incluyen, -  
por ejemplo, un antioxidante tal como trimetildihidro-  
quinolina polimerizada, un lubricante tal como esteara-  
to cálcico, para evitar que la composición se pegue -  
20 durante la transformación, un aditivo no combustible -  
tal como óxido de antimonio, para proporcionar retarda-  
ción de llama, un coagente tal como polibutadieno, pa-  
ra facilitar la reticulación, y una pequeña cantidad -  
de pigmento o agente colorante. Los aditivos de compo-  
25 sición requeridos pueden variar considerablemente, y -  
puede haber otros distintos de los mencionados, según  
las propiedades que se busquen para el producto final.  
Estos aditivos son mezclados normalmente con el políme-  
ro y la carga, tal como en un Banbury, para formar una  
30 mezcla sustancialmente homogénea.



En los ejemplos siguientes, que ilustran más la invención, las muestras fueron preparadas, incluso los controles que no contenían fluido de silicona, en una calandra de caucho, de dos rodillos, según el método siguiente: el polímero, carga, fluido de silicona y demás aditivos fueron mezclados primero en la calandra de caucho a una temperatura de aproximadamente -- 107°C, durante aproximadamente 4 a 5 min. Se añadió el agente de curado de peróxido de di-alfa-cumilo, y se continuó mezclando durante otros 2 min. La composición elaborada fué retirada luego de la calandra y fué enfriada hasta temperatura ambiente. En el caso de cada compuesto, se moldearon paneles que medían 153 x 153 x 0,25 mm., entre platos de prensa paralelos, durante -- 20 min. a 177°C., bajo una presión de 85 ton., reticulando así los paneles. La prensa fué enfriada luego hasta temperatura ambiente, y el panel moldeado fué retirada. Se cortó de cada panel moldeado una muestra de 51 mm., de diámetro. Las recetas de las muestras se indican en la siguiente tabla 1 para los ejemplos 1 a 9.

Cada muestra fué ensayada para determinar la resistencia corona, según el método expuesto en -- A.I.E.E. Transactions, "Progressive Stress - A New -- Accelerated Approach to Voltage Endurance", ("Esfuerzos progresivos - Nuevo enfoque acelerado de la resistencia a tensiones"), W.T. Starr y H.S. Endicott, vol. 80, 1961, parte III, Aparatos y sistemas de energía - (Power Apparatus and Systems). El aparato de ensayo -- fué modificado para proporcionar un fusible que se ex-

385583 21



tendía del electrodo del fondo a tierra, de manera que cuando fallaba la muestra actuaba el fusible. La resistencia a la ionización se muestra en la siguiente - Tabla I para los ejemplos 1 a 9.

5

TABLA I

Fluidos de silicona de viscosidades variables  
en sistemas de polietileno (cs a 25°C).

10

Ejemplo Nº	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Polietileno	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Silicato de aluminio	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Trimetildihidroquinolina polimerizada (antioxidante)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Peróxido de di-alfa-cumido, activo en 90% (agente de - curado)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Dimetilpolisiloxano									
5 cs	3								
20 cs		3							
50 cs			3						
100 cs				3					
350 cs					3				
1000 cs						3			
5000 cs							3		
3000 cs								3	
Control (sin fluido de silicona)									-
Resistencia a la ioniza- ción (esfuerzo medio, - 500 voltios por 0,025 mm)	>1446	>1446	>5800	828	292	322	262	441	369



Se observará por la tabla que los fluidos de silicona que tienen viscosidades no mayores que 100 cs mejoran sustancialmente la resistencia a la ionización del producto curado. Como se muestra, una muestra curada que no contenía fluido de silicona tenía una vida media a la ionización de 369 min., mientras que la adición de 3 partes de fluido de silicona que tenía una viscosidad de 50 cs proporcionó una vida a la ionización mayor - que 5800 min.

La siguiente Tabla II muestra los resultados obtenidos con concentraciones variables de dimetilpolisiloxano, y la siguiente Tabla III muestra los resultados obtenidos con un sistema polímero sin carga, y sistemas polímeros con diferentes cargas.

