

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 508**

51 Int. Cl.:
C08K 5/098 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08802807 .1**
96 Fecha de presentación: **07.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2207845**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **CABLE ELÉCTRICO QUE COMPRENDE UNA COMPOSICIÓN DE POLIOLEFINA
RETICULABLE QUE COMPRENDE DICARBOXILATO DE DIHIDROCARBIL ESTAÑO COMO
CATALIZADOR DE CONDENSACIÓN DE SILANOL.**

30 Prioridad:
08.11.2007 EP 07021727

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.03.2012

73 Titular/es:
**BOREALIS TECHNOLOGY OY
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:
**FAGRELL, Ola y
DAMMERT, Ruth**

74 Agente/Representante:
Temiño Cenicerros, Ignacio

ES 2 376 508 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

Cable eléctrico que comprende una composición de poliolefina reticulable que comprende dicarboxilato de dihidrocarbilo estaño como catalizador de condensación de silanol

5 La presente invención se refiere a un cable de baja, media o alta tensión en el que al menos la capa aislante está hecha de una composición de poliolefina que comprende una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables y dicarboxilato de dihidrocarbilo estaño como catalizador de condensación de silanol.

10 Se sabe que la reticulación de poliolefinas como tal por medio de aditivos, mejora varias de las propiedades de la poliolefina, tales como la resistencia mecánica y la resistencia química al calor. La reticulación puede realizarse mediante condensación de los grupos silanol contenidos en la poliolefina que pueden obtenerse mediante hidrólisis de los grupos silano. Un compuesto de silano puede introducirse como grupo reticulable en una poliolefina, por ejemplo, injertando el compuesto de silano en la poliolefina o mediante copolimerización de monómeros de olefina y monómeros que contienen un grupo silano. Por ejemplo, dichas técnicas se conocen a partir de los documentos US 15 4.413.066, US 4.297.310, US 4.351.876, US 4.397.981, US 4.446.283 y US 4.456.704.

20 En la presente invención, la composición de poliolefina se usa para la producción de un conductor o cable, en particular, un cable de baja, media o alta tensión. Los cables de alimentación eléctrica para bajas tensiones, es decir, tensiones por debajo de 3 kV, normalmente comprenden un conductor eléctrico que está recubierto por una capa aislante. Dichos cables de baja tensión también se denominan cables unifilares. Opcionalmente, dos o más de dichos cables unifilares están rodeados por una última capa de recubrimiento común, la camisa.

25 Un cable de alimentación de media tensión típico, usado normalmente para tensiones de 3 a 36 kV, y un cable de alta tensión típico usado para tensiones de más de 36 kV, comprenden uno o más conductores en un alma del cable que está rodeada por varias capas de materiales poliméricos, incluyendo una capa semiconductor interna seguida de una capa aislante y después una capa semiconductor externa. Estas capas normalmente están reticuladas. A estas capas se les pueden añadir capas adicionales, tales como una cinta metálica o un cable de blindaje y, finalmente, una última capa de camisa. Las capas del cable se basan en diferentes tipos de composiciones 30 poliméricas. Como materiales aislantes, actualmente se usan de forma predominante poliolefinas reticuladas como polietileno reticulado de baja densidad.

35 Para la reticulación de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables, debe usarse un catalizador de condensación de silanol. Los catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño, cinc, hierro, plomo o cobalto, tales como dilaurato de dibutil estaño (DBTDL).

Sin embargo, se sabe que el DBTDL tiene un impacto negativo sobre el entorno natural cuando los productos reticulados, tales como cables, se instalan en el suelo. Además, también es un material peligroso con el que trabajar.

