



10	ES	11	NUMERO	463010	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	7-10-77		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
730.793	8.Octubre.76	USA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"MEJORAS EN LOS CONDUCTORES ELECTRICOS AISLADOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
STANDARD ELECTRICA, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Madrid, calle de Ramirez de Prado, nº 5.		
72 INVENTOR (ES)		
Kewal S. Dhani Elmer W. Bennett Pearl Burton		
73 TITULAR (ES)		
STANDARD ELECTRICA, S.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. Eugenio Barroso Espinosa de los Monteros.		

Mejoras en los conductores eléctricos aislados constituidas por un conductor eléctrico aislado con destacadas propiedades a temperaturas elevadas comprendiendo un conductor recubierto con una primera y una segunda capa extruídas de material aislante polimérico reticulado. La primera capa es una poliolefina reticulada. La segunda capa rodea la primera capa y comprende un copolímero reticulado de etileno y clorotrifluoretileno conteniendo de 1 a 10%, en peso, del copolímero de un correactante reticulante seleccionado a partir del grupo formado por (a) ésteres dialílicos y trialílicos de ácidos aril policarboxílicos, (b) ésteres dialílicos y dimetalílicos de ácidos alquil, cicloalquil y aralquil dicarboxílicos, (c) ésteres de dimetacrilato glicol y (d) mezclas de dichos correactantes reticulantes y de 1 a 10%, en peso del copolímero, de un estabilizador seleccionado del grupo formado por óxidos de metales alcalinotérreos y sales de plomo.

Esta patente está orientada a la obtención de un conductor eléctricamente aislado y, más específicamente de un conductor eléctricamente aislado recubierto con dos capas de un recubrimiento polimérico reticulado.

Las exigencias de comportamiento a temperaturas elevadas de los hilos aislados aumentan cada vez más. Para ciertas exigencias militares, las propiedades aislantes del polietileno son excelentes. Sin embargo, a temperaturas elevadas, el polietileno sufre una degradación térmica oxidativa. Para proteger el polietileno de la degradación térmica, se ha utilizado un segundo recubrimiento polimérico de, por ejemplo, fluoruro de polivinilideno. Sin embargo aunque éste ha proporcionado una cierta medida de protección, las

cualidades a temperaturas elevadas de dichos conductores aislados no son, aún, aceptables para muchas de las condiciones de aislamiento más exigentes.

Se conocen otros polímeros fluorocarbonados útiles como aislamiento de hilos, que incluyen copolímeros de etileno y clorotrifluoroetileno. Sin embargo, las propiedades a temperaturas elevadas y, en particular, la resistencia a la deformación de estos últimos copolímeros no son significativamente diferentes de las del fluoruro de polivinilideno. Por ello, ha seguido siendo una necesidad el encontrar una funda de aislamiento mejorado para el hilo recubierto de polietileno.

Hemos descubierto ahora que se alcanzan cualidades a temperaturas elevadas considerablemente mejoradas, en un conductor eléctrico aislado que comprende un recubrimiento primario de una poliolefina reticulada extruída enfundada en un copolímero reticulado de etileno y clorotrifluoroetileno conteniendo de 1 a 10%, preferiblemente 2 a 6%, de ciertos correactantes reticulantes y de 1 a 10%, preferiblemente 2 a 5% de ciertos estabilizadores.

Los conductores aislados objeto de la patente igualan o superan las especificaciones militares para hilos eléctricos aislados destinados a trabajo continuo a temperaturas tan elevadas como 150°C. Además, los conductores aislados de la patente poseen, igualmente, excelentes propiedades a temperaturas bajas o inferiores a la del ambiente. La patente es específica para el empleo de copolímeros de etileno/clor trifluoroetileno. No se obtienen resultados equivalentes con otros polímeros fluorocarbonados químicamente similares, incluyendo, por ejemplo, copolímeros de

etileno y tetrafluoroetileno.