15

TABLA II

Efecto de concentración

<u>Ejemplo N<sup>o</sup></u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
Polietileno	100	100	100	100
Silicato de aluminio	50	50	50	50
Trimetildihidroquinolina polimerizada (antioxidante)	0,5	0,5	0,5	0,5
Peróxido de di-alfa-cumilo, activo en 90% (agente de curado)	3,5	3,5	3,5	3,5
Dimetilpolisiloxano (50 cs, 25°C).	-	3	1	0,25
Resistencia a la ionización	298	>5800	387	369

385583



TABLA III

Sistemas de polietileno reticulado con carga  
y sin carga.

<u>Ejemplo</u>	<u>14</u>	<u>14A</u>	<u>15</u>	<u>15A</u>	<u>16</u>	<u>16A</u>	<u>17</u>	<u>17A</u>	<u>18</u>	<u>18A</u>
Polietileno	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Negro de humo	-	-	40	40	-	-	-	-	-	-
Silicato de magnesio	-	-	-	-	30	30	-	-	-	-
Alúmina hidratada	-	-	-	-	-	-	30	30	-	-
Dióxido de titanio	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30
Trimetildihidroquinona polimerizada (antioxidante)	1	1	1,5	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Peróxido de di-alfa-cumilo, activo en 90% (agente de curado)	2	2	3,11	3,11	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Dimetilpolisiloxano										
20 cs, 25°C	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-
50 cs, 25°C	-	-	-	3	-	3	-	3	-	3
Resistencia a la ionización	364	1500	705	1536	298	1146	268	847	186	1440

En la Tabla III, para cada ejemplo, el número sin letra es el control, y el número seguido por la letra "A" incorporaba fluido de silicona. Así, la adición del fluido de silicona aumentó sustancialmente la resistencia a la ionización del polímero curado.

La siguiente Tabla IV ilustra los resultados beneficiosos obtenidos cuando se usan copolímeros.

385583



Z

TABLA IV

Copolímeros

Ejemplo Nº	<u>19</u>	<u>19A</u>	<u>20</u>	<u>20A</u>
Etileno-acetato de vinilo	100	100	-	-
Copolímero etileno-propileno	-	-	100	100
Trimetildihidroquinolina polimerizada (antioxidante)	0,5	0,5	2	2
Peróxido de di-alfa-cumilo, activo en 90% (agente de curado)	3,5	3,5	3	3
Silicato de aluminio	50	50	100	100
Aditivos diversos	-	-	16,5	16,5
Dimetilpolisiloxano (50 cs, 25°C.)	-	3	-	3
Resistencia a la ionización	255	>1990	576	>1629

De nuevo, la comparación de los controles con la muestra preparada según la invención muestra un aumento de la resistencia a la ionización de esta última.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 5 de Enero de 1.970, bajo el número 794 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

24.11.70

- 15 -

385583



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar composiciones curables para aislar cables eléctricos, que comprende mezclar (a) un miembro polímero seleccionado del grupo consistente en polietileno, mezclas de polietileno y otros polímeros, y copolímeros de etileno y otros materiales polimerizables; y (b) un fluido de silicona que tiene una viscosidad no superior a aproximadamente 100 centistokes a 25°C, durante 4 a 5 minutos a temperaturas elevadas suficientes para plastificar el polímero; y (c) incorporar un agente de curado en la mezcla de (a) y (b) a 15 temperaturas por debajo de la temperatura de curado incipiente de dicho agente.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho miembro polímero es polietileno.

25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho miembro polímero es un copolímero de etileno-propileno.

11.4.73

- 16 -

*mE*

385583



4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicho miembro polímero es un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que se añade un material de carga a la mezcla de (a) y (b) antes de la incorporación del agente de curado.

6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicho fluido de silicona se añade en cantidades que oscilan entre aproximadamente 2 y 5 partes por 100 partes de miembro polímero.

7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicho fluido de silicona tiene una viscosidad de aproximadamente 50 centistokes a 25°C.

8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicho agente de curado es un peróxido orgánico.

9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicho miembro polímero es polietileno; dicho agente de curado es un peróxido orgánico; y dicho fluido de silicona tiene una viscosidad no superior a 100 centistokes a 25°C y está presente en el margen de alrededor de 2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de polietileno.

10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindi-

11.4.73

- 17 -

*ME*

385583



cación 1ª, en el que la temperatura elevada es de unos 107°C.

5 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que después de añadir dicho agente de curado, se cura la mezcla a aproximadamente 177°C.

12ª.- Un procedimiento para preparar composiciones curables para aislar cables eléctricos.

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

10 Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

16 ABR. 1973

OW

11.4.73

BPD/.

ME