40 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador de condensación de silanol para una composición que comprende una poliolefina con grupos silano hidrolizables para al menos la capa aislante de un cable de baja, media o alta tensión, que evite las desventajas del DBTDL, es decir, que sea más respetuoso con el medioambiente y menos peligroso con el que trabajar. Sin embargo, al mismo tiempo la composición debe producir buenos o incluso mejores resultados de reticulación, de modo que las propiedades de los productos finales que 45 comprenden la composición reticulada sean similares o incluso mejores a las de los productos en los que se usó DBTDL como catalizador de condensación de silanol. En particular, es un objeto proporcionar un cable de baja, media o alta tensión en el que al menos una capa aislante se ha reticulado en presencia de un catalizador de condensación de silanol y cuyo cable muestra una rigidez disruptiva mejorada.

50 Actualmente se ha descubierto de forma sorprendente que los objetos anteriores pueden conseguirse mediante el uso de un catalizador de condensación de silanol que es un dicarboxilato de dihidrocarbilo estaño con un mayor número de átomos de carbono en los grupos hidrocarbilo.

55 Por lo tanto, la presente invención proporciona un cable de baja, media o alta tensión, en el que al menos la capa aislante está hecha de una composición de poliolefina que comprende

i) una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A), que se obtienen mediante copolimerización con un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula (II)



en la que

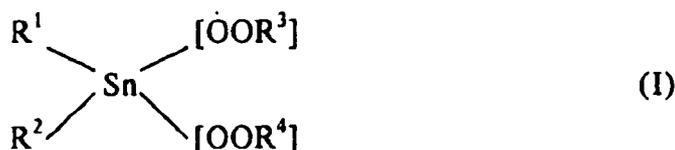
R¹ es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,

R² es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

65 Y, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable, y

q es 0, 1 ó 2,

ii) un dicarboxilato de dihidrocarbilo estaño (B) como catalizador de condensación de silanol según la siguiente fórmula (I):



en la que

5 R^1 y R^2 son independientemente grupos hidrocarbilo que tienen al menos 6 átomos de carbono, y R^3 y R^4 son independientemente grupos hidrocarbilo que tienen al menos 8 átomos de carbono.

10 Se ha descubierto que en la composición de la invención se obtiene una reticulación que es similar o incluso mejor que la reticulación obtenida por el uso de DBTDL. Simultáneamente, los productos que comprenden la composición son más respetuosos con el medioambiente y se aplican menos restricciones a la producción y manejo de la composición debido a que el catalizador de condensación de silanol es menos peligroso.

15 Además, cuando se usa en la producción de un cable de baja, media o alta tensión se obtiene una rigidez disruptiva mejorada.

En una realización preferida del catalizador de condensación de silanol (B), en la fórmula (I), R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente grupos alquilo, más preferiblemente son grupos alquilo de cadena lineal.

20 Además, en la fórmula (I), preferiblemente R^1 y R^2 tienen independientemente al menos 7 átomos de carbono, más preferiblemente R^1 y R^2 tienen independientemente al menos 8 átomos de carbono.

25 Aún más, en la fórmula (I), preferiblemente R^1 y R^2 tienen independientemente como mucho 20 átomos de carbono, más preferiblemente tienen como mucho 15 átomos de carbono y aún más preferiblemente tienen al menos 12 átomos de carbono.

En la fórmula (I), preferiblemente R^3 y R^4 tienen independientemente al menos 9 átomos de carbono, más preferiblemente R^3 y R^4 tienen independientemente al menos 10 átomos de carbono.

30 Además, en la fórmula (I), preferiblemente R^3 y R^4 tienen independientemente como mucho 25 átomos de carbono, más preferiblemente tienen como mucho 20 átomos de carbono y aún más preferiblemente tienen al menos 15 átomos de carbono.

En la realización más preferida, el dicarboxilato de dihidrocarbilo estaño (B) es dilaurato de dioctil estaño.

35 Preferiblemente, en la composición de poliolefina de acuerdo con la invención el catalizador de condensación de silanol (B) está presente en una cantidad del 0,0001 al 6% en peso, más preferiblemente del 0,001 al 2% en peso y mucho más preferiblemente del 0,02 al 0,5% en peso.

40 La composición de la presente invención comprende una poliolefina reticulable que contiene grupos silano hidrolizables (A).