La capa exterior o funda contiene, además del copolí-
mero fluorocarbonado, un correactante reticulante y un es-
tabilizador. Los correactantes reticulantes útiles en esta
5 patente poseen estabilidad a alta temperatura. No son pro-
pensos a la polimerización a temperaturas elevadas y, en
especial, durante el proceso de extrusión. Los correactantes
reticulantes útiles se han seleccionado del grupo formado
por (a) ésteres dialílicos y trialílicos de ácidos aril po-
10 licarboxílicos, (b) ésteres dialílicos y dimetalílicos de
ácidos alquil, cicloalquil y aralquil dicarboxílicos, (c)
ésteres de dimetacrilato glicol y (d) mezclas de dichos
correactantes reticulantes. El estabilizador se selecciona
a partir del grupo formado por óxidos de metales alcalino-
15 térreos y sales de plomo. Son estabilizadores adecuados, por
ejemplo, silicato básico de plomo, ftalato de plomo, óxido
de magnesio y óxido cálcico.

Ejemplós típicos de éstres dialílico y dimetalílico
de ácidos aril policarboxílicos útiles como correactantes
20 reticulantes son los éstres dialílico y dimetalílico del
ácido sulfonildibenzoico y el éster dialílico del 4,4'-dicar-
boxidifenil éter. El empleo de los ésteres sulfonílicos co-
mo correactantes reticulantes para polímeros fluorocarbona-
dos se describe más ampliamente en la Solicitud pendiente
25 nº. 528.019, presentada el 29 de Noviembre de 1974. El empleo
de los difenil ésteres como correactantes reticulantes se
describe más ampliamente en la patente americana nº 3.970.770.
Ejemplos típicos de ésteres trialílicos de ácidos aril poli-
carboxílicos útiles como correactante reticulante son el
30 trimesato de trialilo y el melitato de trialilo. El empleo

de estos y otros ésteres trialílicos como correactantes reticulantes para polímeros fluorocarbonados se describe más ampliamente en la patente americana nº 3.840.619. Los ésteres dialílicos y dimetalílicos de ácidos alquil dicarboxílicos típicos, útiles en esta patente, son los ésteres dialílico y dimetalílico del ácido dodecanodioico y brásídico. Este y otros ésteres de ácidos alquil y cicloalquil dicarboxílicos se describen en la Solicitud pendiente nº 670.693, presentada el 26 de Marzo de 1976. Esteres dialílicos y metalílicos de ácidos aralquil dicarboxílicos adecuados son los ésteres de fenil indano, los cuales se describen más ampliamente en la patente americana nº 3.839.261. Un éster de dimetacrilato preferido es el decametilen glicol dimetacrilato. Los ésteres de dimetacrilato son, preferiblemente, ésteres de un glicol conteniendo, al menos, 10 átomos de carbono, tal como más ampliamente se describe en la patente americana nº 3.894.118. Para una más completa descripción de los correactantes reticulantes debe hacerse referencia a las patentes mencionadas.

El empleo de estabilizadores con polímeros fluorocarbonados es ya conocido. Sin embargo, la presencia de los estabilizadores mencionados en los recubrimientos fluorocarbonados extruidos de los presentes productos es único, por el hecho de que muchos de los polímeros fluorocarbonados no pueden extruirse correctamente cuando están presentes dichos estabilizadores. Se ha encontrado que pueden extruirse copolímeros de etileno y clorotrifluoroetileno con estos estabilizadores y que el recubrimiento dual sobre el hilo forma un hilo aislado con destacadas cualidades a temperaturas elevadas.

Los copolímeros útiles como capa de funda en la patente son copolímeros alternantes de etileno y cloro-trifluoroetileno con una relación molar de unidades mononómicas que van de 40/60 a 60/40. Dichos copolímeros y su empleo en forma reticulada por irradiación, como recubrimiento de hilos, se muestra en la patente americana Re. 28628. Para una descripción más completa de los copolímeros y su preparación, debe hacerse referencia a dicha patente. El recubrimiento de poliolefina es, preferiblemente, polietileno y, más aún, preferiblemente, polietileno de alta densidad. El polietileno de recubrimiento primario puede, opcionalmente, contener hasta el 60% de polietileno clorado y agentes retardantes de la llama, tales como óxido de antimonio, antioxidantes y agentes reticulantes de polietileno conocidos.

