

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 471.842	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 18.7.1978	

*Fe. 1-3-80*

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

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 816.855	(32) FECHA 18.7.77	(33) PAIS Estados Unidos
---	-----------------------	-----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL H01B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION  UN METODO DE FABRICACION DE UN CONDUCTOR ELECTRICO.
--

(71) SOLICITANTE (ES)  GENERAL ELECTRIC COMPANY
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  1 River Road SCHENECTADY, 12305, Nueva York, Estados Unidos -
--

(72) INVENTOR (ES)  Joseph Elwood Betts y Fred Frank Holub, ambos de nacionalidad estadounidense, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.
--

(73) TITULAR (ES)  El mismo solicitante.
--

(74) REPRESENTANTE  D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

1                   Se sabe desde hace mucho tiempo que los mate-  
riales y las composiciones altamente polarizadas tienen efec-  
tos perjudiciales seguros y severos sobre las propiedades  
eléctricas, tales como resistencia aislante y resistencia  
5                   dieléctrica, de las típicas composiciones aislantes eléctri-  
cas dieléctricas o productos a base de las mismas. Este efec-  
to marcadamente perjudicial sobre las propiedades eléctricas  
supone un obstáculo significativo o que disuade en absoluto  
para la adición o empleo de un cierto número de agentes o  
10                   aditivos comunes que tienen características polares eleva-  
das, tales como retardadores de la inflamación que compren-  
den halógenos o fosfatos, en muchos tipos de materiales ais-  
lantes eléctricos o dieléctricos.

15                   Según esto, la utilización de muchos agentes  
retardadores de la inflamación, comerciales, muy eficaces  
se hace por esto o bien imposible en el servicio en materia-  
les aislantes eléctricos dieléctricos o productos de los mis-  
mos, o bien las cantidades o proporciones de tales aditivos  
retardadores de la inflamación altamente polares son tan re-  
20                   ducidas o restringidas buscando el compromiso o compensación  
de una propiedad que se desea frente a la otra, que se hace  
disminuir significativamente la eficacia potencial de dichos  
agentes retardadores de la llama, rebajándose significativa-  
mente con ello el nivel de resistencia a la inflamación y a  
25                   la combustión obtenible de otra forma en los materiales de  
aislamiento eléctrico o productos que utilizan tales mate-  
riales.

#### RESUMEN DE LA INVENCIÓN

30                   Esta invención comprende el tratamiento de  
aditivos polares para su utilización en compuestos aislan-

1 tes eléctricos polímeros con un líquido de silicona reacti-  
vo al calor para potenciar las propiedades eléctricas de com-  
puestos polímeros que contienen dichos aditivos polares, y  
5 productos de propiedades eléctricas reforzadas que compren-  
den aislantes eléctricos polímeros que incluyen aditivos po-  
lares tratados con líquidos de silicona termo-reactivos.  
Esta invención, según esto, se refiere a compuestos aislan-  
tes eléctricos polímeros que contienen aditivos o rellenos  
10 polares que tienen buenas propiedades eléctricas, y en par-  
ticular la invención comprende aislamientos eléctricos o pro-  
ductos para ellos y conductores aislados que incluyen agen-  
tes retardadores de la inflamación, que contienen halógenos  
y que por ello poseen buenas propiedades eléctricas así como  
un elevado grado de resistencia a la inflamación y a la com-  
15 bustión.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

El dibujo comprende una vista en perspectiva  
de un conductor aislado que comprende un elemento metálico  
con un compuesto aislante polímero que contiene un retarda-  
20 dor de inflamación de esta invención recubriéndolo.

MEMORIA DESCRIPTIVA DE UN ASPECTO PREFERIDO

Los aislamientos eléctricos que comprenden  
materiales o compuestos polímeros e incluyen ingredientes  
altamente polares, tales como composiciones o agentes retar-  
25 dadores de la inflamación que contienen halógenos, y que  
tienen propiedades eléctricas mejoradas significativamente,  
se producen según el método de esta invención por pretrata-  
miento de ingredientes altamente polares con una composi-  
ción líquida de silicona reactiva al calor, y calefacción de  
30 los ingredientes polares con el líquido de silicona antes de

1 combinar los ingredientes polares con el material polímero  
o ingredientes de un compuesto polímero del mismo.