Más preferiblemente, la poliolefina reticulable comprende, aún más preferiblemente consiste en, un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables.

45 Los grupos silano hidrolizables pueden introducirse en la poliolefina mediante copolimerización de, por ejemplo, monómeros de etileno con comonómeros que contienen grupos silano o mediante injerto, es decir, mediante modificación química del polímero mediante adición de grupos silano en su mayor parte en una reacción radical. Ambas técnicas se conocen bien en la técnica.

50 Preferiblemente la poliolefina que contiene un grupo silano se ha obtenido mediante copolimerización. En el caso de poliolefinas, preferiblemente polietileno, la copolimerización se realiza con un compuesto silano insaturado representado por la fórmula



55

en la que

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,

R^2 es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

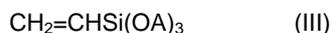
Y, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y

60 q es 0,1 ó 2.

Los ejemplos especiales del compuesto silano insaturado son aquellos en los que R¹ es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi propilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino; y R², si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

5

Un compuesto de silano insaturado preferido se representa por la fórmula



10 en la que A es un grupo hidrocarbilo que tiene 1-8 átomos de carbono, preferiblemente 1-4 átomos de carbono.

Los compuestos más preferidos son vinil trimetoxisilano, vinil bismetoxietoxisilano, vinil trietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropil trimetoxisilano, gamma-(met)acriloxipropil trietoxisilano y vinil tiacetoxisilano o combinaciones de dos o más de los mismos.

15

La copolimerización de la olefina, por ejemplo etileno, y el compuesto de silano insaturado puede realizarse en cualquier condición adecuada que dé como resultado la copolimerización de los dos monómeros.

20 La poliolefina (A) que contiene el grupo silano contiene preferiblemente del 0,001 al 15% en peso de los monómeros que contienen el grupo silano, más preferiblemente del 0,01 al 5% en peso y mucho más preferiblemente del 0,1 al 3% en peso, y mucho más preferiblemente del 0,1 al 2% en peso.

Se prefiere adicionalmente que la composición comprenda una poliolefina con unidades monoméricas que contengan un grupo polar.

25

Preferiblemente, los grupos polares se seleccionan entre grupos siloxano, amida, anhídridos, carboxílicos, carbonilo, hidroxilo, éster y epoxi.

30 Por ejemplo, los grupos polares pueden introducirse en el polímero mediante injerto de un polímero de etileno con un compuesto que contiene un grupo polar, es decir, mediante modificación química de la poliolefina por la adición de un compuesto que contiene un grupo polar en su mayor parte en una reacción radical. El injerto se describe, por ejemplo, en los documentos US 3.646.155 y US 4.117.195.

35 Sin embargo, se prefiere que dichos grupos polares se introduzcan en el polímero mediante copolimerización de olefina, incluyendo monómeros de etileno con comonómeros portadores de grupos polares.

40 Como ejemplos de comonómeros que tienen grupos polares pueden mencionarse los siguientes: a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, b) (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de hidroxietilo, c) ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, d) derivados de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, y e) éteres vinílicos, tales como vinil metil éter y vinil fenil éter.

45 Entre estos comonómeros, se prefieren ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, y (met)acrilatos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de metilo. Comonómeros especialmente preferidos son acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo. Pueden usarse dos o más de dichos compuestos olefinicamente insaturados en combinación. La expresión "ácido (met)acrílico" pretende incluir tanto ácido acrílico como ácido metacrílico.

50 Preferiblemente, las unidades monoméricas que contienen un grupo polar se seleccionan entre el grupo de los acrilatos.

55 La cantidad de unidades monoméricas que contienen grupo polar en la poliolefina es preferiblemente del 40% en peso o menos, más preferiblemente del 35% en peso o menos y aún más preferiblemente está entre el 1 y el 20% en peso.

60 Además, preferiblemente las unidades monoméricas que contienen grupo polar están presentes en la poliolefina en una cantidad de entre el 1 y el 15% en moles, más preferiblemente el 3 y el 10% en moles y mucho más preferiblemente el 3,5 y el 6% en moles.

