

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 07776

(54) Epissure de câbles électriques et câble électrique isolé par une silicone liquide à substituants hydrocarbonés aliphatiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 B 3/46; H 01 R 4/10.

(22) Date de dépôt..... 5 mai 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 6 mai 1981, n° 261.070.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 45 du 12-11-1982.

(71) Déposant : Société dite : DOW CORNING CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Eugene Dale Groenhof.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, avenue Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

L'invention concerne une épissure isolée de câbles électriques utilisant une silicone liquide diélectrique particulière portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués, pour enrober et isoler l'épissure. L'invention concerne aussi un câble électrique utilisant, pour remplir les interstices entre les conducteurs, une silicone liquide diélectrique portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués.

On remplit de graisses, de résines époxy et de résines^{d'}uréthannes, à des fins d'isolation, des boîtes de jonction de câbles électriques. On s'est peu occupé des facteurs d'environnement, du dommage par entrée d'eau et de l'accessibilité pour l'entretien et la réparation. Aussi, un but de l'invention est de perfectionner l'épissure de câbles en utilisant pour l'isolation une silicone liquide diélectrique particulière portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués. Il faut que cette silicone liquide fasse monter l'eau jusqu'au sommet de la boîte et empêche le dommage aux épissures. Un autre but de l'invention est de fournir une silicone liquide dont on puisse facilement retirer l'épissure pour l'entretien ou la réparation. D'autres buts sont de fournir une silicone liquide diélectrique qui soit sans danger pour l'environnement, qui ait une faible toxicité et qui soit capable de résister à des températures extrêmes.

Les câbles électriques isolés, par exemple par du polyéthylène ou du polyéthylène réticulé, perdent une part notable de leur rigidité diélectrique par suite de la formation d'arborescences électrochimiques dans l'isolant, ce qui peut conduire à une détérioration prématurée de ces câbles. Ces arborescences peuvent résulter d'une attaque de l'isolant par les sulfures ou par l'eau. Les arborescences ne germent et ne se développent qu'en présence de liquides conducteurs. Un

but de l'invention est de fournir une silicone liquide de grande rigidité diélectrique, à faible facteur de perte, portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués, destinée à remplir
5 les interstices des conducteurs d'un câble électrique isolé, par exemple isolé par du polyéthylène ou du polyéthylène réticulé, pour empêcher les arborescences électrochimiques.

L'invention a pour objet une silicone liquide
10 diélectrique particulière portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués, ayant une densité d'au moins 1,02 et servant à enrober et à isoler une épaisseur de câbles électriques et à remplir les interstices entre les conducteurs du câble.

15 Plus précisément, l'invention a pour objet une épaisseur de câbles électriques isolés utilisant un liquide diélectrique pour enrober et isoler l'épaisseur, le perfectionnement consistant à utiliser comme liquide diélectrique un siloxane liquide portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués et ayant une densité d'au moins 1,02.
20

L'invention a aussi pour objet un câble électrique comprenant plusieurs conducteurs recouverts d'une gaine isolante, le perfectionnement consistant à remplir les interstices entre les conducteurs avec une
25 silicone liquide diélectrique portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués et ayant une densité d'au moins 1,02.

Le liquide diélectrique que l'on utilise selon
30 l'invention pour isoler et enrober l'épaisseur d'un câble électrique et pour remplir les interstices entre conducteurs d'un câble électrique peut être toute silicone liquide portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués, du moment que la densité est d'au moins 1,02. Cette silicone liquide, ayant
35 une densité d'au moins 1,02, doit faire en sorte que l'eau, densité 1,00, qui arrive accidentellement dans

la boîte entourant une épissure, monte jusqu'en haut de la boîte et évite ainsi un court-circuit ou un dommage à l'épissure. De même, cette silicone spéciale empêche la formation d'arborescences électrochimiques nuisibles et de courts-circuits dans le câble. Toutefois, l'eau de mer a une densité de 1,025, de sorte que dans un milieu d'eau de mer, il faudrait une silicone liquide ayant une densité d'au moins 1,035.

On connaît que dans la technique une large variété de procédés de préparation de silicones liquides. Un praticien de compétence ordinaire sera capable de préparer par des techniques classiques les silicones liquides qui sont utiles selon l'invention, spécialement à la lumière de ce qui est exposé ici.

Pour autant que l'on sache actuellement, la nature des substituants de la silicone liquide n'est pas critique. Ainsi par exemple, tous les substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués que l'on trouve normalement sur les atomes de silicium des silicones liquides peuvent être présents. Des exemples précis de substituants ou radicaux appropriés sont des radicaux alkyle comme les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, cyclohexyle, décyle, dodécyle et octadécyle; des radicaux alcényle comme les radicaux vinyle et allyle; et des radicaux aliphatiques substitués correspondants comme les radicaux chloropropyle 3,3,3-trifluoropropyle, cyanobutyle, mercaptopropyle, carboxyéthyle et aminoisobutyle.

Les silicones liquides diélectriques utiles dans l'invention portent de préférence des substituants méthyle ou uniquement des substituants méthyle sur le siloxane. Les liquides préférés pour cette application sont les polymères de siloxanes contenant seulement des substituants méthyle, étant donné leur bas prix de revient qui permet une utilisation étendue.

Des exemples particuliers des polyméthylsiloxanes liquides préférés sont ceux qui sont formés

d'unités monométhylsiloxane, d'unités diméthylsiloxane et d'unités triméthylsiloxane. La composition préférée comprend, en poids, 20 à 25% d'unités monométhylsiloxane, 71 à 75% d'unités diméthylsiloxane et 4 à 5% d'unités triméthylsiloxane.

Le polyméthylsiloxane liquide peut aussi être formé d'unités diméthylsiloxane et monométhylsiloxane, les teneurs préférées étant respectivement de 75 à 85% et de 15 à 25% en poids.

La gamme de composition qui constitue un polyméthylsiloxane liquide utilisable composé d'unités monométhylsiloxane, d'unités diméthylsiloxane et d'unités triméthylsiloxane peut s'exprimer par le rapport méthyle/silicium. Le rapport méthyle/silicium (CH_3/Si) doit être compris entre 1,85 et 1,70. Avec un rapport CH_3/Si supérieur à environ 1,85, l'eau ne se sépare pas au-dessus de la silicone liquide et en dessous d'un rapport d'environ 1,70, la silicone est typiquement un gel ou une résine.

Des exemples d'autres copolymères liquides de siloxanes utiles dans l'invention sont ceux qui sont composés d'unités $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ et soit 3-chloro-2-méthylpropyl-(méthyl)-siloxane, soit 3-chloropropyl-(méthyl)-siloxane et qui contiennent au moins 20 moles % du constituant halogéné.

Bien qu'il n'existe pas de limite réelle à la viscosité de la silicone liquide utile dans l'invention, une viscosité maximale de $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C est préférable parce que l'on peut alors enlever facilement l'épissure pour l'entretien ou la réparation. Une viscosité de 2×10^{-5} à $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ est préférable en particulier parce qu'elle facilite particulièrement le retrait de l'épissure pour l'entretien ou la réparation dans le cas de câbles électriques enterrés.

On utilise une silicone liquide portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement

substitués comme liquide diélectrique pour enrober et isoler une épissure de câbles électriques isolés. Le manchon d'épissure doit protéger les faisceaux d'épissures contre les dommages causés par l'humidité, les températures extrêmes et d'autres forces naturelles. Le manchon est formé de trois éléments principaux : une boîte robuste, une structure de soutien et de relâchement de contraintes et une silicone liquide portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués, servant d'enrobage naturel. On entonne, on injecte ou on refoule la silicone liquide diélectrique dans le manchon pour un enrobage immédiat.

On utilise une silicone liquide portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués pour remplir les interstices entre conducteurs d'un câble électrique. Le liquide s'introduit dans le système de câbles en migrant à travers les interstices des conducteurs, la boîte d'épissure servant de réservoir pouvant être rempli autant de fois que nécessaire. On pourrait aussi introduire le liquide dans le système de câbles en l'entonnant, en le refoulant ou en l'injectant. Ce procédé pourrait servir à empêcher les arborescences électrochimiques dans les câbles électriques, par exemple isolés par du polyéthylène ou du polyéthylène réticulé. L'arborescence électrochimique est causée par l'attaque par l'eau et les sulfures.

Afin que l'homme de l'art puisse bien comprendre comment on peut mettre l'invention en pratique, on donne les exemples non limitatifs suivants qui servent d'illustration. Toutes les mesures de viscosité et de densité sont faites à 25°C, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

Dans un ballon à 3 tubulures de 5 litres équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'un entonnoir à robinet et d'un condenseur à reflux relié à un condenseur refroidi par de la glace carbonique

qui est lui-même relié à un piège froid à glace carbonique, on place :

- 5 100 g (1,0 mole) de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$,
 1935 g (15,0 moles) de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$,
 681 g (4,56 moles) de CH_3SiCl_3 et
 998 g d'heptane.

 L'entonnoir à robinet contient 403 g (22,4 moles) d'eau. On introduit celle-ci goutte à goutte dans la solution agitée de chlorosilanes en l'espace de 3 heures
10 tout en maintenant la température du récipient à $25 \pm 10^\circ\text{C}$ par chauffage si nécessaire.

 On ramène alors au ballon le contenu du piège froid et on continue d'agiter pendant une heure tout en réchauffant le mélange à 60°C .

15 On mélange alors au liquide 1 litre d'eau distillée et on sépare le mélange dans une ampoule à décantation. On lave encore à six reprises la couche organique avec des portions de 500 ml d'eau distillée.

 On place alors le liquide dans un ballon auquel
20 est raccordé un piège Dean Stark et on sèche le produit par distillation azéotropique. A une température de récipient de 150°C , on chasse le solvant par distillation. A ce moment, l'hydrolysate a une densité de 0,991 et une viscosité de $1,8 \times 10^{-5}$ m/s.

25 A l'hydrolysate, on ajoute 15 g de "Filtrol 20" (adsorbant activé par un acide, Filtrol Corp.) et on agite le mélange et on le chauffe à 120°C pendant 3 heures. On le laisse alors refroidir une nuit.

 Pendant 30 minutes, on agite le liquide avec
30 7 g de NaHCO_3 et 15 g de "Super-Cel" (l'un d'une série d'adjuvants de filtration "Celite" constitués de terre de diatomées exceptionnellement pure, Johns-Manville Sales Corp.). On filtre alors la bouillie sous pression.

 A ce moment, le filtrat a une densité de 1,016 et
35 une viscosité de 51×10^{-6} m²/s.

 On place alors le filtrat dans un ballon à tubulures de 2 litres et on le soumet à un strippage

7

au moyen d'une tête de poire jusqu'à une température de bouilleur de 240°C et à une température de tête de 140°C, à 27 mbar.

On obtient une viscosité de $91 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et une densité de 1,028.

Etant donné que le liquide ci-dessus présente une haute teneur en groupes hydroxyle et un bas point d'éclair, on le chauffe pendant 2 heures à 120°C avec 1% de "Filtrol". Lorsque le produit refroidit en dessous de 70°C, on l'agite avec 0,5% de MgO puis on le délaie avec 1% de "Super-Cel". On filtre alors le mélange et on le soumet à un strippage à 260°C et 27 mbar. On agite le résidu avec un peu de "Nuchar" (charbon activé caractérisé par sa porosité exceptionnellement grande qui entraîne une très grande capacité d'adsorption, West Virginia Pulp and Paper Co., Industrial Chemical Sales Div.) et du "Super-Cel" et on filtre.

La viscosité est de $(95 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et la densité de $1,026 \pm 0,005$. La silicone liquide comprend, en poids, environ 24,99% d'unités monométhylsiloxane, environ 71,04% d'unités diméthylsiloxane et environ 4,00% d'unités triméthylsiloxane. Le rapport méthyle/silicium est de 1,79/1,00.

EXEMPLE 2

Dans un système d'épissure de câbles formé d'une boîte robuste et d'une structure de soutien et de relâchement des contraintes, on place un liquide diélectrique composé de phénylméthylpolysiloxane ayant une densité de 1,065 et une viscosité de $125 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. On fait alors des essais de pénétration d'eau, de compatibilité des matières, de modèle fonctionnel, et des essais dans les conditions réelles.

On effectue les essais de pénétration d'eau selon la norme ASTM D-1533 en utilisant 50% d'eau et 50% de liquide isolant. On retire le liquide au moyen d'un entonnoir à décantation et on vérifie, sur un laps

de temps de 64 jours, la dégradation de ses caractéristiques électriques telles que la constante diélectrique (ϵ_r), le facteur de perte et la résistivité spécifique (V_r), déterminés selon la norme ASTM D 924.

5 On effectue les essais de compatibilité des matières en utilisant toutes les matières connues associées à la boîte d'épissure. On conduit les essais de compatibilité des liquides à 38°C pendant 48 heures. Les réactifs aqueux utilisés sont Na_2CO_3 0,1N (1,06% en poids), NaOH 0,2N, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ à 5% en poids, NaCl à 5% en poids, H_2CO_4 à 3% en volume, et le mazout. On pèse 20,0 g du siloxane et 5,0 g du réactif aqueux que l'on introduit dans des fioles de verre de 30 ml et on bouche celles-ci. On les agite vigoureusement et on les place dans un four à circulation d'air réglé à 38°C. On agite à nouveau les fioles au bout de 16 heures et 24 heures. On retire les échantillons du four au bout de 48 heures, on les centrifuge et on les examine. Aucun des échantillons n'est gélifié ni modifié notablement.

On effectue l'essai de modèle fonctionnel en plaçant des terminaisons de câbles dans de l'eau et du liquide et en les enfermant dans des tubes à essais. On mesure la résistance des conducteurs adjacents en appliquant une différence de potentiel de 1000 V entre conducteurs. On note la dégradation de la résistance d'un conducteur à l'autre et du conducteur à la masse en fonction du temps. Cela permet de vérifier à la fois les propriétés électriques du liquide et la compatibilité des matières en fonction du temps dans le même dispositif.

On effectue les essais réels en utilisant des boîtes d'épissure réelles enterrées dans des tranchées que l'on inonde d'eau. On note la résistance électrique des paires de conducteurs. Les résultats sont les suivants :

9

Jours	Pénétration d'eau	D_k	D_f	V_r	
Témoin	0,02%	2,88	0,00024	$1,1 \times 10^{14}$	ohm-cm
4	0,03%	2,88	0,00048	$0,6 \times 10^{14}$	ohm-cm
5 8	0,05%	2,88	0,00121	$1,0 \times 10^{14}$	ohm-cm
16	0,05%	2,89	0,00024	$0,29 \times 10^{14}$	ohm-cm

En conclusion, le liquide présente peu d'altération lorsqu'il est exposé de façon prolongée à de grandes quantités d'eau.

10

EXEMPLE 3

Dans un système d'épissure de câbles comprenant une boîte robuste et une structure de soutien et de relâchement des contraintes, on place un liquide diélectrique comprenant, en poids, 21% d'unités monométhylsiloxane, 71% d'unités diméthylsiloxane et 4% d'unités triméthylsiloxane et ayant une densité de 1,03 et une viscosité de $95 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. On essaie alors le liquide (selon la méthode de l'exemple 2) pour déterminer la pénétration d'eau, la compatibilité des matières, le modèle fonctionnel et on fait l'essai dans les conditions réelles. Les résultats sont les suivants :

Jours	Pénétration d'eau	D_k	D_f	V_r	
Témoin	0,04	2,51	0,0012	$2,1 \times 10^{13}$	ohm-cm
25 8	0,12	2,85	0,00064	$1,6 \times 10^{13}$	ohm-cm
32	0,15	2,85	0,00063	$0,52 \times 10^{13}$	ohm-cm

En conclusion, le liquide présente peu d'altération lorsqu'il est exposé de façon prolongée à de grandes quantités d'eau et aucun des échantillons n'est gélifié ni modifié notablement dans les essais de compatibilité.

47

REVENDICATIONS

1. Epissure de câbles électriques isolée comportant un liquide diélectrique qui l'enrobe et l'isole, caractérisée en ce que le liquide diélectrique est une
5 silicone liquide portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement substitués et ayant une densité d'au moins 1,02.
2. Epissure selon la revendication 1, caractérisée en ce que la silicone liquide a une viscosité de
10 20 à $500 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.
3. Epissure selon la revendication 2, caractérisée en ce que la silicone liquide est un polyméthylsiloxane.
4. Epissure selon la revendication 3, caractérisée en ce que le polyméthylsiloxane liquide est formé
15 d'unités monométhylsiloxane, diméthylsiloxane et triméthylsiloxane.
5. Epissure selon la revendication 3, caractérisée en ce que le polyméthylsiloxane liquide est formé
20 d'unités diméthylsiloxane et monométhylsiloxane.
6. Câble électrique comprenant plusieurs conducteurs recouverts d'une gaine isolante, caractérisé en ce que les interstices entre les conducteurs sont remplis d'une silicone liquide diélectrique portant des substituants hydrocarbonés aliphatiques éventuellement
25 substitués et ayant une densité d'au moins 1,02.
7. Câble selon la revendication 6, caractérisé en ce que la silicone liquide a une viscosité de 20 à $500 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.
- 30 8. Câble selon la revendication 6, caractérisé en ce que la silicone liquide est un polyméthylsiloxane.
9. Câble selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polyméthylsiloxane est formé d'unités monométhylsiloxane, diméthylsiloxane et triméthylsiloxane.
- 35 10. Câble selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polyméthylsiloxane est formé d'unités diméthylsiloxane et monométhylsiloxane.

