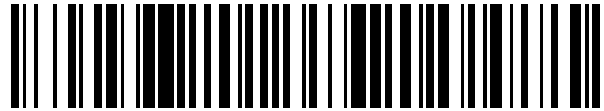


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 362**

51 Int. Cl.:

**H01B 3/44**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2012 E 12158603 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2498263**

54 Título: **Cable eléctrico de media o alta tensión**

30 Prioridad:

**08.03.2011 FR 1151892**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**02.03.2015**

73 Titular/es:

**NEXANS (100.0%)  
8, rue du Général Foy  
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**ALRIC, JÉRÔME;  
MARTY, JEAN-MICHEL y  
GOUTILLE, YANNICK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 530 362 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 de media o alta tensión

5 La presente invención se refiere a un cable eléctrico. Se aplica típicamente, pero no exclusivamente, a los ámbitos de los cables de energía de media tensión (en particular de 6 a 45-60 kV) o de alta tensión (en particular superior a 60 kV, y que puede ir hasta 800 kV), ya sea de corriente continua o alternativa.

10 Los cables de energía de media y alta tensión comprenden típicamente un conductor eléctrico central y, sucesiva y coaxialmente alrededor de este conductor eléctrico, una capa interna semiconductora, una capa intermedia eléctricamente aislante, una capa externa semiconductora, siendo estas tres capas reticuladas por unas técnicas bien conocidas por el experto en la materia.

15 Clásicamente, estas tres capas reticuladas son obtenidas a partir de una composición a base de una matriz polimérica de polietileno asociada a un peróxido orgánico de tipo peróxido de dicumilo o peróxido de terc-butilcumilo (es decir peróxido cumílico). Durante la reticulación de dichas composiciones, este tipo de peróxido se descompone y forma unos subproductos de reticulación tales como particularmente metano, acetofenona, alcohol cumílico, acetona, tertio-butanol, alfa-metilestireno y/o agua. Estos dos últimos subproductos se forman mediante la reacción de deshidratación del alcohol cumílico.

20 La formación de agua a partir de alcohol cumílico es relativamente lenta y puede producirse después de varios meses, incluso algunos años, una vez que el cable está en configuración operacional. El riesgo de ruptura de las capas reticuladas aumenta así de manera significativa.

25 Además, si el metano formado durante la etapa de reticulación no es evacuado de las capas reticuladas, no se deben ignorar unos riesgos relacionados con la explosividad del metano y su capacidad para incendiarse. Este gas puede también ocasionar daños una vez que el cable se pone en funcionamiento. Cuando la capa externa semiconductora está rodeada por una pantalla metálica, lo cual es generalmente el caso en la estructura de los cables de media y alta tensión, esta puede sólo difundirse longitudinalmente a lo largo del cable hasta las uniones y las terminaciones de la instalación eléctrica (por ejemplo, accesorios de energía). El metano puede por lo tanto acumularse y ejercer una presión sobre los accesorios de energía, lo que puede provocar una ruptura eléctrica. Incluso si existen soluciones para limitar la presencia de metano dentro del cable, tales como por ejemplo tratar el cable térmicamente a fin de acelerar la difusión de metano fuera del cable, se vuelven largas y costosas cuando el grosor de las capas reticuladas es importante.

35 El documento US 5 252 676 presenta una solución para limitar los subproductos de reticulación que provienen de los agentes de reticulación, en los cables eléctricos de energía. Para ello, recomienda la disminución de la cantidad de agente de reticulación a fin de que la cantidad de gas y de agua liberada durante la descomposición del agente de reticulación no sea demasiado elevada, sin dejar de utilizar el peróxido de terc-butil-cumilo (IPC) como agente de reticulación en la fabricación de las tres capas reticuladas. Sin embargo, la cantidad de agua sigue siendo sustancialmente importante, y una disminución demasiado alta de la cantidad de peróxido tiende a degradar las propiedades termomecánicas de las capas reticuladas.

45 Se puede citar igualmente el documento US 6 586 509 que propone una solución para limitar los subproductos de reticulación mezclando una poliolefina y su agente de reticulación de tipo peróxido de dicumilo, un antioxidante a base de tioéter.

50 El objetivo de la presente invención es paliar los inconvenientes de las técnicas anteriores proponiendo un cable eléctrico de media o alta tensión, que comprende una capa reticulada cuya fabricación limita de manera significativa la presencia de subproductos de reticulación, como por ejemplo el metano y/o el agua, garantizando al mismo tiempo unas propiedades termomecánicas óptimas, tales como la deformación en caliente, características de la buena reticulación de dicha capa.

55 La presente invención tiene como primer objeto un cable eléctrico que comprende un conductor eléctrico, una primera capa semiconductora que rodea el conductor eléctrico, una segunda capa eléctricamente aislante, que rodea la primera capa, y una tercera capa semiconductora que rodea la segunda capa, caracterizado por que al menos una de estas tres capas es una capa reticulada obtenida a partir de una composición reticulable que comprende al menos una poliolefina, y un peróxido alifático como agente de reticulación, caracterizado por que la composición reticulable comprende además un compuesto aromático que comprende al menos un núcleo aromático y una única función reactiva adecuada para injertarse a la poliolefina.

60 Preferentemente, la composición reticulable según el primer objeto de la invención puede comprender además al menos un coagente de reticulación que comprende al menos dos funciones reactivas, idénticas o diferentes, que son adecuadas por un lado para injertarse a la poliolefina y, por otro lado para participar en la reticulación de la poliolefina. De manera particularmente preferida, una de estas dos funciones reactivas puede ser una función vinílica de tipo  $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ .

La presente invención tiene como segundo objeto un cable eléctrico que comprende un conductor eléctrico, una primera capa semiconductor que rodea el conductor eléctrico, una segunda capa eléctricamente aislante, que rodea la primera capa, y una tercera capa semiconductor que rodea la segunda capa, al menos una de estas tres capas es una capa reticulada obtenida a partir de una composición reticulable que comprende al menos una poliolefina, y un peróxido alifático como agente de reticulación, caracterizado por que la composición reticulable comprende además al menos un coagente de reticulación que comprende al menos dos funciones reactivas, idénticas o diferentes, que son adecuadas por un lado para injertarse a la poliolefina y, por otro lado para participar en la reticulación de la poliolefina, siendo una de estas dos funciones reactivas una función vinílica de tipo  $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ .

Preferentemente, la composición reticulable según el segundo objeto de la invención puede comprender además un compuesto aromático que comprende al menos un núcleo aromático y una única función reactiva adecuada para injertarse a la poliolefina.

El agente de reticulación de la invención tiene como ventaja no formar alcohol cumílico como subproducto de reticulación durante la reticulación de la composición reticulable, y así permite limitar significativamente la presencia de agua dentro de la capa reticulada, conservando al mismo tiempo muy buenas propiedades termomecánicas. Las propiedades termomecánicas para la capa reticulada según la invención pueden ventajosamente dar como resultado un alargamiento máximo en caliente bajo tensión según la norma NF EN 60811-2-1 de como máximo el 100%, preferentemente de como máximo el 80%, y de manera particularmente preferida del 60 al 80%.

Además, durante la descomposición del peróxido alifático, la cantidad de metano formada es menos importante que la formada durante la descomposición de peróxido cumílico: la presencia de metano en los subproductos de reticulación se encuentran por lo tanto ventajosamente disminuida. Con propiedades termomecánicas sustancialmente idénticas, la cantidad de peróxido alifático necesario es menos importante que la cantidad de peróxido cumílico.

El peróxido alifático de la invención es un peróxido que no comprende ningún grupo aromático. El peróxido alifático puede ser en particular un peróxido alifático que comprende al menos un grupo alquilo terciario.

Entre los peróxidos alifáticos de la invención, se pueden citar:

- los peroxicarbonatos alifáticos, tales como por ejemplo el terc-amilperoxi-2-etilhexil-carbonato, el terc-amilperoxi-2-etilhexil-carbonato, el terc-butilperoxi-isopropil-carbonato;

- los peróxidos alifáticos de dialquilo terciario, tales como por ejemplo el 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-3-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-3-hexano, el di-terc-amilperóxido, el di-terc-butilperóxido, los peróxidos cíclicos tales como el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperxonano;

- los peroxiacetales alifáticos, tales como por ejemplo el butil 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato; y

- los peroxiésteres alifáticos, tales como por ejemplo el terc-butil peroxiacetato, el terc-amilperoxiacetato.

Entre los peróxidos citados, se prefieren utilizar los peróxidos alifáticos de dialquilo terciario. Este tipo de peróxido presenta un compromiso muy bueno entre velocidad de reticulación y el riesgo de quemarse, o de pre-reticulación durante la realización de la composición.

La reticulación por medio del peróxido de la composición reticulable según la invención puede ser realizada bajo la acción del calor y de la presión, por ejemplo con la ayuda de un tubo de vulcanización bajo atmósfera de nitrógeno, siendo esta técnica de reticulación bien conocida por el experto en la materia.

La composición reticulable de la invención puede comprender como máximo 3,00 partes en peso de peróxido alifático por 100 partes en peso de polímero(s) en la composición; preferentemente 1,50 partes en peso de peróxido alifático por 100 partes en peso de polímero(s) en la composición; preferentemente 1,25 partes en peso de peróxido alifático por 100 partes en peso de polímero(s) en la composición; y de manera particularmente preferida 1,10 partes en peso de peróxido alifático por 100 partes en peso de polímero(s) en la composición.

Preferentemente, la composición reticulable no comprende ningún peróxido aromático, tal como en particular unos peróxidos de dicumilo o sus derivados.

El término "poliolefina" tal cual significa de manera general homopolímero o copolímero de olefina. Puede designar en particular un polímero termoplástico o un elastómero.

Preferentemente, el polímero de olefina es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno.

A título de ejemplo de polímeros de etileno, se puede citar el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de media densidad (MDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE), los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA), los copolímeros de etileno y de acrilato de butilo (EBA), de acrilato de metilo (EMA), de 2-hexilacrilato (2HEA), los copolímeros de etileno y de alfaolefinas tales como por ejemplo los polietileno-octeno (PEO), los polietileno-buteno (PEB), los copolímeros de etileno y de propileno (EPR) tales como por ejemplo los terpolímeros de etileno propileno dieno (EPDM), y sus mezclas.

Se preferirá utilizar un polietileno de baja densidad (LDPE) ya que presenta buenas propiedades reológicas para su realización, en particular por extrusión, y propiedades termomecánicas y eléctricas muy buenas.

Se entiende por "baja densidad" una densidad que puede ir en particular de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, y preferentemente que puede ir de 0,910 a 0,930 g/cm<sup>3</sup> según la norma ISO 1183 (a una temperatura de 23°C).

