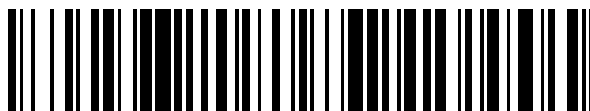


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 393**

51 Int. Cl.:

H01B 3/44 (2006.01)

C08K 5/07 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

H01B 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2010 E 10796474 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2643837**

54 Título: **Cable de energía que tiene una capa termoplástica eléctricamente aislante estabilizada frente a la tensión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2015

73 Titular/es:

**PRYSMIAN S.P.A. (100.0%)
Viale Sarca 222
20126 Milano, IT**

72 Inventor/es:

PEREGO, GABRIELE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 538 393 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 de energía que tiene una capa termoplástica eléctricamente aislante estabilizada frente a la tensión

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un cable de energía. En particular, la presente invención se refiere a un cable para el transporte o distribución de energía eléctrica, en especial energía eléctrica de tensión media o alta tensión, teniendo dicho cable al menos una capa termoplástica eléctricamente aislante.

10 Los cables para el transporte de energía eléctrica en general incluyen al menos un núcleo de cable. El núcleo de cable normalmente está formado por al menos un conductor cubierto secuencialmente por una capa polimérica interna que tiene propiedades semiconductoras, una capa polimérica intermedia que tiene propiedades de aislamiento eléctrico, y una capa polimérica externa que tiene propiedades semiconductoras. Los cables para el transporte de energía eléctrica de tensión media o alta tensión en general incluyen al menos un núcleo de cable rodeado por al menos una capa de apantallamiento, normalmente fabricada de metal o de metal y material polimérico. La capa de apantallamiento puede estar en forma de cables (trenzas), de cinta tejida helicoidalmente en torno al núcleo del cable o de lámina que rodea longitudinalmente el núcleo del cable. Las capas poliméricas que rodean el al menos un conductor normalmente están fabricadas de un polímero reticulado a base de poliolefina, en particular polietileno reticulado (XLPE), o copolímeros elastoméricos de etileno/propileno (EPR) o de etileno/propileno/dieno (EPDM), también reticulados, como se desvela, por ejemplo, en el documento WO 98/52197. La etapa de reticulación, realizada después de la extrusión del material polimérico sobre el conductor, dota al material de propiedades mecánicas y eléctricas satisfactorias incluso a altas temperaturas tanto durante uso continuo como con sobrecarga de corriente.

Para abordar los requerimientos de los materiales que no deben ser perjudiciales para el entorno tanto durante la producción como durante su uso, y que deben ser reciclables al final de la vida útil del cable, recientemente se han desarrollado cables de energía que tienen un núcleo de cable fabricado de manteles termoplásticos, es decir, materiales poliméricos que no están reticulados y así se pueden reciclar al final de la vida útil del cable.

25 En este sentido, cables eléctricos que comprenden al menos una capa de recubrimiento, por ejemplo la capa de aislamiento, a base de una matriz de polipropileno mezclada íntimamente con un fluido eléctrico se conocen y se describen en los documentos WO 02/03398, WO 02/27731, WO 04/066317, WO 04/066318, WO 07/048422, y WO 08/058572. La matriz de polipropileno útil para este tipo de cables comprende un homopolímero o un copolímero de polipropileno o ambos, caracterizada por una cristalinidad relativamente baja para así dotar al cable de la flexibilidad adecuada, pero no perjudicar las propiedades mecánicas y la resistencia de termopresión a las temperaturas operativas y de sobrecarga del cable. El comportamiento del recubrimiento del cable, en particular de la capa aislante del cable, también se ve afectada por la presencia de fluido dieléctrico mezclado íntimamente con dicha matriz de polipropileno. El fluido dieléctrico no debe afectar a las propiedades mecánicas y a la resistencia de termopresión mencionadas y debe ser tal que se mezcle de forma íntima y homogénea con la matriz polimérica.

35 En el campo de los cables de energía que tienen como capa aislante una composición de poliolefina reticulada, tal como polietileno reticulado (XLPE) o copolímeros elastomérico reticulados de etileno/propileno (EPR) o de etileno/propileno/dieno (EPDM), se sabe que para mejorar el rendimiento eléctrico, en particular la resistencia dieléctrica, se han de añadir pequeñas cantidades de aditivos al material que forma la capa aislante, conocidos como "estabilizantes de la tensión", que deben ser capaces de reducir los efectos perjudiciales sobre la resistencia dieléctrica provocados por defectos tales como vacíos, protrusiones, y contaminantes, que normalmente se forman en la capa aislante durante la extrusión.

40 Por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 01/08166 se refiere a cables eléctricos que tienen al menos una capa de cobertura aislante a base de poliolefina, en particular fabricada a partir de XLPE, que comprende al menos un estabilizante de la tensión que es una benzofenona sustituida con al menos un grupo seleccionado entre alquilo, arilalquilo y alquilarilo, en el que dicho grupo: a) está unido a un anillo fenilo de la benzofenona directamente o a través de un puente de oxígeno (-O-); b) contiene, opcionalmente, uno o más fuentes de oxígeno (-O-); y c) está opcionalmente unido a un anillo fenilo de al menos otro grupo benzofenona, siempre que cuando dicho al menos un grupo sea un alquilo, opcionalmente sustituido, el átomo de carbono de dicho alquilo que está unido directamente a un anillo fenilo de dicha benzofenona sea terciario. Los derivados de benzofenona anteriores son esencialmente inertes hacia los agentes de reticulación usados habitualmente, tales como peróxidos orgánicos, evitando así fenómenos de inhibición de la reacción de reticulación y/o la alteración o destrucción del propio aditivo durante el procedimiento de reticulación.