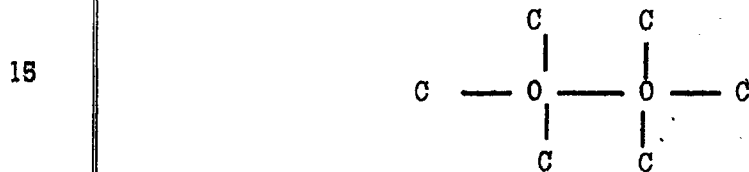
5 Aunque esta invención se aplica a materiales  
aislantes polímeros, o productos a base de los mismos, que  
por lo general incluyen las composiciones conocidas y normal-  
mente utilizadas tales como cauchos o elastómeros, y composi-  
ciones polímeras de nuevo desarrollo, adecuadas para su em-  
pleo en el servicio de aislamiento eléctrico, la invención  
se refiere en particular a aislamientos polímeros que compren-  
10 den polímeros poliolefínicos debido a sus cualidades únicas  
para aislamiento eléctrico y su extenso empleo en este ser-  
vicio.

15 Los materiales de polímeros olefínicos que  
pueden utilizarse en la práctica de esta invención compren-  
den polímeros que contienen etileno, tales como polietileno,  
copolímeros de etileno y otros materiales polimerizables y  
mezclas de tales polímeros que incluyen copolímeros. Los co-  
polímeros típicos de etileno incluyen, por ejemplo, copolí-  
meros etileno-propileno y etileno-acrilato de etilo y etile-  
20 no-acrilato de metilo.

25 Los polímeros poliolefínicos resistentes a la  
inflamación o compuestos de los mismos, de esta invención,  
pueden comprender adicionalmente rellenos, por ejemplo, com-  
ponentes de estirado o refuerzo tales como sílice, arcilla  
o fibra, pigmentos, co-agentes de curado y otros aditivos  
convencionales que incluyen preservantes, tales como antioxi-  
dantes, agentes modificadores, tales como plastificantes,  
auxiliares de tratamiento, ingredientes de desmoldeo o lu-  
30 bricantes, y productos similares que se mezclan comunmente  
con polímeros poliolefínicos o productos típicos obtenidos

1 de los mismos tales, por ejemplo, como aislamientos eléctricos.

5 Esta invención se aplica también específicamente a, e incluye todas las poliolefinas antes mencionadas en curado de entrecruzamiento y estado termoestable, cuando se efectúa por medio de irradiación de alta energía tal como por electrones o por un agente de entrecruzamiento de peróxido orgánico termo-activable como se describe en las Patentes Estadounidenses 2.888.424; 3.079.370; 3.086.966; y 10 3.214.422. Entre los agentes adecuados de curado por entrecruzamiento de peróxidos están los peróxidos orgánicos terciarios caracterizados por al menos una unidad de la estructura



20 que se descompone a una temperatura por encima de aproximadamente 146°C (295°F) y con lo que proporciona radicales libres. Los peróxidos preferidos para el curado de poliolefinas son peróxido de di- $\alpha$ -cumilo, y otros peróxidos adecuados que comprenden diperóxidos terciarios tales como 2,5-dimetil-2,4-di(t-butilperoxi)hexano, y 2,5-dimetil-2,4-di(t-butilperoxi)hexano-3, y los similares compuestos diperóxido y 25 poliperóxidos.

30 Los retardadores de inflamación altamente polares utilizados en la práctica de esta invención pueden comprender cualquiera de las composiciones que contienen halógenos o agentes que se han utilizado hasta ahora, incluyendo los hidrocarburos halogenados de las Patentes Estadouniden-

1 Números: 2.480.298; 3.340.226; 3.582.518; 3.705.128; 3.740.245;  
y 3.741.893.

5 Por ejemplo, los hidrocarburos halogenados convencionales para resistencia a la inflamación comprenden parafinas cloradas, propanos clorados, propilenos clorados, hexa cloroetano, polieteno clorado, poliisobutileno clorado, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo post-clorado, polifenilos clorados, naftalenos clorados, hexaclorobenceno, indenos clorados, poliestirenos clorados, difenilalcanos clorados, y sus equivalentes bromados con otros halógenos tales como hexaclorobenceno, indenos clorados, poliestirenos clorados, difenilalcanos clorados, y sus equivalentes bromados o con otros halógenos tales como hexabromobifenilo, decabromobifenilo u óxido de decabromobifenilo. También se incluyen entre los hidrocarburos halogenados convencionales los retardadores de inflamación halogenados propiedad de firmas, como por ej. el de Hooker Chemical Company's Dechlorane Plus 515, Diamond Alkali Company' Chlorowax, y productos similares.