Típicamente, el polietileno de baja densidad (LDPE) se puede obtener mediante un procedimiento de polimerización en un reactor tubular de alta presión, o en un reactor autoclave.

La composición reticulable puede comprender más de 50,0 partes en peso de poliolefina por 100 partes de polímero(s) (es decir matriz de polímero) en la composición, preferentemente al menos 70 partes en peso de poliolefina por 100 partes en peso de polímero(s) en dicha composición, y de manera particularmente preferida al menos 90 partes en peso de poliolefina por 100 partes en peso de polímero(s) en dicha composición.

De manera particularmente ventajosa, la composición reticulable comprende una matriz de polímero que está compuesta únicamente de una poliolefina o de una mezcla de poliolefinas.

Cuando la composición reticulable comprende además al menos un coagente de reticulación de tipo multifuncional, este coagente de reticulación puede comprender al menos dos funciones reactivas, idénticas o diferentes, que son adecuadas por un lado para injertarse a la poliolefina y, por otro lado para participar en la reticulación de la poliolefina (es decir en la formación de la red tridimensional de la poliolefina reticulada), en presencia del peróxido alifático de la invención.

Preferentemente, dichas al menos dos funciones reactivas del coagente de reticulación son unas funciones insaturadas.

De manera particularmente preferida, una al menos de dichas funciones reactivas es una función vinílica, en particular una función etilénica de tipo CH<sub>2</sub> = CH-

De manera aún más preferida, dichas dos funciones reactivas son unas funciones vinílicas, en particular unas funciones etilénicas de tipo CH<sub>2</sub> = CH-

El coagente de reticulación permite en particular reducir de manera significativa la proporción de peróxido a utilizar en la composición reticulable manteniendo al mismo tiempo buenas propiedades termomecánicas, tales como la deformación en caliente, así como una velocidad de reticulación satisfactoria.

Preferentemente, se utilizará un coagente cuya temperatura de ebullición es suficientemente elevada, de manera que no se volatiliza durante la etapa de realización de la composición reticulable, en particular por extrusión.

A título de ejemplo, el coagente de reticulación se puede seleccionar entre el 1,3-hexadieno; 1,4-hexadieno; 1,5-hexadieno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; 2,4-hexadieno; 2-metil-1,4-pentadieno; 3-metil-1,3-pentadieno; 3-metil-1,3-pentadieno; 1,6-heptadieno; 2,4-dimetil-1,3-pentadieno; 2-metil-1,5-hexadieno; 4-vinil-1-ciclohexeno; 1,7-octadieno; 2,5-dimetil-1,5-hexadieno; 2,5-dimetil-2,4-hexadieno; 5-etiliden-2-norborneno; 5-vinil-2-norborneno; 1,8-nonadieno; 7-metil-1,6-octadieno; 1,5,9-decatrieno; 2,6-Dimetil-2,4,6-octatrieno; Dipenteno; 7-Metil-3-metilen-1,6-octadieno; 1,9-Decadieno; 3,9-Divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano; 1,2,4-Trivinilciclohexano; 1,13-Tetradecadieno; 2,3-Difenil-1,3-butadieno; trans,trans-1,4-Difenil-1,3-butadieno; 1,15-Hexadecadieno; 1,6-Difenil-1,3,5-hexatrieno; 2,3-Dibencil-1,3-butadieno; y polibutadieno; o una de sus mezclas.

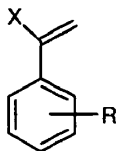
La concentración del coagente está preferentemente limitada para no perturbar el proceso de extrusión de la composición reticulable de la invención. Por ejemplo, la composición reticulable podrá comprender como máximo 3 partes en peso de coagente de reticulación por 100 partes de polímero(s) en la composición reticulable. Se preferirá utilizar de 0,5 a 2 partes en peso de coagente por 100 partes en peso de polímero(s) en la composición reticulable.

Cuando la composición reticulable de la invención comprende además un compuesto aromático que comprende al menos un núcleo aromático, y una única función reactiva adecuada para injertarse a la poliolefina, dicha función reactiva del compuesto aromático puede ser una función vinílica. De este modo, este compuesto aromático no participa en la reticulación de la poliolefina, contrariamente al agente de reticulación, cuando está presente en la composición reticulable.

La capa reticulada obtenida a partir de esta composición reticulable presenta unas propiedades reforzadas y duraderas en el campo de los cables eléctricos, ofreciendo una mejor resistencia a las arborescencias de agua. Más particularmente, esto se refiere a la resistencia a la ruptura eléctrica, y en particular a la capacidad para disipar las cargas de espacio que se acumulan en particular en los cables de alta tensión bajo corriente continua.

5 El compuesto aromático se puede seleccionar entre el estireno, los derivados de estireno, y sus isómeros.

A título de ejemplo de derivados del estireno, se pueden citar los compuestos de la fórmula general siguiente:



10 en la que X es un hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo; y R es o bien un hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo. Más particularmente, se puede citar el 4-metil-2,4-difenilpenteno, y el trifeniletileno.

15 En el ámbito de la presente invención, se pueden considerar asimismo los derivados del estireno de tipo hidrocarburo aromático policíclico (HAP). Más particularmente, se pueden citar los vinilnaftaleno, como por ejemplo el 2-vinilnaftaleno; los vinilantraceno, como por ejemplo el 9-vinilantraceno o el 2-vinilantraceno; y los vinilfenantreno, como por ejemplo el 9-vinilfenantreno.

