



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 020**

51 Int. Cl.:

H01B 3/18 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

H01B 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04013739 .0**

96 Fecha de presentación : **11.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1605473**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

54

Título: **Una composición aislante para un cable de energía eléctrica.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.10.2011

73

Titular/es: **BOREALIS TECHNOLOGY Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72

Inventor/es: **Akermark, Gustaf;**
Sultan, Bernt-Ake y
Smedberg, Annika

74

Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 367 020 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Una composición aislante para un cable de energía eléctrica

- 5 La presente invención se refiere a una composición aislante para un cable de energía eléctrica que comprende una poliolefina, un antioxidante y un copolímero polar. Además, la presente invención se refiere a un cable de energía eléctrica que comprende una capa aislante que incluye una composición según la presente invención, y al uso de un copolímero polar para mejorar la estabilidad de almacenamiento, es decir, reducir la exudación de un antioxidante, en una composición polimérica aislante.
- 10 Los cables de energía eléctrica para media tensión (de 6 a 36 kV), alta tensión (de 36 a 161 kV) y extra alta tensión (>161 kV) normalmente incluyen uno o más conductores metálicos rodeados por un material aislante como un material polimérico, tal como un polímero de etileno.
- 15 En cables de energía el conductor eléctrico habitualmente se recubre primero con un capa semiconductor interna, seguida por una capa aislante, después una capa semiconductor externa, seguida por capas protectoras al agua, si hay alguna, y en el exterior opcionalmente una capa de cubierta. Las capas del cable habitualmente se basan en diferentes tipos de polímeros de etileno.
- 20 El núcleo de un cable de energía del tipo anterior normalmente se produce de la siguiente manera:
- Se extruyen tres capas, una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, sobre un conductor usando un extrusor de triple cabeza. En esta construcción la capa aislante se embebe entre las capas semiconductoras como un sándwich. La capa aislante misma normalmente es una única capa. El núcleo extruido normalmente está entrecruzado.
- 25 El espesor de las diferentes capas depende del esfuerzo eléctrico al que se expone el cable. Típicamente, los valores para el espesor de una construcción de MT/AT (media y alta tensión) son como sigue: las capas semiconductoras tienen alrededor de 0,5 a 2,0 mm cada una y la capa aislante alrededor de 2 a 40 mm.
- 30 Hay muchos métodos conocidos de producir miembros aislantes para dispositivos de conducción.
- El documento WO 93/04486 divulga un dispositivo eléctricamente conductor que tiene un miembro eléctricamente conductor que comprende al menos un miembro eléctricamente aislante. El miembro aislante se compone de un copolímero de etileno, y el copolímero es unimodal en oposición a multimodal.
- 35 El documento WO 97/50093 divulga un cable resistente a la arborescencia en agua que comprende una capa aislante, que comprende además un copolímero multimodal de etileno, dicho copolímero tiene una distribución amplia de comonomeros medida mediante TREF. El documento no discute el problema de descomposición prematura.
- 40 El documento WO 98/41995 divulga un cable donde los conductores están rodeados por una capa aislante que comprende una mezcla de un polietileno basado en metaloceno, que tiene una distribución estrecha de peso molecular y una distribución estrecha de comonomero.
- 45 El documento WO 01/03147 divulga una composición aislante para un cable de energía eléctrica, que comprende un copolímero multimodal de etileno obtenido mediante polimerización catalizada por coordinación de etileno, dicho copolímero multimodal de etileno incluye una fracción de copolímero de etileno seleccionada de un copolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de etileno de alto peso molecular.
- 50 Un requisito de todos los polímeros anteriormente mencionados es que deben tener estabilidad a largo plazo. Según esto, es conocido en la técnica añadir un estabilizador o mezcla de estabilizadores a las composiciones poliméricas para prolongar su vida. En particular, se añaden estabilizadores a los polímeros para protegerlos de la degradación producida por oxidación térmica, radiación UV, procesamiento y por penetración de iones metálicos, tales como iones de cobre.
- 55 Por supuesto, se apreciará que el estabilizador también debe ser compatible con la composición polimérica a la que se añade, lo que mejora, de esta manera, el rendimiento eléctrico y por tanto, la duración del cable.
- 60 Una de las principales desventajas de los estabilizadores, también conocidos como antioxidantes, es que tienen tendencia a exudar durante el almacenamiento. Por ejemplo, esto puede producir que el producto se cubra por una capa de polvo del antioxidante que los usuarios del producto ven como un problema significativo de manejo o puede afectar al rendimiento de la extrusión.
- 65 Para superar los problemas anteriores, se propuso la adición de un copolímero polar. El copolímero polar aumenta la solubilidad del antioxidante y de esta manera reduce la cantidad que se exuda. Esto se ha observado en los

denominados materiales “aislantes de copolímeros” donde el nivel de unidades comonoméricas polares en la composición aislante está en el intervalo de 200 micromolar.

5 Sin embargo, el inconveniente principal de tal formulación es un aumento en las pérdidas eléctricas debido a valores tan δ aumentados y una incapacidad para eliminar materiales semiconductores externos especialmente diseñados (“pantallas pelables”) del aislamiento entrecruzado de una manera limpia (es decir, sin arrancar) sin el uso de herramientas mecánicas de eliminación.

10 Estos inconvenientes han limitado el uso de este aislamiento a construcciones de cables de media tensión unidos.

15 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición polimérica aislante para un cable de energía eléctrica que comprende un antioxidante (estabilizador) que no muestre el mismo nivel de propiedades negativas visto en el estado de la técnica, sino que, en particular, tenga un comportamiento mejorado de exudación, sin alteración significativa de las pérdidas eléctricas medidas por tan δ mientras que mantiene la capacidad de pelarse.

La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que el objeto anterior se puede alcanzar mediante una composición polimérica aislante según la reivindicación 1.

20 Sorprendentemente se ha encontrado que la composición aislante según la invención muestra una solubilidad mejorada del antioxidante en la composición de modo que se produce la exudación reducida del antioxidante. Al mismo tiempo, la composición tiene una adherencia suficientemente baja a capas de material polimérico adyacente de modo que se puede usar para la producción de “construcciones de cables pelables”, donde se puede eliminar una capa semiconductora de una capa aislante formada por la composición. Por último, la composición mantiene propiedades eléctricas satisfactorias, tales como pérdidas eléctricas, necesarias para su uso como material aislante.

Preferiblemente, la composición tiene una fuerza de extracción de 5 kN/m o por debajo, más preferiblemente de 4 kN/m o por debajo y aún más preferiblemente de 3 kN/m o por debajo.

30 La fuerza de extracción se define que es la fuerza necesaria para pelar un material polimérico semiconductor pelable como se define posteriormente de una capa aislante formada de la composición aislante, y se va a medir en muestras de placa como se describe en detalle posteriormente.

35 Sin embargo, está claro que las capas aislantes formadas de la composición según la invención también se pueden usar en “construcciones unidas”, es decir, en construcciones de cables en las que las capas semiconductoras se adhieren con fuerza a la capa aislante adyacente.

40 La cantidad de unidades monoméricas polares se expresa en micromoles por gramo de todos los componentes poliméricos contenidos en la composición. Por supuesto, en la composición, las unidades monoméricas polares se incorporarán en el esqueleto del componente polimérico que comprende la composición.

45 La cantidad de unidades monoméricas polares en la composición es 1-40 micromoles, preferiblemente de 5 a 40 micromoles y más preferiblemente de 10 a 40 micromoles por gramo de cantidad total de polímero en la composición.

La cantidad de unidades monoméricas polares dirigidas se copolimeriza en la resina base de poliolefina ya durante su producción.

50 El polímero polar en que se incorporan las unidades monoméricas polares puede ser preferiblemente un copolímero de olefinas con uno o más tipos de unidades comonoméricas que comprenden un grupo polar. Más preferiblemente, el polímero polar es un copolímero de etileno con uno o más tipos de unidades comonoméricas que comprenden un grupo polar.

55 Preferiblemente, como unidades monoméricas polares se pueden usar compuestos que contengan grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo y grupos éster.

Más preferiblemente, se usan compuestos que contienen grupos carboxilo y/o éster y aún más preferiblemente, el compuesto se selecciona de los grupos de acrilatos y acetatos.

60 Aún más preferiblemente, las unidades monoméricas se seleccionan del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y acetatos de vinilo. Adicionalmente preferido, los comonomeros se seleccionan de acrilatos de alquilo de C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo de C₁ a C₆, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y acetato de vinilo. Aún más preferiblemente, el copolímero polar comprende un copolímero de etileno con alquilo de C₁ a C₄, tal como acrilatos de metilo, etilo, propilo o butilo o acetato de vinilo.

65

Por ejemplo, las unidades monoméricas polares se pueden seleccionar del grupo de ácido (met)acrílico y ésteres alquílicos de los mismos, tales como (met)acrilato de metilo, etilo y butilo y acetato de vinilo.

5 Donde el polímero con unidades monoméricas polares es un copolímero polar de etileno, el copolímero es preferiblemente un copolímero de etileno-acrilato, aún más preferiblemente un copolímero de etileno-acrilato de metilo, etilo o butilo o una mezcla de los mismos.

10 Como antioxidante, se pueden usar todos los tipos de compuestos conocidos para este fin, tales como fenoles estéricamente impedidos o semiimpedidos, aminas aromáticas, aminas alifáticas estéricamente impedidas, fosfatos orgánicos y compuestos tio. El antioxidante también puede contener grupos éster.

15 Preferiblemente, el antioxidante se selecciona del grupo de fenoles estéricamente impedidos o semiimpedidos, es decir, fenoles que comprenden dos o un residuo(s) voluminoso(s), respectivamente, en la posición orto respecto al grupo hidroxilo, y compuestos que contienen azufre.

Más preferiblemente, el antioxidante es un fenol estéricamente impedido o semiimpedido que además contiene azufre.

20 Como antioxidante se puede usar un único compuesto o una mezcla de compuestos.

Se prefiere que el antioxidante esté presente en la composición en una cantidad desde el 0,05 al 2,0% en peso.

25 Preferiblemente, la composición según la invención es entrecruzable. Esto se puede lograr, por ejemplo, incluyendo además un agente de entrecruzamiento en la composición o mediante la incorporación de grupos entrecruzables en la poliolefina de la composición.

Preferiblemente, la composición comprende además un peróxido como un agente de entrecruzamiento.

30 Más preferido, el agente de entrecruzamiento está presente en la composición en una cantidad desde el 0,1 hasta el 5% en peso, más preferido desde el 0,4 hasta el 3% en peso.

35 La composición puede contener además de los aditivos ya mencionados, aditivos adicionales tales como ayudas de procesamiento, por ejemplo, retardantes de fuego y aceleradores de entrecruzamiento. También pueden estar presentes aditivos que previenen arborescencias en agua y arborescencias eléctricas.

La cantidad total de aditivos preferiblemente será desde el 0,2 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,3 hasta el 4% en peso de la composición total.

40 La presente invención también proporciona un cable de energía eléctrica que comprende una capa que incluye una composición aislante como se describe en el presente documento.

45 Es una ventaja de la presente invención que la composición aislante permita la producción de capas aislantes pelables, es decir, capas aislantes que se pueden pelar de una capa semiconductor adyacente. Sin embargo, esta capacidad de pelarse también depende del tipo de capa semiconductor usada de modo que en el caso de que se use una capa semiconductor "no pelable" esto puede producir una construcción de cables "unidos".

50 Los cables eléctricos y en particular los cables de energía eléctrica para media y alta tensión pueden estar compuestos de varias capas poliméricas extruidas alrededor de un conductor eléctrico. En cables de energía el conductor eléctrico habitualmente se recubre primero con una capa semiconductor interna seguida por una capa aislante, después una capa semiconductor externa. Estas capas habitualmente se entrecruzan. Estas tres capas están seguidas por capas de barrera al agua, si hay alguna, y en el exterior opcionalmente una capa de cubierta.

55 La presente invención también se refiere al uso de un copolímero de olefina con unidades monoméricas polares, en una composición polimérica aislante que comprende un antioxidante de modo que la cantidad de unidades monoméricas polares es desde 1 hasta 40 micromoles por gramo de la parte polimérica total de la composición para reducir la exudación del antioxidante, en donde dicha cantidad de unidades monoméricas polares se incorpora en la composición mediante copolimerización de dichas unidades monoméricas polares en la resina base de poliolefina ya durante su producción.

60 Ahora se describirá una composición polimérica aislante a modo de ejemplo, que es útil para entender la presente invención.

Ejemplos de referencia:

Se produjeron seis composiciones poliméricas. Para todas las composiciones se usó un polímero de etileno de alta presión iniciado por radicales libres (LDPE de densidad 922 kg/m³ y MFR₂ de 2 g/10 min) como la resina base de etileno.

A esta resina base se añadieron diferentes aditivos para las diferentes composiciones poliméricas. Se prepararon las siguientes formulaciones, véase la tabla 1.