65 En una realización particularmente preferida, la poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A) también contiene al mismo tiempo los grupos polares de cualquiera de las realizaciones que se han descrito anteriormente en este documento, es decir, la poliolefina es un terpolímero que contiene tanto los grupos silano como los grupos polares.

Además, las cantidades preferidas para los monómeros que contienen el grupo silano y el grupo polar como se ha

descrito anteriormente, también se aplican para el terpolímero.

Dichos terpolímeros pueden producirse mediante injerto o, preferiblemente, mediante copolimerización de monómeros de olefina y monómeros insaturados que contienen grupos silano y grupos polares.

5 Si se usa un terpolímero de este tipo que contiene tanto los grupos silano como los grupos polares en la composición de la invención, se prefiere que constituya al menos el 80% en peso de la composición total, más preferiblemente al menos el 85% en peso, y mucho más preferiblemente al menos el 90% en peso.

10 La composición polimérica de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente diversos aditivos, tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, estabilizantes adicionales, por ejemplo, retardantes contra arborescencia higroscópica, retardantes de la combustión, lubricantes, cargas, agentes colorantes y agentes espumantes.

15 La cantidad total de aditivos es generalmente del 0,3 al 10% en peso, preferiblemente del 1 al 7% en peso, más preferiblemente del 1 al 5% en peso.

20 Como antioxidante, se usa preferiblemente un compuesto, o una mezcla de dichos compuestos, que es neutro o ácido, debe comprender un grupo fenol con impedimentos estéricos o grupos de azufre alifáticos. Dichos compuestos se describen en el documento EP 1 254 923 como antioxidantes particularmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que se reticulan con un catalizador de condensación de silanol, en particular un catalizador de condensación de silanol ácido. Se describen otros antioxidantes preferidos en el documento WO2005003199A1.

25 Preferiblemente, el antioxidante está presente en la composición en una cantidad del 0,01 y el 3% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 2% en peso y mucho más preferiblemente del 0,08 al 1,5% en peso.

30 El catalizador de condensación de silanol (B) se añade habitualmente a la poliolefina que contiene grupo silano mediante la composición del polímero con una mezcla llamada mezcla madre, en el que el catalizador, y opcionalmente más aditivos están contenidos en una matriz de polímero, por ejemplo poliolefina, en forma concentrada.

35 La mezcla madre para la composición de poliolefina reticulable de acuerdo con la reivindicación 1 comprende un polímero de matriz y un catalizador de condensación de silanol (B) en cualquiera de las realizaciones que se han descrito anteriormente.

La matriz de polímero es preferiblemente una poliolefina, más preferiblemente un polietileno, que puede ser un homopolímero o copolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad o copolímero de polietileno-acrilato de metilo, etilo o butilo que contiene del 1 al 50% en peso del acrilato y mezclas de los mismos.

40 Como se ha indicado, en la mezcla madre los compuestos que se van a añadir a la poliolefina que contiene el grupo silano están contenidos en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho más alta que en la composición final.

45 La mezcla madre comprende preferiblemente el componente (B) en una cantidad del 0,3 al 15% en peso, más preferiblemente del 0,7 al 10% en peso.

Además, preferiblemente la mezcla madre también contiene algunos o cada uno de los aditivos, por ejemplo, estabilizantes.

50 Se prefiere que la cantidad de estabilizantes contenidos en la mezcla madre sea de hasta el 10% en peso.

La mezcla madre se compone preferiblemente con el polímero que contiene el grupo silano en una cantidad del 1 al 10% en peso, más preferiblemente del 2 al 8% en peso.

55 La preparación de compuestos puede realizarse mediante cualquier proceso de preparación de compuestos conocido, incluyendo la extrusión del producto final con una extrusora de tornillo o un amasador.

60 La presente invención se refiere a un cable de baja, media o alta tensión que comprende al menos el modo de capa aislante de la composición de poliolefina que se ha descrito anteriormente.