20 El injerto de estos compuestos aromáticos sobre la cadena de polímero de la poliolefina está típicamente realizado durante la fase de reticulación de la poliolefina, según un mecanismo de adición radicalar bien conocida por el experto en la materia, en presencia del peróxido de alquilo terciario alifático de la invención.

25 La composición reticulable según la invención puede comprender además al menos un agente de protección, tal como un antioxidante. Los antioxidantes permiten proteger la composición de las tensiones térmicas generadas durante unas etapas de fabricación del cable o de funcionamiento del cable.

Los antioxidantes se seleccionan preferentemente entre:

30 - los antioxidantes fenílicos con impedimento estérico, tales como el tetrakismetileno(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato)metano, el 3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, bis[3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno, el 2,2'-Tiobis(6-*t*-butil-4-metilfenol), el 2,2'-metileno-bis(6-*t*-butil-4-metilfenol), la 1,2-Bis(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato)hidrazina, el [2,2'-oxamido-bis(etil-3(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)propionato), y el 2,2'-oxamido-bis[etil-3-(*t*-butil-4-hidroxifenil)propionato];

35 - los tioéteres, tales como el 4,6-bis(octiltiometil)-*o*-cresol, el bis[2-metil-4-{3-*n*-alquil (C12 o C14)tiopropioniloxi}-5-*t*-butilfenil]sulfuro y el tiobis-[2-*t*-butil-5-metil-4,1-fenil]-bis-[3-(dodeciltio)propionato];

40 - los antioxidantes a base de azufre tales como el dioctadecil-3,3'-tiodipropionato o el didodecil-3,3'-tiodipropionato;

- los antioxidantes a base de fósforo, tales como los fosfitos o fosfonatos como, por ejemplo, el tris(2,4-di-*t*-butilfenil)fosfito o el bis(2,4-di-*t*-butilfenil)pentaeritrol difosfito; y

45 - los antioxidantes de tipo amina, tales como la 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (TMQ), siendo esta última un tipo de antioxidante particularmente preferido en la composición de la invención.

Los TMQ pueden tener diferentes grados, a saber:

50 - un grado denominado "estándar" con un bajo grado de polimerización, es decir con un porcentaje de monómero residual superior al 1% en peso y que tiene un contenido en NaCl residual que puede ir desde 100 ppm hasta más de 800 ppm (partes por millón másicas);

55 - un grado denominado "de alto grado de polimerización" con un alto grado de polimerización, es decir con un porcentaje de monómero residual inferior al 1% en peso y que tiene un contenido en NaCl residual que puede ir desde 100 ppm hasta más de 800 ppm;

- un grado denominado "de bajo contenido en sal residual" con un contenido en NaCl residual inferior a 100 ppm.

60 El tipo de estabilizante y su porcentaje en la composición reticulable son clásicamente seleccionados en función de la temperatura máxima sufrida por los polímeros durante la producción de la mezcla y durante la aplicación por extrusión sobre el cable, así como en función de la duración máxima de exposición a esta temperatura.

La composición reticulable puede típicamente comprender del 0,1% al 2% en peso de antioxidante(s). Preferentemente, puede comprender como máximo el 0,7% en peso de antioxidante(s), en particular cuando el antioxidante es el TMQ.

5 Otros aditivos y/o otras cargas bien conocidos por el experto en la materia pueden también ser añadidos a la composición reticulable de la invención, tales como unos retardadores de quemado; unos agentes que favorecen la aplicación, tales como unos lubricantes o unas ceras; unos agentes compatibilizantes; unos agentes de acoplamiento; unos estabilizantes UV; unas cargas no conductoras; unas cargas conductoras; y/o unas cargas semiconductoras.

10 Según un modo de realización preferido, la capa reticulada de la invención es la capa eléctricamente aislante (es decir, segunda capa). En el caso de la capa eléctricamente aislante, la composición reticulable puede no comprender carga (eléctricamente) conductora y/o no comprender carga semiconductor.

15 Más particularmente, al menos dos de tres capas del cable son unas capas reticuladas, y preferentemente las tres capas del cable son unas capas reticuladas.

20 Cuando la composición reticulable se utiliza para la fabricación de las capas semiconductoras (primera capa y/o tercera capa), la composición reticulable comprende además al menos una carga (eléctricamente) conductora o una carga semiconductor, en una cantidad suficiente para hacer la composición reticulable semiconductor.

25 Se considera más particularmente que una capa es semiconductor cuando su conductividad eléctrica es de al menos  $0,001 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  (siemens por metro).

La composición reticulable utilizada para obtener una capa semiconductor puede comprender del 0,1 al 40% en peso de carga (eléctricamente) conductora, preferentemente al menos el 15% en peso de carga conductora, y aún más preferiblemente al menos el 25% en peso de carga conductora.

30 La carga semiconductor se puede seleccionar ventajosamente de entre los negros de carbono, los nanotubos de carbono, y los grafitos, o una de sus mezclas.

35 Ya sea la primera capa semiconductor, la segunda capa eléctricamente aislante y/o la tercera capa semiconductor, al menos una de estas tres capas es una capa extruida, preferentemente dos de estas tres capas son unas capas extruidas, y aún más preferiblemente estas tres capas son unas capas extruidas.