Tabla 1

Formulación (referencia)	Tipo de antioxidante	Contenido de antioxidante (% en peso)	Peróxido (%)	Tipo de copolímero polar	Contenido en copolímero polar en % en peso	Cantidad de unidades monoméricas polares en micromoles por gramo de la cantidad total de polímero en la composición
1	Estabilizador 1	0,2	2	poli(etileno acrilato de butilo)	1,0	13
2	Estabilizador 1	0,2	2	poli(etileno acrilato de butilo)	3,0	40
3	Estabilizador 1	0,2	2	-	-/-	
4	Estabilizador 2/3	0,2/0,2	1,7	poli(etileno acrilato de etilo)	1,8	27
5	Estabilizador 2/3	0,2/0,2	1,7	-	-/-	
6	Estabilizador 1	0,25	2	poli(etileno acrilato de butilo)	18,8	246

Estabilizador 1: 4,4'-tio-bis-(2-tert-butil-5-metilfenol) [96-69-5]

Estabilizador 2: 2,2'-tio-dietil-bis-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato) [41484-35-9].

Estabilizador 3: 3,3'-tiodipropionato de diestearilo [693-36-7].

Los copolímeros polares usados fueron poli(etileno-co-acrilato de butilo) y poli(etileno-co-acrilato de etilo) con un contenido de acrilato del 17% en peso y del 15% en peso, respectivamente.

A) Métodos de medida

a) El índice de fluidez MFR se midió según ISO 1133. MFR₂ se midió con una carga de 2,16 kg a 190°C.

b) La distribución de peso molecular MWD se midió usando cromatografía de permeación en gel.

c) Se midió TREF según L. Wild, T.R. Ryle, D.C. Knobloch y I.R. Peak, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Ed., vol. 20, pp. 441-445 (1982).

B) Medidas y resultados de la fuerza de extracción

La fuerza de extracción se va a determinar en muestras de placa de la siguiente manera:

Una placa, preparada a partir de cintas extruidas, del material aislante (por ejemplo, según la formulación 1 a 6) con un espesor de 2 a 4 mm y una placa, preparada a partir de cintas extruidas, de un material semiconductor pelable (0,8 mm de espesor) se presionan por separado a una temperatura baja, 120°C, durante 3 a 5 minutos a 100 baros, y después se enfrían a temperatura ambiente.

La composición del material semiconductor pelable que se va a usar se podría preparar como se describe en el documento EP 420 271 B1.

Típicamente, se basa en:

- 48% en peso de un copolímero de baja densidad de etileno y acetato de vinilo con el 33% en peso de unidades monoméricas de acetato de vinilo

- 10% en peso de un copolímero de acrilonitrilo y butadieno
 - 41% en peso de negro de carbón de tipo N 550 (ASTM D 1765-91)
- 5
- 1% en peso de peróxido.

Posteriormente, se prepara una “placa compuesta” presionando juntas la placa del material aislante y la placa que consiste en la capa semiconductor pelable en una prensa a 180°C. Primero, se presionan juntas durante 1 minuto a baja presión y después se entrecruzan a 200 baros durante 30 minutos seguido por enfriamiento a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 15°C/min.

De esa placa compuesta, se toma una muestra rectangular y se condiciona durante 16 horas a temperatura ambiente y a una humedad controlada. El material semiconductor pelable se eliminó después, a un ángulo de 90°, del aislante en un dispositivo de prueba de tracción usando una carga de 1 kN y una velocidad de estiramiento de 500 mm/min. La fuerza de extracción (kN/m) se define como la fuerza medida en Newton dividida por la anchura de la muestra.

Se midieron las siguientes fuerzas de extracción (valores medios a partir de 10 medidas cada uno):

- 20 Formulación 1: 1,3 kN/m
 Formulación 2: 1,9 kN/m
 Formulación 3: 1,52 kN/m
 Formulación 4: 1,37 kN/m
 Formulación 5: 0,72 kN/m
 25 Formulación 6: >>5 kN/m (no eliminable)

Los resultados indican que la fuerza de extracción para las formulaciones 1-5 es del mismo nivel y, por tanto, que se pueden producir construcciones de cable pelable usando la composición aislante.

30 **C) Contenidos de antioxidante en la superficie de las pellas (Exudación)**

Una manera de medir la solubilidad de un antioxidante/sistema antioxidante es medir la cantidad que migra a la superficie, es decir, que exuda. La cantidad de antioxidante exudado en la superficie de las pellas da una indicación de la solubilidad del antioxidante en la matriz polimérica. En esta prueba las pellas se “lavan” con agitación moderada en un solvente (metanol) (100 g de pellas en 100 ml de metanol) durante 5 minutos y después de ello se determina la concentración del antioxidante en la solución mediante un análisis de HPLC. Esta es una prueba habitualmente usada en la industria de cables.

Las pellas se almacenaron a 35°C y los resultados después de 8 meses de almacenamiento para la formulación 1-3 son los que siguen:

45	Muestra: Formulación 1 Formulación 2 Formulación 3	AO 615 ppm < 10 ppm 1014 ppm
----	--	--

También se almacenaron a 35°C pellas de la formulación 4 y 5 y los resultados después de 4,5 meses son los siguientes:

50	Muestra: Formulación 4 Formulación 5 Formulación 6	AO 600 ppm 890 ppm < 10 ppm	(9 meses)
----	--	---	-----------

55 **D) Prueba eléctrica**

Otro parámetro que podría estar afectado por la adición del componente polar es las pérdidas eléctricas en el material.

60 Para esto se prepararon y evaluaron muestras de prueba de la siguiente manera: Se prepararon pellas de la formulación 1 a 3 mediante entrecruzamiento de una placa a 200°C durante 10 minutos de los materiales. Después se determinaron el factor de disipación (tan δ) y la permitividad relativa (ε_r) a 50 Hz y a dos temperaturas, 23° y 130°C. Las medidas se realizaron ambas directamente después del entrecruzamiento. Los resultados se presentan en la tabla 2.

65

Tabla 2:

Muestra	Tan δ (23°C)	Tan δ (130°C)	ϵ_r (23°C)	ϵ_r (130°C)
Formulación 1	0,00025	0,00003	2,32	1,88
Formulación 2	0,00026	0,00002	2,35	1,89
Formulación 3	0,00023	0,00003	2,32	1,87
Formulación 6	0,00046	0,00019	2,4	2,14

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica aislante para un cable de energía eléctrica que comprende
5 un copolímero de olefina con unidades monoméricas polares,
y un antioxidante, **caracterizada en que** la cantidad de unidades monoméricas polares en la composición es desde 1 hasta 40 micromoles por gramo de cantidad total de polímero en la composición,
10 en donde dicha cantidad de unidades monoméricas polares se incorpora en la composición mediante copolimerización de dichas unidades monoméricas polares en una resina base de poliolefina ya durante su producción.
2. Composición aislante según la reivindicación 1 en donde la composición tiene una fuerza de extracción de 5
15 kN/m o por debajo.
3. Composición aislante según la reivindicación 1 o 2 en donde la cantidad de unidades monoméricas polares en la composición es desde 5 hasta 40 micromoles por gramo de cantidad total de polímero en la composición.
- 20 4. Composición aislante según la reivindicación 3, en donde la cantidad de unidades monoméricas polares en la composición es desde 10 hasta 40 micromoles por gramo de la cantidad total de polímero en la composición.
5. Composición aislante según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el polímero con unidades monoméricas polares es un copolímero de olefina con unidades monoméricas polares,
25 preferiblemente un copolímero de etileno, con unidades monoméricas polares.
6. Composición aislante según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde las unidades monoméricas polares se seleccionan del grupo que consiste en acrilatos y metacrilatos.
- 30 7. Composición aislante según la reivindicación 6 en donde las unidades monoméricas polares se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acetato de vinilo.
8. Composición aislante según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el antioxidante es de un tipo fenólico impedido o semiimpedido y/o contiene azufre.
35 9. Composición aislante según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el antioxidante está presente en una cantidad desde el 0,05 hasta el 2% en peso.
- 40 10. Un cable de energía eléctrica que comprende una capa que incluye una composición aislante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Un cable de energía eléctrica según la reivindicación 10 que además comprende una capa semiconductora interna y una externa adyacentes a la capa aislante.
- 45 12. Uso de
un copolímero de olefina con unidades monoméricas polares
50 en una composición polimérica aislante que comprende un antioxidante de modo que la cantidad de unidades monoméricas polares es desde 1 hasta 40 micromoles por gramo de la parte polimérica total de la composición para reducir la exudación del antioxidante,
en donde dicha cantidad de unidades monoméricas polares se incorpora en la composición mediante copolimerización de dichas unidades monoméricas polares en una resina base de poliolefina ya durante su
55 producción.