65 En una realización preferida, la invención se refiere a un cable de media o alta tensión que comprende uno o más conductores en un alma del cable, una capa semiconductor interna, seguida de una capa aislante y después una capa semiconductor externa, en el que al menos una de estas capas, preferiblemente la capa aislante, comprende la composición de poliolefina que se ha descrito anteriormente.

Las capas aislantes para cables de alimentación de media o alta tensión generalmente tienen un grosor de al menos

2 mm, típicamente al menos 2,3 mm, y el grosor aumenta al aumentar la tensión para la que está diseñado el cable.

Además de las capas semiconductoras y aislante, pueden estar presentes capas adicionales en los cables de media o alta tensión, tales como una cinta metálica o un cable de blindaje y, finalmente, una última capa de camisa.

Normalmente, el cable se produce mediante co-extrusión de las diferentes capas sobre el núcleo conductor. Después, se realiza la reticulación mediante curado en húmedo, en el que, en presencia del catalizador de condensación de silanol, los grupos silano se hidrolizan bajo la influencia de agua o vapor, dando como resultado el fraccionamiento del alcohol y la formación de grupos silanol, que, después, se reticulan en una reacción de condensación en la que se separa el agua.

Normalmente, el curado en húmedo se realiza en una sauna o baño de agua a temperaturas de 70 a 100 °C.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

1. Procedimientos de Medición

a) Caudal de Fusión

El caudal de fusión (MFR) se determina según la Norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el caudal de fusión, menor será la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190 °C para polietilenos y puede determinarse a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁). El MFR se determina a 230 °C para polipropilenos.

b) Alargamiento en caliente

La tasa de reticulación se determinó según la Norma IEC-811-2-1-9 (procedimiento de alargamiento en caliente y alargamiento permanente) midiendo la deformación térmica a 200 °C y una carga de 20 N/cm² después de diversos tiempos de reticulación a 23 °C y H.R. al 50%.

c) Ensayo de ebullición de oblea

El ensayo de ebullición de oblea se realizó según la Norma AEIC CS5-94.

Cualquier cubierta externa y el conductor se eliminaron. Una sección transversal representativa que contiene el blindaje conductor externo y el blindaje aislante, se cortó del cable. La oblea resultante tenía al menos 25 milésimas de pulgada (0,64 mm) de grosor y se sumergieron en decahidronaftaleno en ebullición con antioxidante 2246 al 1% en peso durante cinco horas usando el equipo especificado en la Norma ASTM D2765. Después, la oblea u obleas se eliminaron del disolvente y se examinaron para observar la continuidad de interfaz blindaje/aislante con un aumento de corriente mínimo de 15. Para cumplir los requisitos, el blindaje aislante, después del tratamiento anterior, no debe tener grietas y debe adherirse de forma continua en 360° al aislante.

e) Velocidad de Reticulación

La reticulación de los cables reticulables de silano se realiza doblando un cable de Media Tensión (MT) de 70 a 80 cm de largo 180° en forma de U. Los extremos de los cables están protegidos de la entrada de humedad usando, por ejemplo, caperuzas en el extremo. La parte inferior de la muestra de cables en forma de U se coloca en un baño de agua de modo que el extremo del cable esté por encima de la superficie del agua. El baño de agua tenía una temperatura de 90 °C. Después, el agua comenzará a migrar desde la superficie del cable en dirección al conductor. Cuando el frente del agua esté pasando a través del aislante del cable, se producirá la reticulación y se formará un frente de reticulación.