40 En un modo de realización particular, generalmente conforme al cable eléctrico bien conocido en el campo de aplicación de la invención, la primera capa semiconductor, la segunda capa eléctricamente aislante y la tercera capa semiconductor constituyen un aislamiento tricapa. En otras palabras, la segunda capa eléctricamente aislante está directamente en contacto físico con la primera capa semiconductor, y la tercera capa semiconductor está directamente en contacto físico con la segunda capa eléctricamente aislante.

45 El cable eléctrico de la invención puede comprender además una pantalla metálica que rodea la tercera capa semiconductor.

50 Esta pantalla metálica puede ser una pantalla denominada "de cables" compuesta de un conjunto de conductores de cobre o de aluminio dispuesto alrededor y a lo largo de la tercera capa semiconductor, una pantalla denominada "de bandas" compuesta de una o varias bandas metálicas conductoras colocada(s) en hélice alrededor de la tercera capa semiconductor, o de una pantalla denominada "estanca" de tipo tubo metálico que rodea la tercera capa semiconductor. Este último tipo de pantalla permite en particular hacer barrera contra la humedad que tiene tendencia a penetrar en el cable eléctrico en dirección radial.

55 Todos los tipos de pantalla metálicas pueden desempeñar el papel de toma de tierra del cable eléctrico y pueden así transportar unas corrientes de defecto, por ejemplo en caso de cortocircuito en la red en cuestión.

60 Además, el cable eléctrico de la invención puede comprender una funda exterior de protección que rodea la tercera capa semiconductor, o bien que rodea más particularmente dicha pantalla metálica cuando existe. Esta funda exterior de protección se puede realizar clásicamente a partir de materiales termoplásticos apropiados, tales como HDPE, MDPE o LLDPE; o también unos materiales que retardan la propagación de la llama o que resiste a la propagación del incendio. En particular, si estos últimos materiales no contienen halógeno, se habla de envainado de tipo HFFR (para el anglicismo "*Halogen Free Flame Retardant*").

65 Otras capas, tales como las capas que se hinchan en presencia de humedad, pueden ser añadidas entre la tercera capa semiconductor y la pantalla metálica cuando existe, y/o entre la pantalla metálica y la funda exterior cuando existen, permitiendo estas capas asegurar la estanqueidad longitudinal y/o transversal del cable eléctrico al agua. El

conductor eléctrico del cable de la invención puede también comprender materias que se hinchan en presencia de humedad para obtener un “alma estanca”.

5 Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán a la luz de la descripción de un ejemplo no limitativo de un cable eléctrico según la invención, realizado en referencia a la figura 1, que representa una vista esquemática en perspectiva y en sección de un cable eléctrico según un modo de realización preferido conforme a la invención.

10 Por razones de claridad, solo se han representado de manera esquemática los elementos esenciales para la comprensión de la invención, y eso sin respetar la escala.

15 El cable de energía 1 de media o alta tensión, ilustrado en la figura 1, comprende un elemento conductor 2 central alargado, en particular de cobre o de aluminio. Sucesiva y coaxialmente alrededor de este elemento conductor 2, el cable de energía 1 comprende además una primera capa 3 semi-conductora denominada "capa semi-conductora interna", una segunda 4 eléctricamente aislante, una tercera capa 5 semi-conductora denominada "capa semi-conductora externa", una pantalla metálica 6 de toma de tierra y/o de protección, y una funda exterior de protección 7, pudiendo las capas 3, 4 y 5 ser obtenidas a partir de una composición según la invención, Las capas 3, 4 y 5 son unas capas extruidas y reticuladas.

20 La presencia de la pantalla metálica 6 y de la funda exterior de protección 7 es preferible, pero no esencial, siendo esta estructura de cable bien conocida por el experto en la materia.

Ejemplos

25 Preparación de composiciones reticulables

Tabla 1

Composición reticulable	C1	C2	C3	C4
Poliolefina	100	100	100	100
BCP	1,42	-	1,27	-
DTBH	-	1,25	-	1,05
Antioxidantes	0,18	0,18	0,18	0,18
TVCH	-	-	1,00	1,00

30 En la tabla 1, las composiciones C1 y C3 hacen referencia a ejemplos comparativos, mientras que las composiciones C2 y C4 hacen referencia a composiciones según la invención.

35 Las cantidades de los constituyentes de las composiciones C1 a C4, detalladas en la tabla 1, están expresadas en partes en peso (pcr) por 100 partes en peso de polímero en la composición reticulable.

El origen de los diferentes constituyentes de las composiciones C1 a C4 de la tabla 1 se detalla de la siguiente manera:

40 - “poliolefina” es un polietileno de baja densidad comercializado por la compañía Inéos bajo la referencia BPD 2000;

- “BCP” es el peróxido de terc-butilcumilo, comercializado por la compañía Arkema bajo la referencia Luperox 801;

45 - “DTBH” es el 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano (peróxido alifático de dialquilo terciario), comercializado por la compañía Arkema bajo la referencia Luperox 101; y

- “TVCH” es el coagente de reticulación 1,2,4-trivinilciclohexano, comercializado por la compañía BASF bajo la referencia TVCH.

50 Las composiciones C1 a C4 son preparadas mezclando los gránulos de polietileno y los aditivos tales como el peróxido, los antioxidantes, y opcionalmente el coagente, en un tarro cerrado colocado en un mezclador de rodillo durante 3 horas, a fin de impregnar bien los gránulos de polietileno. Los gránulos de polietileno se han precalentado a 60°C antes de la impregnación.