20 Como es convencional en el empleo de agentes o composiciones retardadoras de la inflamación a base de halógenos, se puede incluir un óxido de antimonio, o un óxido de un metal de funcionamiento equivalente, con el retardador de inflamación que contiene halógeno para dar el conocido sistema resistente a la inflamación. El retardador de inflamación halogenado y/o el óxido de antimonio, o su equivalente, puede utilizarse en cantidades o proporciones convencionales para conseguir el grado de resistencia a la inflamación o combustión que se necesite o desee.

30 El líquido de silicona termo-reactivo de esta inven

1 ción comprende una combinación de metil-siliconas polifuncio-  
nales, es decir, una mezcla de una cantidad mayor de dimetil-  
silanol y una cantidad menor de metilsilanol. Por ejemplo,  
aproximadamente 5 a aproximadamente 25 moles por ciento de  
5 metilsilanotriol y aproximadamente 95 a aproximadamente 75  
moles por ciento de dimetilsilanodiol.

Una mezcla de polioldimetilsilanol o silanol poli-  
funcional y metilsilanol reaccionará o curará al ser sometida a temperaturas crecientes tales como aproximadamente 150°C  
10 y preferiblemente más altas, o aproximadamente 175°C, duran-  
te varias horas. El periodo de calefacción deberá ser sufici-  
ente para incrementar la temperatura de la totalidad de la  
masa de material que experimenta el tratamiento al nivel de  
temperatura prescrito durante el tiempo adecuado para indu-  
15 cir una reacción de la silicona.

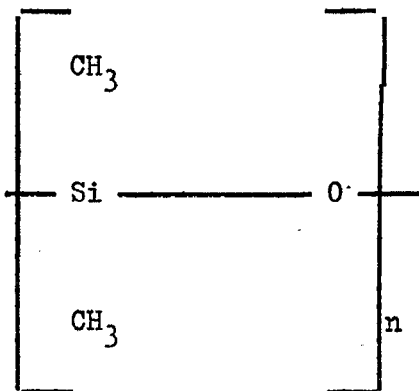
Las cantidades adecuadas de la mezcla líquida de  
silanol polifuncional comprenden por lo menos aproximadamente  
1 por ciento en peso del material con el que ha de combinarse  
en el pretratamiento y preferiblemente aproximadamente de  
20 un 2 por ciento a aproximadamente 5 por ciento en peso del  
mismo.

Los ingredientes opcionales adicionales que pueden  
incluirse en la práctica de la invención comprenden compues-  
tos de plomo tales como ftalato dibásico de plomo, gomas de  
25 silicona y sílice ahumada.

Una goma de silicona adecuada comprende gomas u or-  
ganopolisiloxanos que se han condensado a un polímero de ele-  
vado peso molecular de una goma elástica, sustancialmente  
hasta el estado sólido. Por ejemplo, un elastómero de sili-  
30 cona típico para ser empleado en la composición de esta in-

1       vención es un tipo de dimetilpolisiloxano que tiene la es-  
      2       tructura química:

5



10

15

20

25

30

Otra clase de elastómeros de silicona para ser empleados en esta invención son los metil-fenil-polisiloxanos, y aquellas siliconas que contienen pequeñas cantidades de grupos vinilo. Otros ejemplos del tipo de gomas elastómeras de silicona utilizables para obtener las composiciones de esta invención comprenden los organopolisiloxanos citados en las Patentes Estadounidenses 2.888.424 y 2.888.419 e identificadas con detalle en las Patentes Estadounidenses 2.448.556; 2.448.756; 2.457.688; 2.484.595; 2.490.357; 2.521.528; 2.541.137; 3.098.836 y 3.341.489. Tales polímeros de elevado peso molecular normalmente tienen viscosidades Brookfield por encima de aproximadamente 100.000 centipoises a 25°C.

La sílice ahumada comprende una forma de sílice descrita en la Patente Estadounidense 2.888.424 y un tipo que se vende con nombre registrado de Cabosil MS7 de Godfrey L. Cabot, Inc., de Boston, Massachusetts.