En la preparación de los hilos aislados de la patente, se prepara una mezcla en polvo de cada uno de los recubrimientos poliméricos, se extruye en forma de varilla, se trocea y se extruye sobre el hilo. El recubrimiento poliolefínico se extruye sobre el hilo a temperaturas de, aproximadamente 170° a 182° C. El material de funda copolimérico se extruye en forma de varilla de 230° a 250°C, extruyéndose sobre el hilo de 270° a 300°C. A continuación, el hilo recubierto se somete a una irradiación, desde aproximadamente 1 hasta 25 megaradios, con electrones de alta energía, empleando técnicas normales.

Los ejemplos siguientes ilustran la práctica de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes se expresan en peso.

30 EJEMPLO I

Las muestras se prepararon a partir de las siguientes formulaciones:

Composición para recubrimiento primario

	Poli etileno de alta densidad	100 partes
5	Oxido de antonio	5 partes
	Antioxidante 1	5 partes
	Agente reticulante 2	5 partes

1. El antioxidante fue IRGANOX 1010, marca registrada para el tetrakis (metilen 3-(3'5'-di-terc-butyl-4'-hidroxifenil propionato) metano.

2. El agente reticulante fue, o bien el trimetilol propano trimetacrilato, o bien el cianurato de trialilo.

Composición para recubrimiento de funda o exterior

	Poli (etileno-clorotrifluoroetileno)	100 partes
15	Decamtilen glicol dimetacrilato	5 partes
	Silicato básico de plomo	5 partes

El poli (etileno-clorotrifluoroetileno) contenía una relación molar de 50/50 de unidades monoméricas. Cada una de las composiciones de recubrimiento primario y de funda fueron mezcladas y extruidas en forma de varillas, a través de una extrusora con una temperaturas en la cabeza de 165°C para el recubrimiento primario y de 250°C para la capa de funda. Las varillas fueron después cortadas en granza y ésta extruida sobre la superficie de un hilo de cobre estañado de galga 20(19/32). Las temperaturas de extrusión fueron de 172°C para la capa primaria y de 290°C para la capa de funda. El recubrimiento primario se aplicó con un espesor de 0,38 mm. El recubrimiento de funda o exterior se aplico con un espesor de 0,50 mm., con el fin de tener un espesor total de 0,88 mm. El hilo recubierto se sometió, a continuación,

a una dosis de irradiación de 20 megarradios.

Las muestras de hilos recubiertos se sometieron después a una serie de ensayos, de acuerdo con las especificaciones militares MIL-81044/9. Todas las muestras pasaron los ensayos de envejecimiento acelerado a 300°C durante 6 horas y los ensayos de ciclos de vida a 200°C durante 168 horas. Además, todas las muestras pasaron los ensayos de ciclos de vida, incluso, después de 240 horas. La sustitución, con una mezcla de polietileno conteniendo 20% de polietileno clorado en lugar del polietileno del recubrimiento primario en los hilos recubiertos del Ejemplo 1, dio como resultado una mejora sustancial en las propiedades a temperaturas elevadas. Específicamente las muestras pasaron los ensayos de envejecimiento acelerado a 300°C durante 6 horas y los ensayos de ciclos de vida a 200°C durante 11 días.

EJEMPLO 2

Se prepararon muestras adicionales de hilo recubierto, tal como en el Ejemplo 1, excepto en que el recubrimiento exterior fue sustituido por fluoruro de polivinilideno (PVDF) conteniendo 2% de cianurato de triálilo como agente de reticulación. El hilo era de cobre estañado de galga 20 (19/32). Las muestras fueron irradiadas a dosis de 20 megarradios y sometidas a una serie de ensayos. Las muestras pasaron los ensayos de envejecimiento acelerado a 300°C durante 6 horas, pero no pasaron los ensayos de ciclos de vida a 200°C durante 168 horas, tal y como especifica la Norma MIL-81044/9. Los resultados, comparados con los del Ejemplo 1 para los ensayos de ciclos de vida, fueron los siguientes:

Envejecimiento a 200°C

	<u>Funda</u>	<u>Resultado</u>
	1. E/CTFE ¹	Duró 10-11 días
	2. PVDF ²	Duró menos de 7 días

- 5 1. Copolímero de etileno y clorotrifluoroetileno.
2. Fluoruro de polivinilideno.

El ensayo siguiente de doblado en frío se realizó a -65°C, de acuerdo con la Norma MIL-81044/9, utilizando el mandril de 1/2 pulgada. Los ensayos de doblado en frío son una medida de la rigidez del aislamiento a la temperatura especificada. Los resultados fueron los siguientes:

Ensayo de doblado en frío

	<u>Funda</u>	<u>Resultado</u>
	1. E/CTFE	No aparecen fisuras
15	2. PVDF	Funda fisurada

Se realizaron ensayos de corte transversal dinámico sobre las muestras de los Ejemplos 1 y 2. Los ensayos de corte transversal dinámico se utilizan para determinar el efecto del calor sobre la resistencia del aislamiento del hilo a un esfuerzo determinado de compresión. Los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente y a 150°C empleando equipo de ensayo INSTRON, equipado con una cámara ambiental (para mantener la temperatura). El tamaño del mandril fue de 1/8 de pulgada y la velocidad de 50,8 mm. por minuto.

25 Los resultados fueron los siguientes:

Ensayo de corte transversal dinámico

	<u>Funda</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Resultados (KG.)</u>
	1. E/CTFE	25	85,16
	2. PVDF	25	60,25
5	3. E/CTFE	150	5,44
	4. PVDF	150	2,72

Los resultados indicaron que la resistencia a la de-
formación de los conductores aislados de la patente es sig-
nificativamente superior a la obtenida cuando se emplea
10 PVDF como capa de funda o exterior.

Este invento corresponde a una solicitud de patente
formulada en USA el día 8 de Octubre de 1976, señalada
con el N° 730,793 y se acoge, por lo tanto, a los benefi-
cios que otorgan los convenios internacionales vigentes.

-----NOTA-----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de veinte años son los siguientes:

5 1.- Mejoras en conductores eléctricos aislados, caracterizadas por un conductor eléctrico aislado comprendiendo un conductor eléctrico recubierto con una primera y una segunda capa de material aislante polimérico reticulado, conteniendo dicha primera capa una poliolefina reticulada, 10 estando la segunda rodeando dicha primera capa y comprendiendo un copolímero reticulado de etileno y clorotrifluoretileno, conteniendo un 1 a 10%, en peso, del copolímero de un correactante reticulante seleccionado a partir del grupo formado por (a) ésteres dialílicos, dimetílicos y trialílicos 15 de ácidos aril policarboxílicos, (b) ésteres dialílicos y dimetalílicos de ácidos alquil, cicloalquil y aralquil dicarboxílicos, (c) ésteres de dimetacrilato glicol y (d) mezclas de dichos correactantes reticulantes y, de 1 a 10% en peso del copolímero, de un estabilizador seleccionado a partir 20 del grupo formado por óxidos de metales alcalinotérreos y sales de plomo.

2.- Mejoras caracterizadas por el conductor eléctrico aislado de la reivindicación 1 en el que la poliolefina es polietileno.

25 3.- Mejoras caracterizadas por el conductor eléctrico aislado de la reivindicación 2 en el que el polietileno contiene hasta 60% en peso de polietileno clorado.

4.- Mejoras caracterizadas por el conductor eléctrico aislado de la reivindicación 1 en el que el correactante reticulado contenido en la segunda capa es trimesato de tria-

30

lilo.

5 5.- Mejoras caracterizadas por el conductor eléctrico aislado de la reivindicación 1 en el que el correactante reticulante contenido en la segunda capa es decametilen glicol dimetacrilato.

6.- Mejoras caracterizadas por el conductor eléctrico aislado de la Reivindicación 1 en el que el correactante reticulante contenido en la segunda capa es una mezcla de trimesato de trialilo y el éster dialílico del fenil indano.

10 7.- Mejoras caracterizadas por el conductor eléctrico aislado de la reivindicación 1 en el que el estabilizador es silicato básico de plomo.

8.- Mejoras en los conductores eléctricos aislados.

15 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y a los fines especificados.

Esta memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 3 ENE. 1978



Eugenio Barroso
EUGENIO BARROSO
Secretario General

[Handwritten mark]