55 Después, la mezcla se colocó a 40°C durante 16 horas, antes de ser almacenada herméticamente.

Caracterizaciones de las composiciones

## ES 2 530 362 T3

Caracterizaciones sobre placa no reticulada

\* Cinética y nivel de reticulación

5 El reómetro MDR (Moving Die Rheometer, Alpha Technologies) permite seguir la reticulación/vulcanización de un material por medición de la evolución de su viscosidad (DIN 53529 (1983)).

10 La cámara que contiene la muestra está constituida de dos placas calentadoras. La placa inferior aplica una oscilación de frecuencia constante (100 ciclos/min, es decir 1,67 Hz) y de amplitud  $\pm 0,5$  de arco; la placa superior mide la respuesta del material, es decir su resistencia a la tensión aplicada. La unidad de medición es la de un par, expresada en dN.m.

15 La muestra se prepara a partir de los gránulos de polietileno impregnados, moldeados bajo prensa hidráulica en una chapa de 3 mm de grosor a la temperatura de 120°C, según un ciclo de 2 minutos sin presión, seguida de 3 minutos bajo presión de 100 bares, antes de ser enfriado.

20 Dos arandelas de 35 mm de diámetro que permiten rellenar completamente la cámara, son cortadas en la chapa con la ayuda de un sacabocados, y después se colocan entre dos hojas de poliéster terphane<sup>®</sup>, para ser posicionadas en la cámara del reómetro.

La medición se realiza a la temperatura de 190°C, representativa de las condiciones de vulcanización en tubo. Después de la caída inicial del par debido a la fusión previa del material, la viscosidad del material y el par resultante aumentan, señal de que la reticulación ha tenido lugar.

25 Un parámetro de interés es el MH que corresponde al par máximo medido. Este es un valor de placa, obtenido cuando la totalidad del sistema ha reaccionado y se alcanza el nivel de reticulación máximo accesible. Para un material dado, se señala una buena correlación entre MH y densidad de reticulación, que controlan las propiedades termomecánicas después de la etapa de reticulación.

30 Tiempo de quemado

El viscosímetro Mooney (Monsanto MV2000) permite medir la viscosidad de un material, o en el caso de materiales reticulables, de seguir su evolución en el tiempo (norma ASTM D1646 (2005)).

35 Se compone de dos mordazas que forman una cavidad cilíndrica en la que se coloca la muestra a ensayar. La cámara presenta en su centro un disco metálico puesto en rotación a la velocidad constante de 2 rpm. En nuestro caso, de los dos rotores normalizados disponibles, es el "grande" el que se utiliza.

40 Durante la medición, las mordazas y la cámara se mantienen bajo presión y a la temperatura de 130°C.

La muestra se prepara a partir de los gránulos de polietileno impregnados, moldeados bajo prensa hidráulica en una chapa de 3 mm de grosor a la temperatura de 120°C, según un ciclo de 2 minutos sin presión seguido de 3 minutos bajo una presión de 100 bares, antes de ser enfriada.

45 Se cortan cuatro arandelas de 50 mm de diámetro en la chapa con la ayuda de un sacabocados. Dos de ellas son agujereadas en su centro por un agujero de 12 mm de diámetro que permite ensartarlas en la varilla del rotor, debajo de este; las otras dos se conservan intactas y se colocarán por encima del rotor. El conjunto se coloca entonces entre dos hojas de poliéster terphane<sup>®</sup>, para ser posicionado en la cámara del viscosímetro.

50 Es la resistencia del material a la rotación del rotor medida. La medición se expresa en unidad arbitraria, el Mooney (MU). Los parámetros de interés son: el ML, valor mínimo de viscosidad, medida en el tiempo t0 (min.). El ML+1, valor de viscosidad que corresponde al ML aumentado de una unidad Mooney. Éste se mide en el tiempo t1 (min.). El ML+2, valor de viscosidad que corresponde al ML aumentado de dos unidades Mooney. Éste se mide en el tiempo t2 (min.).

55 - Medición de los volátiles (véase metano) por tecnología Sievert

60 La determinación de la cantidad de volátiles producidos durante la fase de reticulación del polietileno, y después desorbidos, se realiza mediante el método Sievert, con la ayuda del PCT Pro 2000 (HY-ENERGY, SETARAM).

La muestra se prepara a partir de los gránulos de polietileno impregnados, moldeados bajo presión hidráulica en una placa de 1 mm de grosor a la temperatura de 120°C, según un ciclo de 2 minutos sin presión seguido de 3 minutos bajo una presión de 100 bares, antes de ser enfriado.

65 Se cortan entonces unas arandelas de 6 mm de diámetro en la chapa con la ayuda de un sacabocados, y después se pesan exactamente, en mg aproximadamente, (masa total = 300-350 mg).



5 La muestra se coloca en la cámara del aparato, puesta bajo presión (helio). Esta cámara se conecta mediante una válvula, a un depósito de 5 ml también bajo presión. Al comienzo del ensayo, las presiones en la cámara y en el depósito son idénticas. Durante el ciclo de temperatura, la válvula se abre y se cierra por intermitencia, permitiendo el establecimiento de un nuevo equilibrio cuando se abre, y después la medición de la nueva presión en el depósito, cuando está cerrada. La evolución de la presión proviene por parte de la liberación del metano, y por parte de la variación dimensional de la cámara con la temperatura. Una lectura en tiempo real de la cantidad de metano liberada necesita por lo tanto un calibrado previo, sometiendo a la cámara al ciclo de temperatura considerado.

10 El equipamiento permite unas rampas de temperaturas controladas de 1°C/s, simulando las condiciones de reticulación de las diferentes capas de polietileno en tubo de vulcanización.

El ciclo prevé un calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 250°C.

15 La diferencia entre las mediciones de presión final e inicial, a temperatura idéntica, permite acceder al porcentaje de metano liberado. La cantidad de volátiles (es decir metano) se expresa en µmol/g de polietileno reticulado.

Caracterizaciones sobre chapa reticulada

20 \* Densidad de reticulación por medición de deformación en caliente

Unas chapas de 1 mm de grosor se moldean a partir de los gránulos de polietileno impregnados. El moldeado se realiza bajo prensa a 120°C, según un ciclo de 2 minutos sin presión y después de 3 minutos bajo 100 bares. Las chapas se enfrían después a una presión de 100 bares.

25 La etapa de reticulación se realiza bajo prensa, a la temperatura de 190°C bajo 100 bares de presión y dura 10 minutos. Los moldes son previamente precalentados a 190°C. La etapa de enfriamiento se realiza bajo presión mantenida a 100 bares.

30 La medición de la deformación en caliente de un material bajo tensión mecánica, por su parte, se determina según la norma NF EN 60811-2-1.

35 Este ensayo comúnmente designado por el anglicismo Hot Set Test (HST) y consiste en lastrar un extremo de una probeta de tipo halterio H2 con una masa que corresponde a la aplicación de una tensión equivalente a 0,2 MPa, y en colocar el conjunto en una estufa calentada a 200±1°C durante un tiempo de 15 minutos.

Al final de este tiempo, se anota el alargamiento máximo en caliente bajo tensión de la probeta, expresado en %.

40 La masa suspendida se retira entonces, y la probeta se mantiene en la estufa durante 5 minutos más.

El alargamiento permanente restante, también denominado remanencia (o elongación remanente), se mide entonces antes de ser expresado en %.

45 Se recuerda que cuanto más reticulado sea un material, más bajos serán los valores de alargamiento máximo bajo tensión y de remanencia.

50 Se precisa por otro lado que en el caso en el que una probeta se rompiera durante el ensayo, bajo la acción conjugada de la tensión mecánica y de la temperatura, el resultado en el ensayo sería entonces lógicamente considerado como un fracaso.

En el caso que nos interesa, un valor de alargamiento se considerará como conforme a las exigencias si este no excede del 100%. Más allá de este valor, al igual que una ruptura, la resistencia al ensayo se considerará como no conforme.

55 El conjunto de los resultados que se refieren a las caracterizaciones de las chapas no reticuladas y reticuladas que provienen de las composiciones reticulables C1 a C4 se reúnen en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Composiciones reticulables	C1	C2	C3	C4
MH (dN.m)	3,2	2,9	3,4	3,2
ML a 130°C (unidades Mooney)	9,4	9,7	9,7	7,5
t0 (ML + 0) (min)	15	17	22	31
t1 (ML + 1) (min)	45	49	52	69

## ES 2 530 362 T3

Composiciones reticulables	C1	C2	C3	C4
t <sub>2</sub> (ML + 2) (min)	66	79	74	102
CH <sub>4</sub> Sievert (μmol/g XLPE)	113	104	101	69
Hot set a 200°C				
Alargamiento máximo (%)	70-75	70-95	50-65	60-65
Remanencia (%)	0	0	0	0

5 A propiedades termomecánicas equivalentes (véanse los resultados del alargamiento máximo y de la remanencia – es decir Hot Set Test a 200°C), la cantidad de peróxido alifático utilizada en la composición reticulable C2 de la invención es mucho menos elevada que la utilizada en la composición reticulable C1 (1,25 para C2 contra 1,42 para C1).

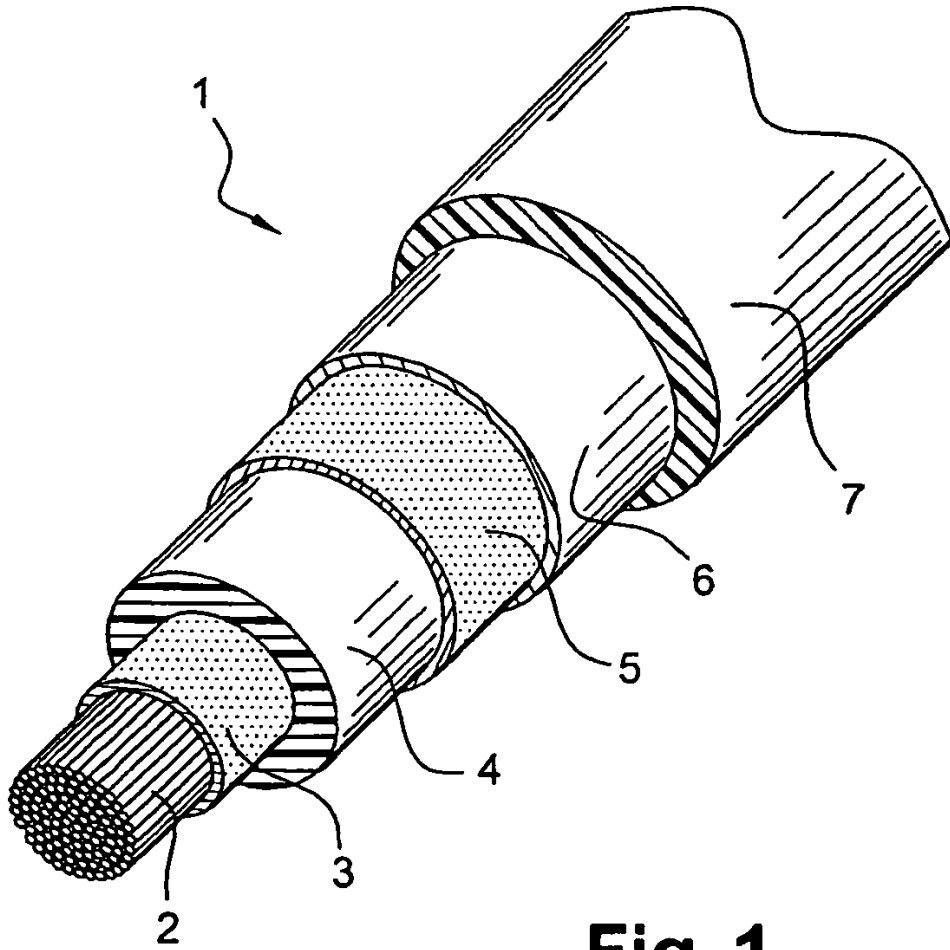
Comparando las composiciones reticulables C1 y C2, la cantidad de metano liberado durante la reticulación pasa de 113 a 104 μmol/g de XLPE.