Los siguientes ejemplos del método y producto de esta invención y las evaluaciones comparadas y datos de-

1 rivados de ellas demuestran las propiedades eléctricas mejo  
radas, así como otras ventajas y características mejoradas,  
atribuibles al nuevo método de esta invención, con respecto  
5 a una composición sustancialmente idéntica como patrón de  
comparación. Las formulaciones de la composición aislante  
de los ejemplos de esta invención y también del patrón se  
dán en partes en peso, y las composiciones de los ejemplos  
de esta invención y de los patrones respectivos se curan  
con entrecruzamiento y se ensayan o evalúan bajo condicio-  
10 nes idénticas.

Los grados relativos de resistencia a la infla  
mación y combustión de las diversas composiciones de los  
ejemplos de esta invención y de los patrones se determinan  
según el procedimiento del Oxygen Index Test prescrito en  
15 ASTM Test Method D-2863-70, y como se describe en las Pa-  
tentes Estadounidenses 3.755.214 y 2.787.356. Como se sabe  
este ensayo señala la fracción de oxígeno en volumen en ni-  
trógeno requerida para justamente mantener la inflamación  
del material de la muestra de ensayo. Así cuanto mayor sea  
20 el índice de oxígeno para una composición, mejor será la  
resistencia a la inflamación y a la combustión.

De acuerdo con esta invención, un sistema re-  
tardador de la inflamación de una combinación de ingredien-  
tes que incluye una composición bromada, como se indica  
25 abajo, se somete a pretratamiento como sigue:

La combinación de ingredientes que proporciona  
el sistema retardador de inflamación que incluye las compo-  
siciones halogenadas muy polares y el líquido de sílica  
polifuncional para el pretratamiento de los componentes de los  
30 ingredientes del sistema y sus proporciones relativas en pe

1

so, son:

5

	<u>Partes</u>	<u>Tanto por ciento</u>
Decabromodifeniléter	100	66,12
Oxido de antimonio	35	23,14
Silice ahumada	12,5	8,26
Líquido de silicona	<u>3,75</u>	<u>2,48</u>
	151,25	100,00

10

El líquido de silicona comprende aproximadamente 7 moles por ciento de metilsilantriol y aproximadamente 93 moles por ciento de dimetilsilandirol.

15

Los anteriores ingredientes constituyentes del sistema retardador de inflamación que contiene un agente muy polar, se someten a pretratamiento con el líquido de silicona termo-reactivo por adición y eficaz dispersión del líquido de silicona a través de una mezcla de los ingredientes dados del sistema en un adecuado aparato mezclador, calentándose después la mezcla resultante de silicona dispersada e ingredientes para efectuar la reacción del líquido de silicona. En este caso la mezcla resultante se hornea a aproximadamente 190°C (375°F) durante aproximadamente 16 horas.

20

25

30

Los ingredientes resultantes, pretratados con el líquido de silicona, del sistema retardador de inflamación de decabromodifeniléter, óxido de antimonio y silice ahumada, en las cantidades dadas, se incorporan al siguiente compuesto aislante eléctrico de polietileno curable por entrecruzamiento, del cual se dan todos los ingredientes en peso. Se da para comparación una formulación sustancialmente idéntica en la que los ingredientes del sistema retardador de inflamación no se someten a pretratamiento con líquido de silicona, con todos los ingredientes dados en peso.

1 Aparte de la etapa de pretratamiento y las aproximadamente  
 1,5 partes en peso de líquido de silicona utilizadas para  
 ello, todas las operaciones o etapas en las preparaciones  
 de los compuestos aislantes del ejemplo de esta invención  
 5 y el patrón son idénticos.

	<u>INGREDIENTES</u>	<u>PATRON</u>		<u>EJEMP. DE LA INVENCION</u>	
		<u>Partes</u>	<u>Porcentaje</u>	<u>Partes</u>	<u>Porcentaje</u>
	Polielileno	100	56,98	100	56,50
	Decabromodifenileter	40	22,79	40	22,61
10	Oxido de antimonio	14	7,98	14	7,91
	Silice ahumada	5	2,85	5	2,82
	Líquido de silicona	-	-	1,5	0,85
	Goma de silicona	5	2,85	5	2,82
15	Octametilciclotetra silorano	1,25	0,71	1,25	0,71
	Trimetildihidroqui- nolina polimerizada (Agerite MA)	1,5	0,85	1,5	0,85
	4,4'-tio-bis-(6 terc- butil-m-cresol) (Crista les de Santowhite)	0,25	0,14	0,25	0,14
20	Co-agente de curado de cianurato de tria- lilo	1,0	0,57	1,0	0,56
	Agente de curado de peróxido de dicumilo	2,5	1,42	2,5	1,41