Se toman muestras del baño de agua a diferentes tiempos y se corta una oblea de 1 cm de grosor de la sección transversal a aproximadamente 35 a 40 cm del extremo del cable. Para hacer visible a simple vista al frente de reticulación, la oblea se introduce en un horno, que tiene una temperatura de 200 °C, durante 15 minutos (la parte no reticulada se fundirá de manera diferente) y, después, se enfría a temperatura ambiente. El frente de reticulación es claramente visible y la distancia en mm desde el interfaz del semiconductor externo y el aislante se mide en 4 puntos a 90° entre sí alrededor de los cables en un microscopio. Se indica el valor medio de 3 lonchas/muestra de cable.

f) Rigidez disruptiva después de envejecimiento en húmedo

El ensayo de envejecimiento húmedo se basa en un procedimiento descrito en un artículo de Land H.G. y Schädlich H., "Model Cable Test for Evaluating the Ageing Behaviour under Water Influence of Compounds for Medium Voltage Cables", Conference Proceedings of Jicable 91, 24 al 28 de junio de 1991, Versalles, Francia y en el artículo de U.H.

Nilsson "The Use of Model Cables for Evaluation of the Electrical Performance of Polymeric Power Cable Materials", Conference Proceedings of NORD-IS, 13 al 15 de junio de 2005, Trondheim, Noruega.

Las propiedades de envejecimiento húmedo se evaluaron en cables modelo. Estos cables constan de un conductor de Cu de 1,38 mm de diámetro sobre el que se aplican una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa. El cable modelo tiene la siguiente construcción: capa semiconductor interna de 0,7 mm, capa aislante de 1,5 mm y capa semiconductor externa de 0,15 mm. Los cables se extruyen en una configuración de extrusora 1+2 y se vulcanizan en un tubo CCV de curado en seco, es decir, el material se retícula. Después de esto, los cables modelo se pre-acondicionan a 80 °C durante 72 h.

El conductor de Cu se extrae y después se sustituye por un conductor de Cu más fino. Los cables se introducen en un baño de agua para envejecerlos durante 1000 h bajo tensión eléctrica y a una temperatura de 70 °C del agua circundante y a una temperatura del agua en el área conductora de 85 °C. Se determinan la rigidez disruptiva inicial, así como la rigidez disruptiva después de 1000 h de envejecimiento húmedo. Los cables se preparan y se envejecen como se ha descrito posteriormente.

- Pre-acondicionamiento: 80 °C, 72 h
- Tensión aplicada: 9 kV/50 Hz
- Tensión eléctrica (máx.): 9 kV/mm
- Tensión eléctrica (media): 6 kV/mm
- Temperatura del conductor: 85 °C
- Temperatura del baño de agua: 70 °C
- Tiempo de envejecimiento: 1000 h
- Agua desionizada en el conductor y fuera

Se envejecen cinco especímenes de 0,50 m de longitud activa de cada cable.

Los especímenes se someten a ensayos de disrupción por CA (aumento de tensión: 100 kV/min) y los valores de Weibull al 63,2% de la rigidez disruptiva (tensión de campo en la capa semiconductor interna) se determinan antes y después del envejecimiento.

2. Composiciones Producidas

a) Mezclas madres

Se produjeron mezclas madres que comprenden:

- una resina matriz: un copolímero de etileno-acrilato de butilo con acrilato de butilo al 17% en peso, una densidad de 924 kg/m³ y un MFR₂ de 17 g/10 minutos;
- un catalizador de condensación de silanol: dilaurato de dioctil estaño (DOTL), según la presente invención; o dilaurato de dibutil estaño (DBTL) como catalizador de condensación de silanol convencional;
- *un compuesto que contiene silano* [silano 2, Dynasilane Degussa]
- estabilizante 1: *tetraquis*(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de pentaeritritilo (Nº de CAS 6683-19-8)
- estabilizante 2: 4,4'-tiobis(2-terc-butil-5-metilfenol) (Nº de CAS 96-69-5)

Los componentes se usaron en las mezclas madre en las cantidades indicadas en la Tabla 1 (datos proporcionados en % en peso). La preparación de los compuestos de la mezcla madre se realizó usando un amasador Brabender (cámara pequeña, 47 cm³), y se moldearon por compresión placas de 3 mm de grosor a 180 °C.