10 Además, el alcohol cumílico como subproducto de reticulación está sustituido por la formación de terciobutanol en la composición C2, durante la reticulación. El terciobutanol, al igual que el alcohol terciario, puede por supuesto deshidratarse para formar isobuteno y agua. Sin embargo, siendo el isobuteno claramente menos estable que el alfa-metilestireno formado en el ámbito de la reacción de deshidratación del alcohol cumílico, esta reacción está claramente desfavorecida y la formación de agua ralentizada.

15 Estas diferencias son aún más significativas comparando las composiciones C3 y C4. Aún con propiedades termomecánicas equivalentes, se observa una disminución significativa de la cantidad de metano para la composición C4 de la invención con respecto a la composición C3. Además, los valores de los tiempos de quemado son mucho mejores para la composición C4 que para la composición C3. Finalmente, ya que la composición C4 no  
20 comprende peróxido cumílico, la formación de agua está claramente ralentizada en esta composición.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Cable eléctrico (1) que comprende un conductor eléctrico (2), una primera capa (3) semiconductor que rodea el conductor eléctrico (2), una segunda capa (4) eléctricamente aislante, que rodea la primera capa (3) y una tercera capa (5) semiconductor que rodea la segunda capa (4), al menos una de estas tres capas (3, 4, 5) es una capa reticulada obtenida a partir de una composición reticulable que comprende al menos una poliolefina, y un peróxido alifático como agente de reticulación caracterizado por que la composición reticulable comprende además un compuesto aromático que comprende al menos un núcleo aromático y una única función reactiva adecuada para injertarse a la poliolefina.
- 10 2. Cable según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición reticulable comprende además al menos un coagente de reticulación que comprende al menos dos funciones reactivas, idénticas o diferentes, que son adecuadas por un lado para injertarse a la poliolefina y, por otro lado para participar en la reticulación de la poliolefina.
- 15 3. Cable según la reivindicación 2, caracterizado por que una de estas dos funciones reactivas es una función vinílica de tipo  $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ .
- 20 4. Cable eléctrico (1) que comprende un conductor eléctrico (2), una primera capa (3) semiconductor que rodea el conductor eléctrico (2), una segunda capa (4) eléctricamente aislante, que rodea la primera capa (3) y una tercera capa (5) semiconductor que rodea la segunda capa (4), al menos una de estas tres capas (3, 4, 5) es una capa reticulada obtenida a partir de una composición reticulable que comprende al menos una poliolefina, y un peróxido alifático como agente de reticulación, caracterizado por que la composición reticulable comprende además al menos un coagente de reticulación que comprende al menos dos funciones reactivas, idénticas o diferentes, que son adecuadas por un lado para injertarse a la poliolefina y, por otro lado para participar en la reticulación de la poliolefina, siendo una de estas dos funciones reactivas una función vinílica de tipo  $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ .
- 25 5. Cable según la reivindicación 4, caracterizado por que la composición reticulable comprende además un compuesto aromático que comprende al menos un núcleo aromático y una única función reactiva adecuada para injertarse a la poliolefina.
- 30 6. Cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el peróxido alifático se selecciona entre los peroxicarbonatos alifáticos, los peróxidos alifáticos de dialquilo terciario, los peroxiacetales alifáticos, y los peroxiésteres alifáticos, o una de sus mezclas.
- 35 7. Cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la poliolefina es un polímero de etileno.
- 40 8. Cable según la reivindicación 7, caracterizado por que el polímero de etileno es un polietileno de baja densidad (LDPE).
9. Cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición reticulable comprende más de 50,0 partes en peso de poliolefina por 100 partes en peso de polímero en la composición.
- 45 10. Cable según la reivindicación 2, 3 ó 4, caracterizado por que las, al menos, dos funciones reactivas del coagente son unas funciones vinílicas de tipo  $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ .
- 50 11. Cable según la reivindicación 1 ó 5, caracterizado por que la única función reactiva del compuesto aromático es una función vinílica.
12. Cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa reticulada es la capa eléctricamente aislante.
- 55 13. Cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las tres capas del cable son unas capas reticuladas.



**Fig. 1**