55 La patente de Estados Unidos nº 4.870.121 se refiere a un artículo, o aparato, usado en aplicaciones de alta tensión (HV), el aparato que incluye un material dieléctrico polimérico no expuesto normalmente a la luz del sol. El material dieléctrico comprende un estabilizante de luz ultravioleta (UV) presente en una cantidad suficiente para retrasar la degradación del material polimérico resultante de la radiación UV producida por el campo eléctrico generado en el aparato y extendiendo así el tiempo hasta la iniciación de las arborescencias eléctricas en el material dieléctrico. La resistencia a las arborescencias se promueve y se potencia al reducir la concentración de oxígeno en el material. El

aparato puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en cables soterrados, cables submarinos, conmutadores, transformadores, capacitadores y otros equipos de HV, cuyo aislamiento normalmente no queda expuesto a la luz del sol. El material dieléctrico polimérico incluido en el aparato preferentemente es uno seleccionado del grupo que comprende: poliolefinas tales como polietileno de baja densidad, o terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), cauchos de etileno-propileno y resinas epoxi. El estabilizante de luz ultravioleta se selecciona del grupo que comprende: benzotriazoles, estabilizantes de luz de aminas impedidas, quelatos de níquel y benzofenonas sustituidas.

Sumario de la invención

El Solicitante se ha enfrentado al problema de mejorar el comportamiento eléctrico de los cables de energía, en particular en términos de resistencia a la ruptura dieléctrica, en particular para aplicaciones de transmisión de energía de alta tensión (HV), que tienen un recubrimiento termoplástico a base de polipropileno mezclado íntimamente con un fluido dieléctrico, como capa de aislamiento eléctrico.

Para resolver el problema anterior, el Solicitante ha considerado la posibilidad de suplementar la capa eléctricamente aislante con un aditivo que actúe como estabilizante de la tensión, sin influir en las demás propiedades del material aislante y en particular sin afectar negativamente al delicado equilibrio de propiedades conseguido por la combinación del polímero termoplástico con el fluido dieléctrico.

El Solicitante ha comprobado que la adición de un estabilizante de la tensión seleccionado entre benzofenonas sustituidas y aminas impedidas a una capa eléctricamente aislante a base de un material polimérico termoplástico mezclado íntimamente con un fluido dieléctrico puede conseguir los objetivos buscados, y otros, cuando el fluido dieléctrico es un fluido dieléctrico aromático que tiene una relación de número de átomos de carbono aromáticos a número total de átomos de carbono superior o igual a 0,3.

Sin estar ligado a ninguna teoría para explicar la presente invención, se cree que los compuestos anteriores son particularmente eficaces como estabilizantes de la tensión para materiales de aislamiento eléctrico a base de polipropileno puesto que son muy solubles en el fluido dieléctrico aromático como se ha definido anteriormente, por tanto son capaces de migrar a través del material aislante aprovechando el fluido dieléctrico como medio, para alcanzar y rellenar los defectos microscópicos responsables de la ruptura eléctrica prematura.

Por tanto, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un cable que comprende al menos un conductor eléctrico y al menos una capa eléctricamente aislante que rodea a dicho conductor eléctrico, en la que la al menos una capa eléctricamente aislante comprende:

- (a) un material de polímero termoplástico seleccionado entre:
- al menos un copolímero (i) de propileno con al menos un comonomero de olefinas seleccionado entre etileno y una α -olefina distinta del propileno, dicho copolímero que tiene un punto de fusión superior o igual a 130 °C y una entalpía de fusión de entre 20 J/g y 90 J/g;
 - una mezcla de al menos un copolímero (i) con al menos un copolímero (ii) de etileno con al menos una α -olefina, dicho copolímero (ii) que tiene una entalpía de fusión de entre 0 J/g y 70 J/g;
 - una mezcla de al menos un homopolímero de propileno con al menos un copolímero (i) o un copolímero (ii);
- al menos uno del copolímero (i) y el copolímero (ii) que es un copolímero heterofásico;
- (b) al menos un fluido dieléctrico mezclado íntimamente con el material polimérico termoplástico, dicho al menos un fluido dieléctrico que es un fluido dieléctrico aromático que tiene una relación de número de átomos de carbono aromáticos a número total de átomos de carbono superior o igual a 0,3;
- (c) al menos un estabilizante de la tensión seleccionado entre benzofenonas sustituidas y aminas impedidas.

Para los fines de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, excepto cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan valores, cantidades, porcentajes, etc., se debe entender que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Además, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximo y mínimo desvelados e incluyen cualquier intervalo intermedio contenido en él, que puede o puede no estar mencionado específicamente en este documento.

En la presente descripción y en las reivindicaciones siguientes, "conductor" significa un elemento eléctricamente conductor normalmente fabricado de un material metálico, más preferentemente aluminio, cobre o una aleación de los mismos, bien en forma de cilindro o multi-hilo trenzado, o un elemento conductor como se ha descrito anteriormente recubierto con una capa semiconductor.

Para los fines de la invención, el término "tensión media" en general significa una tensión entre 1 kV y 35 kV, mientras que "alta tensión" significa tensiones superiores a 35 kV.

"Capa eléctricamente aislante" significa una capa de cobertura fabricada de un material que tiene propiedades aislantes, en concreto que tiene una rigidez dieléctrica (resistencia a la ruptura dieléctrica) de al menos 5 kV/mm, preferentemente superior a 10 kV/mm.