TABLA 1

	MB1	MB2 (Comp.)
Matriz	90,9	91,3
DOTL	2,4	
DBTL		2
Estabilizante 1	1,7	1,7
Estabilizante 2		2
Silano 2	2	2
Estearato de Zn	1	1

b) Composiciones

Se mezclaron en seco gránulos de las mezclas madre de la Tabla 1 en una cantidad del 5% en peso con el 95% en peso de gránulos de un polietileno que contenía un grupo silano que tenía una densidad de 923 kg/m³, un MFR₂ de 0,9 g/10 minutos y un contenido de copolímero de silano del 1,3% en peso para producir las composiciones para la capa aislante de un cable de alimentación (composición aislante 1 (IC1) usando la mezcla madre MB1, y composición aislante comparativa 2 (IC2, Comp.) usando la mezcla madre MB2 (Comp.)) (Cuando se fabricaron los

cables, estas mezclas de gránulos se fundieron y se homogeneizaron en la extrusora de aislamiento de la línea del cable para formar el aislamiento final).

Además, se prepararon las composiciones que se indican en la Tabla 2 (datos proporcionados en % en peso) para la producción de la capa semiconductora, usando los siguientes compuestos:

- terpolímero de EBA-silano: terpolímero de acrilato de etilen vinilo-vinil trimetilsilano que contiene acrilato de butilo al 17% en peso, vinil trimetilsilano al 18% en peso y que tiene un MFR₂ de 7 g/10 minutos,
- LDPE: polietileno de baja densidad con un MFR₂ de 2 g/10 minutos,
- EVA: copolímero de acrilato de etilen vinilo con acrilato de vinilo al 28% en peso y un MFR₂ de 7 g/10 minutos,
- PP: copolímero aleatorio de propileno/etileno con un contenido de etileno del 8% en peso y un MFR (2,16 kg, 230 °C) de 20,
- CB1: negro de humo: EnsacoMS210
- CB2: negro de humo: EnsacoMS250
- Estabilizante 3: Polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (Nº CAS 26780-96-1)
- Peróxido:
- Silano 1: [Siquest A-151, Degussa]

TABLA 2

	Composición semiconductora 1 (Semicond. unido)	Composición semiconductora 2 (Semicond. separable)
Terpolímero de EBA-silano	47	
LDPE	24	
EVA		47, 6
PP		15
CB1	28	
CB2		35
Estabilizante 3	1	1
Peróxido		0,2
Silano 1		1,2

Para ensayar el comportamiento de reticulación, se produjeron cables usando las composiciones aislantes IC1 e IC2 (Comp.) para la producción de capas aislantes y la composición semiconductora SC2 para la producción de las capas semiconductoras externas.

c) Producción de Cables

Los cables, cables modelo, así como cables de alimentación, se prepararon usando un denominado ajuste de extrusora 1 más 2. Esto significa que la capa semiconductora interna se extruyó sobre el conductor, en primer lugar, en un cabezal propio y, después, la capa aislante y la semiconductora externa se extruyeron juntas y sobre el semiconductor interno en un cabezal extrusor doble. Las capas semiconductoras interna y externa eran una extrusora de 45 mm y el aislante era una extrusora de 60 mm.

Al producir el cable modelo, la velocidad de la línea fue de 8 m/minuto y para el cable de alimentación se usó 1,6 m/minuto.

Los cables producidos tenían las siguientes propiedades:

	Construcción del cable de potencia	Cable modelo
Diámetro del conductor	50 mm ² Al	1,5 mm ² Al
Grosor de la capa semiconductora interna	0,85 mm	0,7 mm
Grosor de la capa aislante más MB	5,5 mm	1,7 mm
Grosor de la capa semiconductora externa	1 mm	0,4 mm

La MB se añadía solamente a la capa aislante. Después, el catalizador durante la reticulación migra desde la capa aislante hacia fuera a la capa semiconductora y cataliza la reacción de reticulación.

La reticulación de los cables se realizó en un baño de agua a 90 °C.

Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla 3 en lo que respecta a las propiedades finales de reticulación, y en la Tabla 4 en lo que respecta a la velocidad de reticulación.