25 Las composiciones aislantes eléctricas de po-  
 lietileno de cada una de las anteriores formulaciones, com-  
 prenden el compuesto con el retardador de inflamación no  
 tratado, como patrón, y el compuesto con el retardador de  
 inflamación pretratado de la invención, se extruyen sobre  
 alambre al mismo espesor y bajo idénticas condiciones en  
 30 todos los aspectos, incluyendo el curado de entrecruzamien-

1 to del aislamiento.

5 Se someten muestras iguales de alambre aislado con ambas composiciones a idénticas condiciones de ensayo y procedimientos de ensayo, y la evaluación es como sigue:

10 Todas las muestras de ensayo se exponen al llamado "LOCA" o ensayo "Loss-of-Coolant Accident" (IEEE standard 323-1974) para simular las condiciones agresivas encontradas en las circunstancias de un reactor nuclear potencial. Esto comprende la colocación de muestras de alambre aislado en una cámara a presión durante 110 días a altas temperaturas y presiones y la aplicación de pulverización con agua de las muestras.

15 Las propiedades eléctricas y otras propiedades de los aislamientos eléctricos de las muestras de alambre tanto para el patrón como para la de esta invención son las siguientes:

	<u>PROPIEDADES</u>	<u>PATRON</u>	<u>EJEMPLO</u>
20	<u>Antes del "LOCA"</u>		
	Resistencia dieléctrica (original)	1220 V/MIL	1170 V/MIL
	Tanto por ciento teórico del retardador de inflamación en el compuesto original	22,79%	22,61%
25	<u>Después del "LOCA"</u>		
	Tanto por ciento de retardador de inflamación retenido	10,60%	22,2%
	Índice de oxígeno	23,2%	29,0%
	Ensayo de inflamación FR-I	fallado	fallado
30	Resistencia del aislamiento Mega Ohm - 1000 ft (~300m)	4000	36,000
	Resistencia dieléctrica	~275 V/MIL	~1083 V/MIL

		<u>PATRON</u>	<u>EJEMPLO</u>
1	<u>EM60</u>		
	<u>Siete dias</u>		
	% P.F. a 80 V/M	5,81	2,36
5	SIC	3,07	2,62
	Factor de estabilidad	0,52	0,22
	<u>EM60</u>		
	<u>Siete dias</u>		
	% P.F. a 80 V/M	5,50	2,34
10	SIC	3,46	2,68
	<u>Catorce dias</u>		
	% P.F. a 80 V/M	Quemado	2,44
	SIC	roto	2,68
	Factor de estabilidad	2,4 ku	0,24
15	<u>Tanto por ciento SIC incrementada</u>		
	1 - 14 Dias	No se puede	2,29
	7 - 14 Dias	Obtener lectura	0,00

20 Como puede notarse arriba, las poliolefinas resistentes a la inflamación con curado de entrecruzamiento, o productos a base de las mismas, de esta invención, son materiales particularmente útiles para aislamientos de eléctricos para conductores eléctricos tales como alambres y cables.

25 En el dibujo se muestra una construcción típica para un alambre o cable eléctrico aislado 10, que comprende un elemento conductor metálico 12 y un cuerpo de recubrimiento de aislamiento polímero curado 14 que se extiende alrededor o cubriendo el conductor. En el dibujo, el pro-

30

1 ducto 10 está representado como una pequeña sección con el  
aislamiento 14 separado de la porción final del conductor -  
12. Según un aspecto de esta invención, la nueva poliolefi-  
na resistente a la inflamación de la misma puede utilizarse  
5 para proveer o formar el aislamiento 14 sobre un elemento -  
conductor 12 del alambre o cable 10. Ha de entenderse de lo  
anterior, sin embargo, que el aislamiento puede comprender  
un recubrimiento sobre cualquier porción de elemento conduc-  
tor y que el aislamiento no necesita cerrar completamente -  
10 al elemento donde no sea necesario hacerlo para conseguir -  
el deseado efecto aislante.

Aunque la invención se ha descrito con referencia -  
a ciertos aspectos específicos de la misma, son posibles -  
numerosas modificaciones y se desea cubrir todas las modi-  
15 ficaciones que caigan dentro del espíritu del marco de la -  
invención.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1.- Un método de fabricación de un conductor eléctri-  
co que comprende un elemento de conductor metálico que tie-  
ne alrededor un aislamiento de un compuesto polímero polio-  
lefínico resistente a la inflamación que incluye un retarda-  
dor de inflamación que contiene halógeno y de propiedades -  
25 eléctricas potenciadas, que consiste en el pretratamiento -  
del retardador de inflamación que contiene halógeno por dis-  
persión de un líquido de silicona reactivo en caliente que  
comprende una combinación de metil-silanoles polifunciona-  
les a través del retardador de inflamación y calefacción -  
30 del retardador de inflamación con el líquido de silicona -

1 reactivo en caliente dispersado a su través, combinando a -  
continuación dicha silicona y el retardador de inflamación  
pretratado en caliente con un aislamiento de compuesto polí-  
mero poliolefínico y aplicación del mismo a un elemento con-  
5 ductor metálico.

2.- Un método de fabricación de un conductor electri-  
co, según la reivindicación 1, donde el líquido de silico-  
na reactivo en caliente es una combinación de una cantidad -  
mayor de un dimetilsilanol y una cantidad menor de metilsil-  
10 lano.

3.- Un método de fabricación de un conductor eléctri-  
co, según la reivindicación 1, donde el compuesto polímero  
poliolefínico comprende un polietileno curable por entrecru-  
zamiento.

15 4.- Un método según la reivindicación 1, caracteriza-  
do porque la poliolefina es polietileno y la combinación de  
líquido de silicona reactivo en caliente de metil-silanoles  
polifuncionales es una cantidad mayor de un dimetilsilanol -  
y una cantidad menor de metilsilanol.

20 5.- Un método, según la reivindicación 1, donde el -  
retardador de inflamación pretratado incluye óxido de anti-  
monio.

25 6.- Se reivindica por último como objeto sobre el -  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN METODO DE FABRICACION DE UN CONDUCTOR ELECTRICO.

30

1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de dieciseis pági-  
nas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5            Madrid, 18 Julio 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.p.



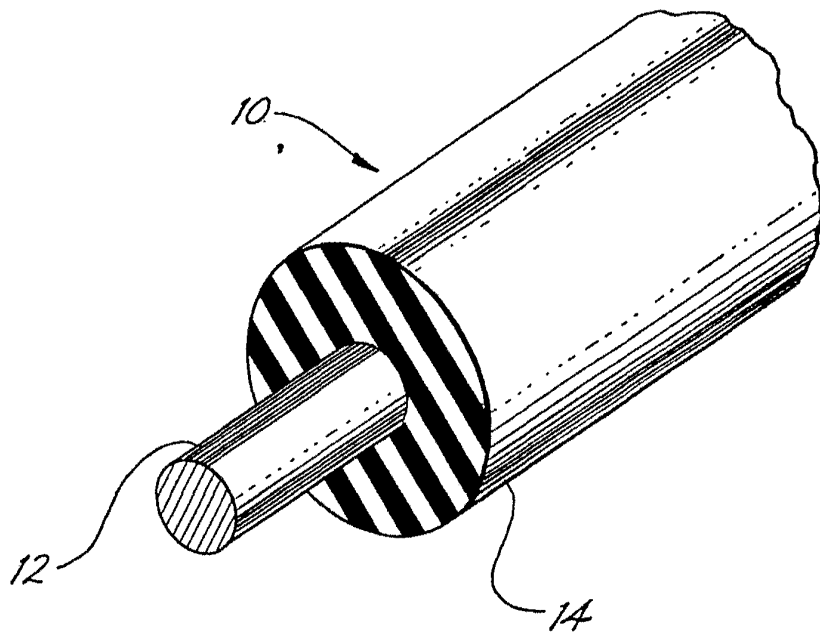
10

15

20

25

30



MADE IN U.S.A.  
S. M. G. & C. O. 1958  
P.P.

A handwritten signature or set of initials, possibly 'S.M.G.', written in dark ink over the typed text.