- "Capa semiconductor" quiere decir una capa de cobertura fabricada de un material que tiene propiedades semiconductoras, tal como una matriz polimérica suplementada con, por ejemplo, negro de carbón para así obtener un valor de resistividad volumétrica, a temperatura ambiente, inferior a $500 \Omega \cdot m$, preferentemente inferior a $20 \Omega \cdot m$. Normalmente, la cantidad de negro de carbón puede oscilar entre el 1 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 30 % en peso, con respecto al peso del polímero.
- "Copolímero heterofásico" significa un copolímero en el que los dominios elastoméricos, por ejemplo, de elastómero de etileno-propileno (EPR) están dispersos en una matriz homopolimérica o copolimérica de propileno.
- Preferentemente, el material polimérico termoplástico (a) tiene un índice de fusión (MFI), medido a $230^\circ C$ con una carga de 21,6 N de acuerdo con la norma ASTM D1238-00, de entre 0,05 dg/min y 10,0 dg/min, más preferentemente entre 0,4 dg/min y 5,0 dg/min.
- El comonomero de olefina en el copolímero (i) puede ser etileno o una α -olefina de fórmula $CH_2=CH-R$, en la que R es un alquilo C_2-C_{10} lineal o ramificado, seleccionado, por ejemplo, entre: 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, o sus mezclas. Se prefieren en particular los copolímeros de propileno/etileno.
- El comonomero de olefina en el copolímero (i) preferentemente está presente en una cantidad igual o inferior al 15 % molar, más preferentemente igual o inferior al 10 % molar.
- El comonomero de olefina en el copolímero (ii) puede ser una olefina de fórmula $CH_2=CHR$, en la que R representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, dicha olefina se selecciona entre propileno, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno, o sus mezclas. Se prefieren en particular el propileno, 1-hexeno y 1-octeno.
- De acuerdo con una realización preferida, el copolímero (i) o copolímero (ii) es un copolímero aleatorio. "Copolímero aleatorio" significa un copolímero en el que los comonomeros están distribuidos de forma aleatoria a lo largo de la cadena polimérica.
- De manera ventajosa, en el copolímero (i) o en el copolímero (ii) o en ambos, cuando son heterofásicos, hay presente una fase elastomérica en una cantidad igual o superior al 45 % en peso con respecto al peso total del copolímero.
- Copolímeros (i) o (ii) heterofásicos preferidos en particular son aquellos en los que la fase elastomérica consiste en un copolímero elastomérico de etileno y propileno que comprende entre el 15 % en peso y el 50 % en peso de etileno y entre el 50 % en peso y el 85 % en peso de propileno con respecto al peso de la fase elastomérica.
- Los copolímeros (ii) preferidos son copolímeros de propileno heterofásicos, en particular:
- (ii-a) copolímeros que tienen la siguiente composición de monómeros: 35 % molar-90 % molar de etileno; 10 % molar-65 % molar de una α -olefina alifática, preferentemente propileno; 0 % molar-10 % molar de un polieno, preferentemente un dieno, más preferentemente, 1,4-hexadieno o 5-etilen-2-norborneno (los cauchos de EPR y EPDM pertenecen a esta clase);
 - (ii-b) copolímeros que tienen la siguiente composición de monómeros: 75 % molar-97 % molar, preferentemente 90 % molar-95 % molar, de etileno; 3 % molar-25 % molar, preferentemente 5 % molar-10 % molar, de una α -olefina alifática; 0 % molar-5 % molar, preferentemente 0 % molar-2 % molar, de un polieno, preferentemente un dieno (por ejemplo copolímeros de etileno/1-octeno).
- Los copolímeros heterofásicos se pueden obtener mediante copolimerización secuencial de: 1) propileno, que opcionalmente contiene pequeñas cantidades de al menos un comonomero de olefina seleccionado entre etileno y una α -olefina distinta del propileno; y a continuación de: 2) una mezcla de etileno con una α -olefina, en particular propileno, opcionalmente con pequeñas porciones de un polieno.
- El término "polieno" en general significa un dieno, trieno o tetraeno conjugado o no conjugado. Cuando hay presente un comonomero de dieno, este comonomero en general contiene entre 4 y 20 átomos de carbono y se selecciona preferentemente entre: diolefinas lineales conjugadas o no conjugadas, tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, y similares; dienos monocíclicos o policíclicos tales como, por ejemplo, 1,4-ciclohexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, vinilnorborneno, o sus mezclas. Cuando hay presente un comonomero de trieno o tetraeno, este comonomero generalmente contiene de 9 a 30 átomos de carbono y se selecciona preferentemente entre trienos o tetraenos que contienen un grupo vinilo en la molécula o un grupo 5-norbornen-2-ilo en la molécula. Ejemplos específicos de comonomeros de trieno o tetraeno que se pueden usar en la presente invención son: 6,10-dimetil-1,5,9-undecatrieno, 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno, 6,9-dimetil-1,5,8-decatrieno, 6,8,9-trimetil-1,6,8-decatrieno, 6,10,14-trimetil-1,5,9,13-pentadecatetraeno, o sus mezclas. Preferentemente, el polieno es un dieno.
- Preferentemente, el copolímero (i), el copolímero (ii) o ambos tienen un punto de fusión de $140^\circ C$ a $180^\circ C$.

Preferentemente, el copolímero (i) tiene una entalpía de fusión de 25 J/g a 80 J/g.

Preferentemente, el copolímero (ii) tiene una entalpía de fusión de 10 J/g a 30 J/g.

De manera ventajosa, cuando el material termoplástico de la capa aislante comprende una mezcla de copolímero (i) y copolímero (ii), este último tiene una entalpía de fusión inferior al del primero.

- 5 De manera ventajosa, cuando el material termoplástico de la capa aislante comprende una mezcla de copolímero (i) y copolímero (ii), la relación entre el copolímero (i) y el copolímero (ii) es de 1:9 a 8:2, preferentemente de 2:8 a 7:3.

De manera ventajosa, cuando el material termoplástico de la capa aislante comprende una mezcla de un homopolímero de propileno y al menos uno del copolímero (i) y el copolímero (ii), la relación entre el homopolímero de propileno y el copolímero (i) o copolímero (ii) o ambos es de 0,5:9,5 a 5:5, preferentemente de 1:9 a 3:7.

- 10 En cuanto al fluido dieléctrico (b) es necesaria una alta compatibilidad entre el fluido dieléctrico y el material polimérico base para obtener una dispersión microscópicamente homogénea del fluido dieléctrico en el material polimérico base. El fluido dieléctrico adecuado para la formación de la capa que cubre el cable de la presente invención debe comprender compuestos no polares o únicamente una cantidad limitada de los mismos, para evitar un incremento significativo de pérdidas dieléctricas.

- 15 Preferentemente, la concentración en peso de dicho al menos un fluido dieléctrico en dicho material polimérico termoplástico es inferior a la concentración de saturación de dicho fluido dieléctrico en dicho material polimérico termoplástico. La concentración de saturación del fluido dieléctrico en el material polimérico termoplástico se puede determinar mediante un procedimiento de absorción del fluido sobre muestras Dumbell como se describe, por ejemplo, en el documento WO 04/066317.

- 20 Al usar el fluido dieléctrico en una cantidad como se ha definido anteriormente, se mantienen las propiedades termomecánicas de la capa aislante y se evita la exudación del fluido dieléctrico desde el material polimérico termoplástico.

- 25 El al menos un fluido dieléctrico en general es compatible con el material polimérico termoplástico. "Compatible" significa que la composición química del fluido y del material polimérico termoplástico es tal que da lugar a una dispersión microscópicamente homogénea del fluido dieléctrico en el material polimérico tras la mezcla del fluido en el polímero, de forma similar a un plastificante.

En general, la relación ponderal entre el al menos un fluido dieléctrico (b) y el material polimérico termoplástico (a) puede ser de 1:99 a 25:75, preferentemente de 2:98 a 15:85.

- 30 También se ha apreciado que el uso de un fluido dieléctrico con un punto de fusión relativamente bajo o un punto de fluidez crítica bajo (por ejemplo, un punto de fusión o un punto de fluidez crítica no superior a 80 °C) permite una manipulación sencilla del fluido dieléctrico que se puede fundir sin necesidad de etapas de fabricación adicionales y complejas (por ejemplo, una etapa de fusión del fluido dieléctrico) y/o aparatos para la mezcla del líquido con el material polimérico.

- 35 De acuerdo con una realización preferida adicional, el fluido dieléctrico tiene un punto de fusión o un punto de fluidez crítica de entre -130 °C y +80 °C.

El punto de fusión se puede determinar mediante técnicas conocidas tales como, por ejemplo, análisis de calorimetría por barrido diferencial (DSC).

- 40 De acuerdo con una realización preferida adicional, el fluido dieléctrico tiene una viscosidad predeterminada para impedir la difusión rápida del líquido dentro de la capa aislante y por tanto su migración hacia fuera, así como para permitir que el fluido dieléctrico se introduzca y se mezcle fácilmente con el material polimérico termoplástico. En general, el fluido dieléctrico de la invención tiene una viscosidad, a 40 °C, de entre 10 cSt y 800 cSt, preferentemente de entre 20 cSt y 500 cSt (medida de acuerdo con la norma ASTM D445-03).

El número de átomos de carbono aromáticos está previsto que sea el número de átomos de carbono que son parte de un anillo aromático.

- 45 Un fluido dieléctrico de acuerdo con la invención tiene una relación de número de átomos de carbono aromáticos a número total de átomos de carbono (de aquí en adelante también denominada C_{ar}/C_{tot}) superior o igual a 0,3. Preferentemente, la C_{ar}/C_{tot} es inferior a 1. Por ejemplo, la C_{ar}/C_{tot} se encuentra entre 0,4 y 0,9.

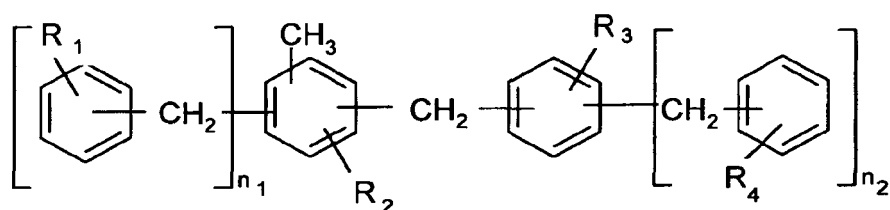
- 50 La relación de número de átomos de carbono aromáticos a número total de átomos de carbono de los fluidos dieléctricos de acuerdo con la invención es un signo de aromaticidad. Los estabilizantes de tensión de la invención únicamente son capaces de desempeñar su acción en presencia de un fluido dieléctrico con esta cantidad de aromaticidad, como se muestra a continuación en la descripción.

La relación de número de átomos de carbono aromáticos con respecto al número total de átomos de carbono se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D3238-95(2000)el.

5 Fluidos dieléctricos preferidos en particular para llevar a cabo la presente invención son aquellos que tienen un punto de anilina igual o inferior a 50 °C. El punto de anilina es la temperatura mínima para la miscibilidad completa de volúmenes iguales de anilina y la muestra –un fluido dieléctrico, en este caso. Será preferible que un fluido dieléctrico de acuerdo con la invención tenga un punto de anilina no inferior a -50 °C.

10 Ejemplos de fluidos dieléctricos adecuados son: aceites aromáticos, ya sea monocíclicos, policíclicos (condensados o no condensados) o heterocíclicos (es decir, que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno o azufre, preferentemente oxígeno), en los que los restos aromáticos o heteroaromáticos están sustituidos con al menos un grupo alquilo C₁-C₂₀, y sus mezclas. Cuando haya presentes dos o más restos cíclicos, dichos restos pueden estar unidos por un grupo alqueno C₁-C₅.

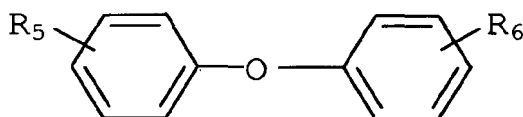
Por ejemplo, el fluido dieléctrico comprende al menos un hidrocarburo de alquilarilo que tiene la fórmula estructural (I):



15 en la que:

R₁, R₂, R₃ y R₄, iguales o diferentes, son hidrógeno o metilo;
n₁ y n₂, iguales o diferentes, son cero, 1 o 2, con la condición de que la suma n₁ + n₂ sea menor o igual a 3.

En otro ejemplo, el fluido dieléctrico comprende al menos un difenil éter que tiene la siguiente fórmula estructural:



20 en la que R₅ y R₆ son iguales o diferentes y representan hidrógeno, un grupo fenilo no sustituido o sustituido con al menos un grupo alquilo, o un grupo alquilo no sustituido o sustituido con al menos un fenilo. Por grupo alquilo se entiende un radical hidrocarbonado C₁-C₂₄ lineal o ramificado, preferentemente C₁-C₂₀, con la condición de que la relación de número de átomos de carbono aromáticos a número total de átomos de carbono sea mayor o igual a 0,3.

25 Fluidos dieléctricos adecuados para su uso en el cable de la invención se describen, por ejemplo, en los documentos WO 02/027731 y WO 02/003398, todos ellos a nombre del Solicitante.

Los estabilizantes de la tensión de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar entre benzofenonas sustituidas y aminas impedidas.

30 Ejemplos de benzofenonas sustituidas adecuadas para la presente invención son: 2,2'-dihidroxi-4,4'-diacriloxibenzofenona, 2,4-dihidroxi-benzofenona, 4,4'-dihidroxi-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,4'-dimetilbenzofenona, 3,4'-dimetilbenzofenona, 3,4-dimetilbenzofenona, 2,5-dimetilbenzofenona, 4,4'-dimetilbenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxifenil-benzofenona, 2-hidroxi-4-acriloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-aliloxibenzofenona, 2,3,4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2',4-tri-hidroxibenzofenona, 2,3,4'-trihidroxibenzofenona, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,4,6-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trimetoxibenzofenona, 2,4,5-tri-metoxibenzofenona, 2,4,6-trimetoxibenzofenona, y sus mezclas.

En cuanto a la posición del sustituyente, son preferidas en particular las benzofenonas 2-sustituidas. En cuanto a la naturaleza del sustituyente, son preferidas en particular las hidroxibenzofenonas.

40 De acuerdo con una realización particularmente preferida, el al menos un estabilizante de la tensión se selecciona entre 2-hidroxibenzofenonas.

Aminas impedidas particularmente preferidas para la presente invención son, en particular, derivados de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina. Ejemplos de aminas impedidas adecuadas son:

sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo);

5 polii[[6-[(1,1,3,3-tetra-metilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil]](2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-
 hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-imino]);
 10 polímero de 1,6-hexanodiamina,N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina,
 productos de reacción con N-butil-1-butanamida y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinimina (CAS 192268-64-7);
 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina, N,N"-[1,2-etano-diil-bis[[[4,6-bis-[butil-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-
 1,3,5-triazina-2-il]imino]-3,1-propanodi-il]] bis-[N',N"-dibutyl-N',N"-bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) (CAS
 106990-43-6);
 polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol;
 sebacato de bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidinilo);
 y sus mezclas.

Preferentemente, dicho al menos un estabilizante de la tensión está presente en la capa eléctricamente aislante en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 2 % en peso, con respecto al peso total de la capa aislante.

15 De acuerdo con la presente invención al material de polímero termoplástico se le pueden añadir otros componentes
 en pequeñas cantidades, tales como antioxidantes, adyuvantes de procesamiento, retardantes de arborescencia
 acuosos, o sus mezclas.

Antioxidantes convencionales adecuados para este fin son, por ejemplo, tiopropionato de diestearilo o dilaurilo y pentaeritritil tetraquis [3-(3,5-di-t-butyl-4-hidroxifen-il) propionato], o sus mezclas.

20 Adyuvantes de procesamiento que se pueden añadir a la composición polimérica incluyen, por ejemplo, estearato de
 calcio, estearato de cinc, ácido esteárico, o sus mezclas.

De acuerdo con una realización preferida, el cable según la presente invención también incluye al menos una capa
 semiconductor. La capa semiconductor preferentemente está formada por un material semiconductor que
 comprende los componentes (a) y (b) como se ha descrito anteriormente, y opcionalmente al menos un estabilizante
 de la tensión (c), al menos un agente de relleno conductor (d), preferentemente un agente de relleno de negro de
 25 carbón.

La adición de un estabilizante de la tensión de acuerdo con la invención al material de la capa semiconductor no altera sustancialmente el comportamiento eléctrico de la capa, pero puede proporcionar una contribución adicional a la estabilización de la tensión de la capa aislante, en particular en la interfase colindante.

30 El al menos un agente de relleno conductor en general se dispersa dentro del material polimérico termoplástico en
 una cantidad para así dotar al material de propiedades semiconductoras, en concreto para obtener un valor de
 resistividad volumétrica, a temperatura ambiente, inferior a $500 \Omega \cdot m$, preferentemente inferior a $20 \Omega \cdot m$.
 Normalmente, la cantidad de negro de carbón puede oscilar entre el 1 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 3
 y el 30 % en peso, con respecto al peso del polímero.

35 El uso de la misma composición de polímero base, tanto para la capa aislante como para las capas semiconductoras
 es ventajoso en particular en la producción de cables para media o alta tensión, ya que asegura una excelente
 adhesión entre las capas adyacentes y, por tanto, un buen comportamiento eléctrico, en particular en la interfaz
 entre la capa aislante y la capa semiconductor interna, en la que el campo eléctrico y por lo tanto el riesgo de
 descargas parciales son más altos.

40 Las composiciones poliméricas para el cable de acuerdo con la presente invención se pueden producir mezclando
 juntos el material de polímero termoplástico, el fluido dieléctrico, el estabilizante de la tensión y cualquier otro aditivo
 opcional, mediante el uso de procedimientos conocidos en la técnica. La mezcla se puede llevar a cabo por ejemplo
 mediante un mezclador interno de tipo con rotores tangenciales (Banbury) o con rotores interpenetrantes; en un
 mezclador continuo de tipo Ko-Kneader (Buss), de tipo de doble tornillo en co- o contra-rotación; o en un extrusor de
 un solo tornillo.

45 De acuerdo con una realización preferida, el fluido dieléctrico se puede añadir al material polimérico termoplástico
 durante la etapa de extrusión mediante inyección directa en el cilindro del extrusor como se desvela, por ejemplo, en
 la solicitud de patente internacional WO 02/47092 a nombre del Solicitante.

Aunque la presente descripción se centra principalmente en cables para el transporte y la distribución de energía de
 50 media o alta tensión, la composición polimérica de la invención se puede usar para recubrir dispositivos eléctricos en
 general y cables de tipo diferente en particular, por ejemplo, cables de baja tensión (es decir, cables para el
 transporte de una tensión inferior a 1 kV), cables de telecomunicaciones o cables combinados para
 energía/telecomunicaciones, o accesorios usados en líneas eléctricas, tales como terminales, juntas, conectores y
 similares.

Breve descripción del dibujo

Serán evidentes características adicionales a partir de la descripción detallada proporcionada a continuación con referencia al dibujo acompañante, en el que:

5 La Figura 1 es una vista en perspectiva de un cable de energía, en particular adecuado para media o alta tensión, de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En la Figura 1, el cable (1) comprende un conductor (2), una capa interna con propiedades semiconductoras (3), una capa intermedia con propiedades aislantes (4), una capa externa con propiedades semiconductoras (5), una capa de apantallamiento metálica (6) y una vaina (7).

10 El conductor (2) en general consiste en cables metálicos, preferentemente de cobre o aluminio o una de sus aleaciones, trenzados juntos por procedimientos convencionales, o de un cilindro sólido de aluminio o cobre.

La capa aislante (4) se puede producir por extrusión, en torno al conductor (2), de una composición de acuerdo con la presente invención.

15 Las capas semiconductoras (3) y (5) también se fabrican extruyendo materiales poliméricos normalmente a base de poliolefinas, preferentemente una composición de acuerdo con la presente invención, fabricada para ser semiconductora al añadir al menos un agente de relleno conductor, normalmente negro de carbón.

20 En torno a la capa semiconductor externa (5), normalmente se coloca una capa de apantallamiento metálica (6), fabricada de cables o tiras eléctricamente conductoras trenzadas helicoidalmente en torno al núcleo del cable o de una cinta eléctricamente conductora envuelta longitudinalmente o superpuesta (preferentemente pegada) sobre la capa subyacente. El material eléctricamente conductor de dichos cables, tiras o cinta normalmente es cobre o aluminio, o una de sus aleaciones.

La capa de apantallamiento (6) puede estar cubierta de una vaina (7), generalmente fabricada de una poliolefina, normalmente polietileno.

25 El cable también puede estar provisto de una estructura protectora (no mostrada en la Figura 1), cuyo propósito principal es proteger mecánicamente el cable frente a impactos o compresiones. La estructura protectora puede ser, por ejemplo, un refuerzo metálico o una capa de polímero expandido como se describe en el documento WO 98/52197 a nombre del Solicitante.

30 El cable de acuerdo con la presente invención se puede fabricar según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante extrusión de varias capas en torno al conductor central. La extrusión de dos o más capas se lleva a cabo de forma ventajosa en un solo paso, por ejemplo, mediante el procedimiento en tándem en el que se disponen extrusores individuales en serie, o mediante coextrusión con un cabezal de extrusión múltiple. La capa de apantallamiento se aplica entonces en torno al núcleo de cable producido de esta manera. Por último, se aplica la vaina de acuerdo con la presente invención, normalmente mediante una etapa de extrusión adicional.

El cable de la presente invención preferentemente se usa para la transmisión de energía de corriente alterna (AC).

35 La Figura 1 muestra únicamente una realización de un cable de acuerdo con la invención. Se pueden introducir modificaciones adecuadas a esta realización de acuerdo con necesidades técnicas y requerimientos de aplicación específicos sin apartarse del ámbito de la invención.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención.

Ejemplos 1-5

40 Las siguientes composiciones se prepararon con las cantidades presentadas en la Tabla 1 (expresadas en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición).

45 En todos los ejemplos, el copolímero de propileno se introdujo directamente en la tolva del extrusor. Posteriormente, el fluido dieléctrico, mezclado previamente con los antioxidantes y el estabilizante de la tensión (si lo hubiese), se inyectó a alta presión en el extrusor. Se usó un extrusor que tiene un diámetro de 80 mm y una relación de L/D de 25. La inyección se realizó durante la extrusión a 20 D aproximadamente desde el comienzo del tornillo del extrusor por medio de tres puntos de inyección sobre la misma sección transversal a 120° entre sí. El fluido dieléctrico se inyectó a una temperatura de 70 °C y una presión de 2500 MPa.

Tabla 1

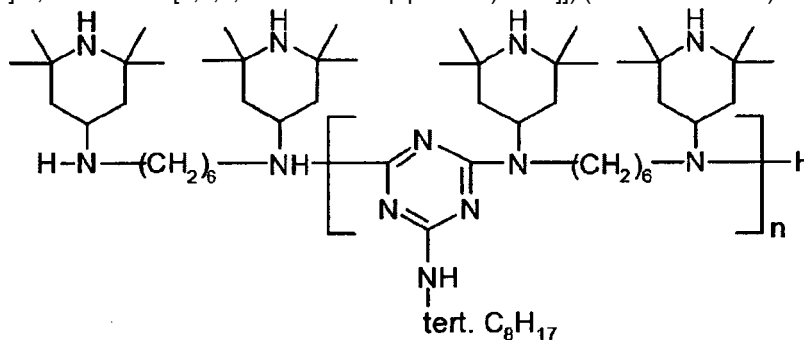
Ejemplo	1 (*)	2	3	4 (*)	5 (*)
Mezcla de polipropileno	94,0	93,5	93,5	94,0	93,5
Marlotherm™ SH	5,7	5,7	5,7	-	-
Nyflex™ 210B	-	-	-	5,7	5,7
Chimassorb™ 944	-	0,5	-	-	0,5
Chimassorb™ 81	-	-	0,5	-	-
Agente antioxidante	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

(*) Comparativo

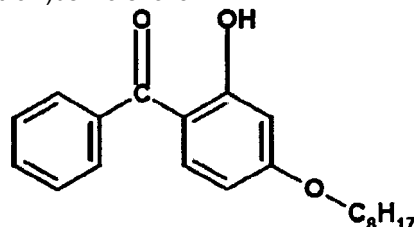
Mezcla de polipropileno: mezcla 25/75 de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (entalpía de fusión 65,1 J/g) y un copolímero heterofásico de propileno (entalpía de fusión 30 J/g); Marlotherm™ SH: dibenciltolueno (DBT), relación de átomos de carbono aromáticos/átomos de carbono totales = 0,86 (Sasol Olefins & Surfactants GmbH);

Nyflex™ 210B: aceite nafténico (3 % en peso de átomos de carbono aromáticos, 41 % en peso de átomos de carbono nafténicos, 56 % en peso de átomos de carbono parafínicos), relación de átomos de carbono aromáticos/átomos de carbono totales = 0,03 (Nynas AB)

Chimassorb™ 944: poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiiil[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]] (Mn = 2000-3100):



Chimassorb™ 81: 2-hidroxi-4-(octiloxi)benzofenona:



Agente antioxidante: 4,6-bis (octiltiometil)-o-cresol

- 5 La resistencia a la ruptura dieléctrica (DS) de cables de muestra (de 20 m de longitud) que tienen una capa aislante a base de la composición de los Ejemplos 1-5 se evaluó en condiciones de corriente alterna. Las mediciones de la DS se realizaron aplicando a estos cables de muestra una corriente alterna a 50 Hz partiendo de una tensión de 50 kV e incrementando en etapas de 10 kV cada 10 minutos hasta que se produjo la perforación de la pieza de prueba. Cada medición se repitió sobre 3 piezas de prueba. Los valores proporcionados en la Tabla 2 son la media aritmética de los valores individuales medidos.

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia dieléctrica (kV/mm)
1 (*)	50
2	58
3	58
4 (*)	50
5 (*)	40
(*) Comparativa	

10

Los cables de los Ejemplos 1 y 4 tenían un aislamiento que no contenía ningún estabilizante de la tensión. El aislamiento del Cable 1 comprendía un fluido dieléctrico con una relación de C_{ar}/C_{tot} superior a 0,3, de acuerdo con la invención, mientras que el aislamiento del Cable 4 comprendía un fluido dieléctrico con una relación de C_{ar}/C_{tot}

inferior a 0,3, no obstante estos cables tenían una resistencia eléctrica esencialmente similar que aparentemente no se ve influida por la relación de C_{ar}/C_{tot} del fluido dieléctrico. Los cables de los Ejemplos 2 y 3 tenían un aislamiento que contiene un fluido dieléctrico con una relación de C_{ar}/C_{tot} superior a 0,3, de acuerdo con la invención, y un estabilizante de la tensión de acuerdo con la invención (una benzofenona sustituida en el caso del Cable 3 y una amina impedida en el caso del Cable 2). La resistencia dieléctrica tanto del Cable 2 como del 3 mejoró sustancialmente con respecto al Cable 1 (que tiene un aislamiento que contiene el mismo fluido dieléctrico, pero sin estabilizante de la tensión). El cable del Ejemplo 5 tenía un aislamiento que contiene un fluido dieléctrico con una relación de C_{ar}/C_{tot} inferior a 0,3 y una amina impedida como estabilizante de la tensión. La resistencia dieléctrica del Cable 5 era sorprendentemente inferior con respecto al Cable 4 (que tiene un aislamiento que contiene el mismo fluido dieléctrico, pero sin estabilizante de la tensión).

Los estabilizantes de la tensión de acuerdo con la invención pueden mejorar la resistencia dieléctrica de un cable que tiene una capa de aislamiento basada en un material termoplástico mezclada con un fluido dieléctrico como el de la presente invención sólo cuando el fluido dieléctrico tiene una relación de C_{ar}/C_{tot} superior a 0,3.

REIVINDICACIONES

1. Un cable que comprende al menos un conductor eléctrico y al menos una capa eléctricamente aislante que rodea a dicho conductor eléctrico, en el que la al menos una capa eléctricamente aislante comprende:

(a) un material de polímero termoplástico seleccionado entre:

- 5
- al menos un copolímero (i) de propileno con al menos un comonomero de olefinas seleccionado entre etileno y una α -olefina distinta del propileno, teniendo dicho copolímero un punto de fusión superior o igual a 130 °C y una entalpía de fusión de entre 20 J/g y 90 J/g;
 - una mezcla de al menos un copolímero (i) con al menos un copolímero (ii) de etileno con al menos una α -olefina, teniendo dicho copolímero (ii) una entalpía de fusión de entre 0 J/g y 70 J/g;
- 10
- una mezcla de al menos un homopolímero de propileno con al menos un copolímero (i) o un copolímero (ii);

siendo al menos uno del copolímero (i) y el copolímero (ii) un copolímero heterofásico;

15

(b) al menos un fluido dieléctrico mezclado íntimamente con el material polimérico termoplástico, siendo dicho al menos un fluido dieléctrico un fluido dieléctrico aromático que tiene una relación de número de átomos de carbono aromáticos a número total de átomos de carbono superior o igual a 0,3;

(c) al menos un estabilizante de la tensión seleccionado entre benzofenonas sustituidas y aminas impedidas.

2. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero (i) es un copolímero de propileno/etileno.

3. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en el copolímero (i) o en el copolímero (ii) o en ambos, cuando son heterofásicos, hay presente una fase elastomérica en una cantidad igual o superior al 45 % en peso con respecto al peso total del copolímero.

20

4. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero (i) tiene una entalpía de fusión de entre 25 J/g y 80 J/g.

5. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero (ii) tiene una entalpía de fusión de entre 10 J/g y 30 J/g.

25

6. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un fluido dieléctrico (b) tiene una relación de número de átomos de carbono aromáticos a número total de átomos de carbono de entre 0,4 y 0,9.

7. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un fluido dieléctrico tiene un punto de anilina igual o inferior a 50 °C.

30

8. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un fluido dieléctrico es seleccionado entre: aceites aromáticos monocíclicos; aceites aromáticos policíclicos condensados o no condensados; aceites aromáticos heterocíclicos que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno o azufre; estando dichos restos aromáticos mono, poli o heterocíclicos sustituidos con al menos un grupo alquilo C₁-C₂₀; y sus mezclas.

35

9. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un estabilizante de la tensión (c) es seleccionado entre: 2,2'-dihidroxi-4,4'-diacriloxibenzofenona, 2,4-dihidroxi-benzofenona, 4,4'-dihidroxi-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,4'-dimetilbenzofenona, 3,4'-dimetilbenzofenona, 3,4-dimetilbenzofenona, 2,5-dimetilbenzofenona, 4,4'-dimetilbenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxifenil-benzofenona, 2-hidroxi-4-acrlyoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octiloxi-benzofenona, 2-hidroxi-4-aliloxibenzofenona, 2,3,4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2',4-tri-hidroxibenzofenona, 2,3,4'-trihidroxibenzofenona, 2,4,4'-trihidroxi-benzofenona, 2,4,6-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trimetoxibenzofenona, 2,4,5-trimetoxibenzofenona, 2,4,6-trimetoxibenzofenona, y sus mezclas.

40

10. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un estabilizante de la tensión (c) es seleccionado entre benzofenonas 2-sustituidas.

45

11. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un estabilizante de la tensión (c) es seleccionado entre hidroxi-benzofenonas.

12. El cable de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el al menos un estabilizante de la tensión es seleccionado entre 2-hidroxi-benzofenonas.

50

13. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un estabilizante de la tensión (c) es seleccionado entre aminas impedidas.

14. El cable de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el al menos un estabilizante de la tensión (c) es seleccionado entre: sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo); poli[[6-[(1,1,3,3-tetra-metilbutil)amino]-1,3,5-

- triazina-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-imino]); polímero de 1,6-hexanodiamina,N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamida y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinimina (CAS 192268-64-7); 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, N,N"-[1,2-etano-diil-bis[[[4,6-bis-[butil-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-il]imino]-3,1-propanodi-il]] bis-[N',N"-dibutil-N',N"-bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) (CAS 106990-43-6); polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol; sebacato de bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo); y sus mezclas.
- 5 15. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un estabilizante de la tensión (c) está presente en una cantidad de entre el 0,05 y el 5 % en peso con respecto al peso total de la capa de aislamiento.
- 10 16. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene al menos una capa semiconductor que comprende al menos un estabilizante de la tensión seleccionado entre benzofenonas sustituidas y aminas impedidas.

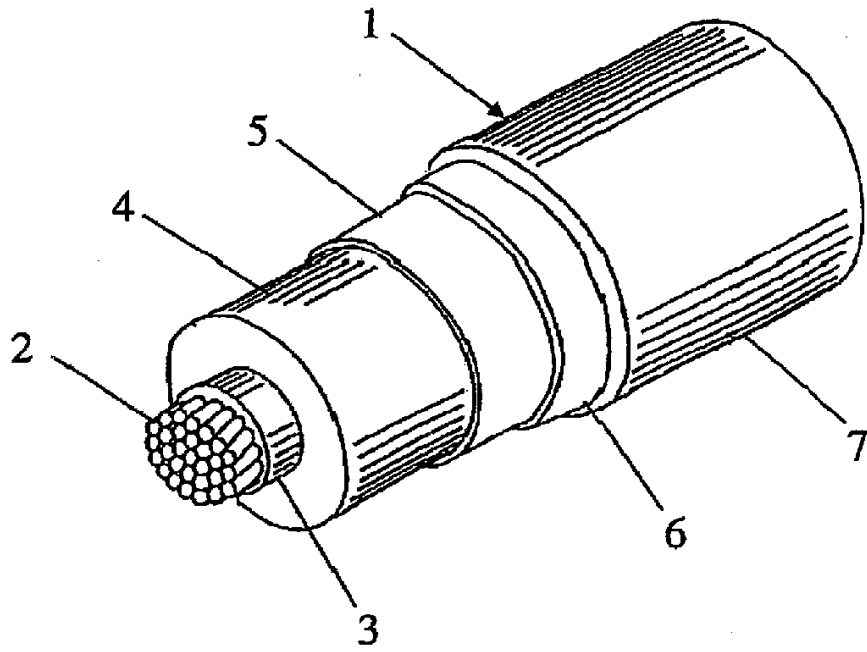


FIG. 1