TABLA 3

	Cable 1		Cable 2 (Comp.)	
	Capa aislante	Capa semiconductora	Capa aislante	Capa semiconductora

	(IC1)	externa (SC2)	(IC2)	externa (SC2)
Alargamiento en caliente (%)	57	53	47	46
Alargamiento permanente (%)	2,9	4	3,5	2,3
Ensayo de ebullición de oblea	bien	bien	bien	bien

TABLA 4

Tiempo de reticulación/h	Cable 1*	Cable 2 (Comp.)*
3	2,56	2,73
8	3,68	3,9
16	4,82	4,94
20	5,4	4,48
24	5,47	5,48
* Reticulación en mm desde la superficie		

5 Además, para ensayar la rigidez disruptiva, se produjeron los cables 3 y 4 (Comp.) usando las composiciones aislantes IC1 e IC2 (Comp.) para la producción de capas aislantes, y la composición semiconductor SC1 para la producción de las capas semiconductoras interna y externa. Por lo tanto, el cable 3 tenía una capa semiconductor interna hecha de SC1, una capa aislante hecha de IC1 y una capa semiconductor externa hecha de SC1, mientras que el cable 4 (Comp.) tenía una capa semiconductor interna hecha de SC1, una capa aislante hecha de IC2 (Comp.) y una capa semiconductor externa hecha de SC1.

10 El porcentaje de alargamiento en caliente para el Cable 3 con la composición aislante de acuerdo con la invención era de aproximadamente el 45, 38 y el 28% después de 2, 3 y 4 días de reticulación, respectivamente.

15 Ambos cables se envejecieron durante 1000 h. Después del envejecimiento, el cable 3 mostró una rigidez disruptiva de 49,7 kV, mientras que el cable 4 tenía una rigidez disruptiva de 49,1 kV.

REIVINDICACIONES

1. Un cable de baja, media o alta tensión, en el que al menos la capa aislante está hecha de una composición de poliolefina, que comprende

i) una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A), que se obtienen mediante copolimerización con un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula (II)



en la que

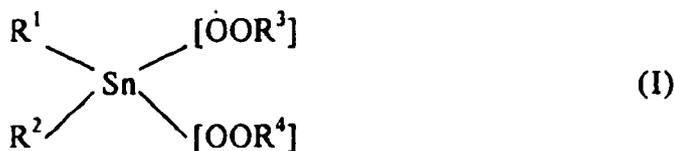
R¹ es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,

R² es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

Y, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable, y

q es 0, 1 ó 2,

ii) un dicarboxilato de dihidrocarbilo estaño (B) como catalizador de condensación de silanol según la siguiente fórmula (I):



en la que

R¹ y R² son independientemente grupos hidrocarbilo que tienen al menos 6 átomos de carbono, y

R³ y R⁴ son independientemente grupos hidrocarbilo que tienen al menos 8 átomos de carbono.

2. Cable, según la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente grupos alquilo de cadena lineal.

3. Cable, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que en la fórmula (I) R¹ y R² tienen independientemente como mucho 20 átomos de carbono.

4. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la fórmula (I) R³ y R⁴ tienen independientemente como mucho 25 átomos de carbono.

5. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dicarboxilato de dihidrocarbilo estaño (B) es dilaurato de dioctil estaño.

6. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de condensación de silanol (B) está presente en una cantidad del 0,0001 al 6% en peso.

7. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A) comprende un polietileno con grupos silano hidrolizables.

8. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A) los grupos silano están presentes en una cantidad del 0,001 a 15% en peso del componente (A).

9. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene una poliolefina con grupos polares.

10. Cable, según la reivindicación 9, en el que en la poliolefina los grupos polares están presentes en una cantidad del 40% en peso, o menos.

11. Cable, según la reivindicación 9 ó 10, en el que la poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A) es un terpolímero que también contiene grupos polares.

12. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cable es un cable de media o alta tensión que comprende una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa.