

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 486**

51 Int. Cl.:

H01B 3/22 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
H01B 7/28 (2006.01)
H01B 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2010** **E 10813111 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015** **EP 2656357**

54 Título: **Cable de energía con resistencia dieléctrica estabilizada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.07.2015

73 Titular/es:
PRYSMIAN S.P.A. (100.0%)
Viale Sarca 222
20126 Milano, IT

72 Inventor/es:
PEREGO, GABRIELE y
BELLI, SERGIO

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 486 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 con resistencia dieléctrica estabilizada

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un cable de energía. De forma particular, la presente invención se refiere a un cable para el transporte o distribución de energía eléctrica, especialmente energía eléctrica de medio y alto voltaje, dicho cable presenta al menos una capa de aislamiento eléctrico termoplástica.

10 Cables para el transporte de energía eléctrica incluyen, por lo general, al menos un núcleo de cable. El núcleo del cable está formado normalmente por al menos un conductor cubierto secuencialmente con una capa polimérica interna que presenta propiedades semiconductoras, una capa polimérica intermedia que presenta propiedades aislante eléctricas, una capa polimérica exterior que presenta propiedades semiconductoras. Cables para el transporte de energía eléctrica de media o alta tensión incluyen por lo general al menos un núcleo de cable rodeado por al menos una capa pantalla, de forma típica hecha de metal o de metal y material polimérico. La capa pantalla pueden estar hecha en forma de alambres (trenzas), de una cinta helicoidalmente enrollada en torno al núcleo de cable o una hoja que rodea longitudinalmente el núcleo del cable. Las capas poliméricas que rodean el al menos un conductor están hechas habitualmente de un polímero reticulado basado en poliolefina, en particular polietileno reticulado (XLPE) o copolímeros de etileno/propileno elastomérico (EPR) o de etileno/propileno/dieno (EPM), también reticulado, como se divulga, por ejemplo, en el documento WO 98/52197.

20 Para cumplir requerimientos de materiales que no deberían ser dañinos para el ambiente tanto durante la producción como durante el uso, y que deberían ser reciclables al final de la vida del cable, se han desarrollado recientemente cables de energía que presenta un núcleo de cable hecho de materiales termoplásticos, es decir, materiales poliméricos que no están reticulados y así se pueden reciclar al final de la vida del cable.

25 A este respecto, los cables eléctricos que comprenden al menos una capa de recubrimiento, por ejemplo, la capa de aislamiento, basada en una matriz de polipropileno mezclada íntimamente con un fluido dieléctrico se conocen y divulgan 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 homopolímero o copolímero de polipropileno o ambos, caracterizado por una cristalinidad relativamente baja tal que proporciona el cable con flexibilidad adecuada, pero no para dotar propiedades mecánicas y resistencia a la termopresión en la operativa del cable y temperatura de sobrecarga. El rendimiento del recubrimiento del cable, especialmente de la capa de aislamiento del cable, es también ayudado por la presencia del fluido dieléctrico mezclado íntimamente con dicha matriz de polipropileno. El fluido dieléctrico debería no afectar a las propiedades mecánicas citadas y resistencia a la termopresión y debería mezclarse de forma íntima y homogénea con la matriz polimérica.

Se requieren de forma creciente por normas internacionales rendimientos de cable cada vez más rigurosos a largo plazo, especialmente para aplicación en medio y alto voltaje, tanto por razones de seguridad como económicas.

35 Uno de los fenómenos principales de posible aceleración del envejecimiento del cable y acortamiento de la vida útil del mismo es la denominada "arborescencia acuosa" provocada por la penetración de la humedad en capas de cable, especialmente en capas semiconductoras y de aislamiento. La penetración de humedad y la arborescencia acuosa consecuente son frecuentemente facilitadas por huecos, defectos (incluso micro-defectos) y contaminantes presentes en las capas.

40 En el campo de los cables de energía que presentan como capa aislante una composición de poliolefina reticulada, tal como polietileno reticulado (XLPE) o copolímeros de etileno/propileno elastomérico reticulado (EPR) o de etileno/propileno/dieno (EPDM), es conocido, con el fin de evitar la arborescencia acuosa y las consecuencias dañinas de la misma para añadir al material que forma la capa de aislamiento pequeñas cantidades de aditivos comúnmente conocidos como "retardantes de arborescencia acuosa", que deberían ser capaces de impedir el crecimiento de arborescencia acuosa y promover la retención de la rigidez dieléctrica y, como una consecuencia, la longevidad del cable.

45 Se conocen diversos tipos de retardantes de arborescencia acuosos. Por ejemplo, el documento US 4.370.517 ayuda a suprimir la generación de arborescencia acuosa en el aislante de maquinaria eléctrica, tal como cables, etc. mediante incorporación en el aislante que rodea un conductor eléctrico de un contenido en grupo éster especificado. Se pueden usar diversas fuentes de grupos éster. A saber, sales o ésteres de ácidos grasos se pueden incorporar en la poliolefina. Como el ácido graso se puede usar ácido esteárico, ácido sebáico o ácido adipato, pero los especialistas en la técnica encontrarán que cualquier ácido graso y preferiblemente aquellos de 6 a 31 átomos de carbono son adecuados, siendo el punto esencial la presencia del grupo éster propiamente en la composición de la poliolefina. Ejemplos de sales de ácido graso adecuados son estearato de cadmio, estearato de plomo, estearato de cinc y estearato de litio. Ésteres adecuados son ésteres de ácidos grasos anteriores y un poliol o glicol. Polioles preferidos contienen 5 ó 6 átomos de carbono. El glicol, por ejemplo, polietilenglicol puede contener de 2 a 46 átomos de carbono. Ejemplos específicos de los ésteres incluyen diestearato de polietilenglicol, adipato de

polipropileno, sebacato de polipropileno, monoglicérido de ácido esteárico, trioleato de sorbitán, triestearato de sorbitán, triestearato de polioxietilensorbitán, etc.

5 De forma alternativa de acuerdo con el mismo documento US 4.370.517, el grupo éster se puede introducir directamente en la cadena polimérica de poliolefina a través del uso de un copolímero basado predominantemente en poliolefina que contiene como un comonomero un monómero que contiene un grupo éster, por ejemplo, copolímero de etileno-acetato de vinilo (en adelante EVA), copolímero de etileno-acrilato de etileno (en adelante EEA), copolímero de etileno-acrilato de metilo (en adelante EMA), copolímero de etileno-metacrilato de metilo y mezclas de cada uno de ellos.

10 El documento US 4.305.849 se refiere a una composición de poliolefina mucho menos vulnerable al deterioro que se presenta como huecos dendroides cuando se usa como un aislante eléctrico de cables de alta tensión que son operados bajo agua. En particular este documento muestra una composición de poliolefina para aislamiento eléctrico que comprende poliolefina o poliolefina reticulada y una pequeña cantidad de polietilenglicol de alto peso molecular. Polietilenglicol de alto peso molecular que caracteriza esta invención se seleccionó de una serie que varía de 1.000 a 20.000 en peso molecular.

15 El documento EP 0 814 485 se refiere a una composición de aislante eléctrico mejorada que mantiene altos valores de rigidez dieléctrica en el tiempo, con la minimización de la formación de arborescencia acuosa. Se puede obtener mejor resistencia arborescencia acuosa usando aditivos en los que la parte hidrófila está constituida por unidades polares, preferiblemente unidades de óxido de alqueno lineales y, más preferiblemente, óxido de etileno. En una realización preferida la porción compatible está hecha de unidades alifáticas, aromáticas o de baja polaridad; 20 preferiblemente un óxido de alqueno impedido, y más preferiblemente la parte compatible es óxido de propileno. Lo más preferiblemente el aditivo es un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno.

25 El documento WO 2010/072396 se refiere a un procedimiento para la preparación de composición polimérica mezclando una mezcla madre que comprende al menos un aditivo retardante de arborescencia acuoso y una poliolefina y el uso de dicha composición polimérica para la producción de un artículo, preferiblemente un cable. Dichas mezclas madre comprenden preferiblemente uno o más aditivo(s) retardantes de arborescencia acuosos seleccionados del grupo constituido, entre otros, por un polietilenglicol(es), un grupo amido que contiene éster(es) de ácido graso, un ácido(s) graso etoxilado y/o propoxilado.

30 A pesar de la cita de una variedad de materiales poliméricos adecuados para capas de aislamiento o semiconductoras, ninguno de los documentos de la técnica anterior dan con el problema de inhibir el crecimiento de arborescencia acuosa y con la mejora de la longevidad de un cable eléctrico que presenta una capa, especialmente la capa de aislamiento, basado en un compuesto de polipropileno que incluye un fluido dieléctrico.

La presencia de un fluido dieléctrico, incluso en caso de estar mezclado íntimamente en la matriz de polipropileno, podría constituir un punto de debilidad para la capa de aislamiento desde el punto de vista de la arborescencia acuosa, especialmente en cables diseñados para transporte de corriente a media o alta tensión.

35 **Sumario de la invención**

Con el propósito de mejorar la resistencia dieléctrica a largo plazo de un cable eléctrico de medio o alto voltaje con una capa aislante basada en un material termoplástico basado en polipropileno mezclado con un fluido dieléctrico, el solicitante llevó a cabo ensayos usando, para la capa aislante anterior, diversos materiales conocidos como retardantes de arborescencia acuosa para base de polímero XLPE o EPR. Los resultados demostraron ser 40 insatisfactorios desde el punto de vista del rendimiento eléctrico o desde el punto de vista de la fabricación, como se explicará en los ejemplos de la descripción.

Con el fin de solventar el anterior problema, el solicitante ha considerado la posibilidad de suplementar el aislamiento eléctrico con un aditivo que actúe como retardante de arborescencia acuosa sin influenciar las otras propiedades del material aislante y en particular sin afectar de forma negativa el delicado equilibrio de propiedades conseguido con 45 la combinación del polímero termoplástico con el fluido dieléctrico.

El solicitante ha encontrado que la adición de un tensioactivo no iónico seleccionado entre la clase de ácidos grasos etoxilados y derivados de amida de los mismos proporciona un cable con una capa de aislamiento basada en polipropileno mezclado con un fluido dieléctrico, con una estabilidad dieléctrica a largo plazo reseñable. La clase 50 seleccionada de tensioactivos no iónicos se puede componer con el compuesto fluido de polipropileno/dieléctrico y se extruye sin desventajas particulares con un resultado industrialmente satisfactorio.

Por tanto, la presente invención, se refiere a un cable que comprende al menos un conductor eléctrico y al menos una capa de aislamiento eléctrico que rodea dicho conductor eléctrico, en la que la al menos una capa de aislamiento eléctrico comprende:

(a) un material polimérico termoplástico seleccionado de:

- al menos un copolímero (i) de propileno con al menos un comonomero de olefina seleccionado de etileno y una α -olefina distinta de propileno, presentando dicho copolímero un punto de fusión mayor que o igual a 130° C y una entalpía de fusión de 20 J/g a 90 J/g;
- 5
- una mezcla de al menos un copolímero (i) con al menos un copolímero (ii) de etileno con al menos una α -olefina, presentando dicho copolímero (ii) una entalpía de fusión de 0 J/g a 70 J/g;
 - una mezcla de al menos un homopolímero de propileno con al menos un copolímero (i) o copolímero (ii);
- siendo al menos uno del copolímero (i) y copolímero (ii) un copolímero heterofásico;
- (b) al menos un fluido dieléctrico íntimamente mezclado con el material polimérico termoplástico;
- (c) al menos un retardante de arborescencia acuoso seleccionado de ácidos grasos etoxilados y derivados de amida de los mismos.
- 10
- A objeto de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, excepto que se indique de otra forma, todos los números que expresan cantidades, porcentajes y similares se entienden que están modificadas en todos los casos con el término "aproximadamente". Por tanto todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximo y mínimo descrito e incluyen cualquier intervalo intermedio, que pueden o no pueden ser enumerados de forma específica en esta invención.
- 15
- En la presente descripción y en las reivindicaciones subsiguientes, como "conductor" se entiende un elemento eléctricamente conductor normalmente hecho de un material metálico, más preferiblemente aluminio, cobre o aleaciones de los mismos, bien como una varilla o como un multi-alambre en hebras, o un elemento conductor como se recubrió anteriormente con una capa semiconductor.
- 20
- A objeto de la invención, el término "media tensión" significa por lo general una tensión entre 1 kV y 35 kV, mientras que "alto voltaje" significa voltajes mayores de 35 kV.
- Como "capa de aislamiento eléctrico" se entiende una capa de cobertura hecha de un material que presentan propiedades aislantes, a saber una rigidez dieléctrica (*dielectric breakdown strength*) de al menos 5 kV/mm, preferiblemente más de 10 kV/mm.
- 25
- Como "capa semiconductor" se entiende una capa de cubierta hecha de un material que presenta propiedades semiconductoras, tales como una matriz polimérica adicionada con, por ejemplo, negro de carbono tal como para obtener un valor de resistividad volumétrica, a temperatura ambiente, inferior a 500 Ω -m, preferiblemente inferior a 20 Ω -m. De forma típica la cantidad de negro de carbono puede variar entre 1 y 50% en peso, preferiblemente entre 3 y 30% en peso, respecto al peso del polímero.
- 30
- Con "copolímero heterofásico" se entiende un copolímero en el que se dispersan dominios elastoméricos, por ejemplo, de elastómero de etileno-propileno (EPR), en un homopolímero de propileno o matriz de copolímero.
- Preferiblemente, el material polimérico termoplástico (a) presenta un índice de flujo en estado fundido (MFI), medido a 230° C con una carga de 21,6 N de acuerdo con la norma ASTM D1238-00, de 0,05 dg/min a 10,0 dg/min, más preferiblemente de 0,4 dg/min a 5,0 dg/min.
- 35
- El comonomero de olefina en copolímero (i) puede ser etileno o una co-olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH-R}$, en la que R es un alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, seleccionado por ejemplo de: 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, o mezclas de los mismos. Son particularmente preferidos copolímeros de propileno/etileno.
- 40
- El comonomero de olefina en el copolímero (i) está presente preferiblemente en una cantidad igual a o inferior a 15% en moles, más preferiblemente igual a o inferior a 10% en moles.
- El comonomero de olefina en el copolímero (ii) puede ser una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, dicha olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno, o mezclas de los mismos. Son particularmente preferidos propilenos, 1-hexeno y 1-octeno.
- 45
- De acuerdo con una realización preferida el copolímero (i) o copolímero (ii) es un copolímero aleatorio. Con "copolímero aleatorio" se entiende un copolímero en el que los comonomeros se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica.
- De forma ventajosa en el copolímero (i) o copolímero (ii) o ambos, cuando son heterofásicos, está presente una fase elastomérica en una cantidad igual a o superior a 45% en peso respecto al peso total del copolímero.

Copolímeros (i) o (ii) heterofásicos particularmente preferidos son aquellos en los que la fase elastomérica consiste en un copolímero elastomérico de etileno y propileno que comprende de 15% en peso a 50% en peso de etileno y de 50% en peso a 85% en peso de propileno respecto al peso de la fase elastomérica.

Copolímeros (ii) preferidos son copolímeros de propileno heterofásicos, de forma particular:

5 (ii-a) copolímeros que presentan la siguiente composición monomérica: de 35% en moles-90% en moles de etileno; de 10% en moles-65% en moles de una α -olefina alifática, preferiblemente propileno; de 0% en moles-10% en moles de un polieno, preferiblemente un dieno, más preferiblemente, 1,4-hexadieno o 5-etileno-2-norborneno (cauchos de EPR y EPDM que pertenecen a esta clase);

10 (ii-b) copolímeros que presentan la siguiente composición monomérica: de 75% en moles-97% en moles, preferiblemente de 90% en moles-95% en moles, de etileno; de 3% en moles-25% en moles, preferiblemente de 5% en moles-10% en moles, de una α -olefina alifática; de 0% en moles-5% en moles, preferiblemente de 0% en moles-2% en moles, de un polieno, preferiblemente un dieno (por ejemplo, copolímeros de etileno/1-octeno).

15 Se pueden obtener copolímeros heterofásicos mediante copolimerización secuencial de: 1) propileno, que posiblemente contengan cantidades minoritarias de al menos un comonomero de olefina seleccionado de etileno y una α -olefina distinta de propileno; y luego de: 2) una mezcla de etileno con una α -olefina, en particular propileno, opcionalmente con porciones minoritarias de un polieno.

20 El término "polieno" significa por lo general un dieno, trieno o tetraeno conjugado o no conjugado. Cuando está presente un comonomero de dieno este comonomero contiene por lo general de 4 a 20 átomos de carbono y se selecciona preferiblemente de: diolefinas conjugadas o no conjugadas lineales tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, 1,6-octa-dieno, y similares; dienos monocíclicos o policíclicos tales como, por ejemplo, 1,4-ciclo-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, vinilnorborneno, o mezclas de los mismos. Cuando está presente un comonomero de trieno o tetraeno, este comonomero contiene por lo general de 9 a 30 átomos de carbono y se selecciona preferiblemente de 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-deca-trieno, 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 mezclas de los mismos. Preferiblemente el polieno es un dieno.

Preferiblemente el copolímero (i), copolímero (ii) o ambos presentan un punto de fusión de 140° C a 180° C.

30 Preferiblemente el copolímero (i) presenta una entalpía de fusión de 25 J/g a 80 J/g.

Preferiblemente el copolímero (ii) presenta una entalpía de fusión de 10 J/g a 30 J/g.

De forma ventajosa cuando el material termoplástico de la capa aislante comprende una mezcla de copolímero (i) y copolímero (ii) presentando esta última una entalpía de fusión inferior a la de la primera.

35 De forma 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 copolímero (ii) es de 1:9 a 8:2, preferiblemente de 2:8 a 7:3.

De forma 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 copolímero (ii), siendo la relación entre el homopolímero de propileno y copolímero (i) o copolímero (ii) o ambos es de 0,5:9,5 a 5:5, preferiblemente de 1:9 a 3:7.

40 Como para el fluido dieléctrico (b), es necesaria alta compatibilidad entre el fluido dieléctrico y el material de base polimérico para obtener una dispersión homogénea microscópicamente del fluido dieléctrico en el material base polimérico. El fluido dieléctrico adecuado para la formación de la capa que cubre el cable de la presente invención debería comprender compuestos no polares o solo una cantidad limitada de los mismos, con el fin de evitar un aumento significativo de la pérdida dieléctrica,

45 Preferiblemente 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 con un procedimiento de absorción de fluido en probetas de Dumbell como se describió, por ejemplo, en el documento WO 04/066317.

50 Usando el fluido dieléctrico en una cantidad como se definió anteriormente las propiedades termomecánicas de la capa aislante se mantienen y se evita la exudación del fluido dieléctrico del material polimérico termoplástico.

El al menos un fluido dieléctrico es por lo general compatible con el material polimérico termoplástico. "Compatible" significa que la composición química del fluido y del material polimérico termoplástico es tal que resulta en una

dispersión microscópicamente homogénea del fluido dieléctrico en el material polimérico hasta la mezcla del fluido en el polímero, similar a un plastificante.

Por lo general la relación en peso entre el al menos un fluido dieléctrico (b) y el material de polímero termoplástico (a) puede ser de 1:99 a 25:75, preferiblemente de 2:98 a 15:85.

5 Tiene que observarse también que el uso de un fluido dieléctrico con un punto de fusión relativamente bajo o punto de vertido bajo (por ejemplo, un punto de fusión o un punto de vertido no mayor de 80° C) permite una manipulación fácil del fluido dieléctrico que puede fundirse sin necesidad de etapas adicionales y de fabricación compleja (por ejemplo, un punto de fusión del fluido dieléctrico) y/o equipos para administración del líquido con el material polimérico.

10 De acuerdo con una realización preferida adicional, el fluido dieléctrico presenta un punto de fusión de -130° C a +80° C.

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

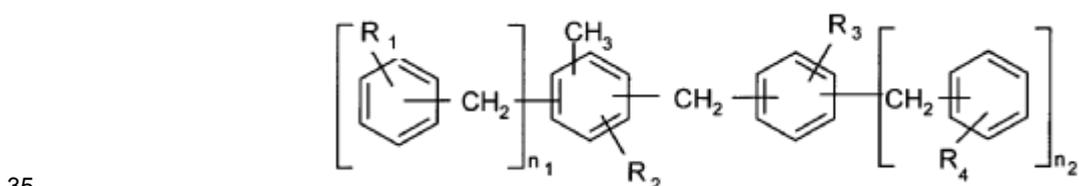
15 De acuerdo con una realización preferida adicional, el fluido dieléctrico presenta una viscosidad predeterminada con el fin de evitar la difusión rápida del líquido dentro de la capa aislante y por lo tanto su migración hacia afuera, así como también permitir que el fluido dieléctrico sea alimentado y mezclado fácilmente en el material polimérico termoplástico. Por lo general el fluido dieléctrico de la invención presenta una viscosidad, a 40° C, de 5 cSt a 500 cSt, preferiblemente de 10 cSt a 100 cSt (medido de acuerdo con la norma ASTM D445-03).

20 Por ejemplo, el fluido dieléctrico se selecciona del aceites minerales, por ejemplo, aceites nafténicos, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites poli aromáticos, dichos aceites minerales contienen de forma opcional al menos un heteroátomo seleccionado de oxígeno, nitrógeno o azufre; parafinas líquidas; aceites vegetales, por ejemplo, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de ricino; poliolefinas aromáticas oligoméricas; ceras parafínicas, por ejemplo, ceras de polietileno, ceras de polipropileno; aceites sintéticos, por ejemplo, aceites de silicona, alquilbencenos (por ejemplo, dodecibenceno, di(octilbencil)tolueno), ésteres alifáticos (por ejemplo, tetraésteres de pentaeritritol, ésteres de ácido sebácico, ésteres ftálicos), oligómeros olefínicos (por ejemplo, polibutenos o poliisobutenos opcionalmente hidrogenados); o mezclas de los mismos. Son particularmente preferidos aceites parafínicos y aceites nafténicos.

30 Aceites minerales como fluido dieléctrico pueden comprender compuesto/s polar/es. La cantidad de compuesto/s polar/es llega de forma ventajosa hasta 2,3% en peso. Tal cantidad baja de compuestos polares permite la obtención de bajas pérdidas dieléctricas.

La cantidad de compuestos polares del fluido dieléctrico se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D2007-02.

De forma alternativa el fluido dieléctrico puede comprender al menos un hidrocarburo de alquilarilo que presenta la fórmula estructural:

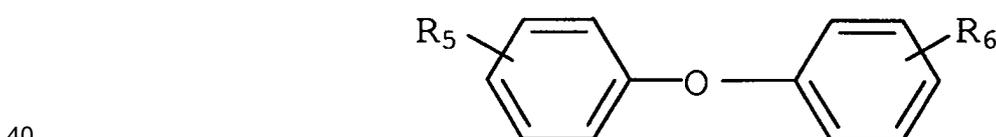


en la que:

R₁, R₂, R₃ y R₄, iguales o diferentes, son hidrógeno o metilo;

n₁ y n₂, iguales o diferentes, son cero, 1 ó 2, con la condición de que la suma n₁+n₂ sea inferior o igual a 3.

En otro ejemplo el fluido dieléctrico comprende al menos un difeniléter que presenta la siguiente fórmula estructural:

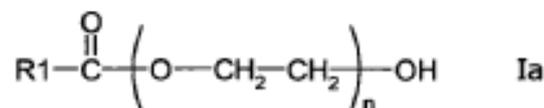


en la que R₅ y R₆ son iguales o diferentes y representan hidrógeno, un grupo fenilo no sustituido o sustituido con al menos un grupo alquilo, o un grupo alquilo no sustituido o sustituido con al menos un fenilo. Por grupo alquilo se entiende un radical hidrocarburo C₁-C₂₄, preferiblemente C₁-C₂₀, lineal o ramificado.

Se divulga fluidos dieléctricos adecuados para uso en la capa de cubierta para el cable de la invención, por ejemplo, en los documentos WO 02/027731, WO 02/003398 o WO 04/066317, todos a nombre del solicitante.

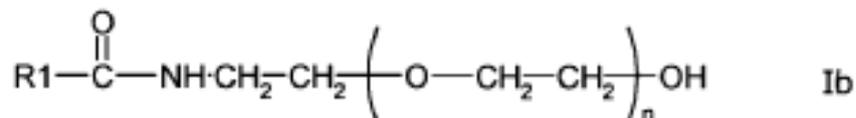
Los retardantes de arborescencia acuosa (c) de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar de ácidos grasos etoxilados y derivados de amidas de los mismos.

- 5 Ácidos grasos etoxilados útiles en la presente invención presentan, de forma particular, la fórmula general 1a:



en la que R1 es un residuo de ácido graso C₆-C₃₁, preferiblemente C₈-C₂₅, y n es un número entero de 4 a 25.

- 10 Ejemplos de ácidos grasos etoxilados útiles para la presente invención son: etoxilato de ácido esteárico, etoxilato de ácido láurico, etoxilato de ácido oleico, etoxilato de ácido mirístico, etoxilato de ácido graso de coco, etoxilato de ácido palmítico, etoxilato de ácido linoleico, etoxilato de ácido linoléico, etoxilato de ácido graso de sebo, etoxilato de ácido sebáico, etoxilato de ácido azelaico o mezclas de los mismos.



Derivados de amidas de ácidos grasos etoxilados útiles en la presente invención presentan, de forma particular, la fórmula general 1b:

- 15 en la que R1 es un residuo de ácido graso C₆-C₃₁, preferiblemente C₈-C₂₅, y n es un número entero de 4 a 25.

- 20 Derivados de amidas de ácidos grasos etoxilados útiles para la presente invención son: etoxilato de estearoiletanolamida, etoxilato de laurilamida, etoxilato de oleilamida, etoxilato de miristilamida, etoxilato de monoestanolamida de coco, etoxilato de elaidilamida, etoxilato de sebacoilamida, etoxilato de azelaoilamida o mezclas de los mismos.

Es bien conocido que los retardantes de arborescencia acuosos (c) de acuerdo con las fórmulas (Ia) y (Ib) son normalmente mezclas de productos que presentan diferentes residuos de ácido graso R1 y/o diferentes valores de n.

- 25 Preferiblemente dicho al menos un retardante de arborescencia acuoso está presente en la capa de aislamiento eléctrico en una cantidad de 0,05 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, respecto al peso total de la capa aislante.

Pueden añadirse otros componentes en cantidades minoritarias al material polimérico termoplástico de acuerdo con la presente invención, tal como antioxidantes, adyuvantes de procesamiento, retardantes de arborescencia acuosos, o mezclas de los mismos.

- 30 Antioxidantes convencionales adecuados para el fin son, por ejemplo, diestearil- o dilauril-tiopropionato y pentaeritritil-tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifen-il)-propionato], o mezclas de los mismos.

Los adyuvantes de procesamiento que se pueden añadir a la composición polimérica incluyen, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de cinc, ácido esteárico o mezclas de los mismos.

- 35 De acuerdo con una realización preferida el cable de acuerdo con la presente invención incluye también al menos una capa semiconductor. La capa semiconductor está preferiblemente formada por un material semiconductor que comprende los componentes (a) y (b) como se describió anteriormente, y de forma opcional al menos un retardante de arborescencia acuoso (c) de acuerdo con la invención, al menos una carga conductora (d), preferiblemente una carga de negro de carbón.

- 40 La al menos una carga conductora se dispersa por lo general dentro del material polimérico termoplástico en una cantidad tal que proporcione el material con propiedades semiconductoras, a saber obtener un valor de resistividad volumétrica, a temperatura ambiente, de menos de 500 Ω·m, preferiblemente menor de 20 Ω·m. De forma típica, la cantidad de negro de carbón puede variar entre 1 y 50% en peso, preferiblemente entre 3 y 30% en peso, respecto al peso del polímero.

- 45 El uso de la misma composición polimérica de base para ambas capas de aislamiento y las capas de semiconductor es particularmente ventajoso en la producción de cables para media y alta tensión, ya que asegura excelente adhesión entre capas adyacentes y de ahí un buen comportamiento eléctrico, en particular en la interfase entre la

capa de aislamiento y la capa semiconductor interna, donde el campo eléctrico y por tanto el riesgo de descargas parciales son mayores.

5 Las composiciones poliméricas para el cable de acuerdo con la presente invención se pueden producir mediante mezcla conjunta del material polimérico termoplástico, el fluido dieléctrico, el retardante de arborescencia acuoso y cualquier otro aditivo opcional, usando procedimientos conocidos en la técnica. Se puede llevar a cabo la mezcla, por ejemplo, mediante un mezclador interno del tipo con rotores tangenciales (Banbury) o con rotores de interpenetración; en un mezclador continuo de amasadora tipo Ko (Buss), de co- o contra-rotación de bloque tornillo; o en una extrusor de tornillo único.

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

15 Si bien la presente descripción está focalizada principalmente a cables para el transporte o distribución de energía a media o alta tensión, la composición polimérica de la invención se puede usar para el recubrimiento de dispositivos eléctricos en general y en particular cable de diferente tipo, por ejemplo, cables de baja tensión (es decir, cables que portan una tensión menor de 1 kV), cables de telecomunicaciones o cables de energía/telecomunicaciones combinadas, o accesorios usados en líneas eléctricas, tales como terminales, conexiones, conectores y similares.

Breve descripción del dibujo

Serán evidentes características adicionales a partir de la descripción detallada dada en adelante en referencia al dibujo acompañante, en el que:

20 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

25 En la figura 1 el cable (1) comprende un conductor (2), una capa interior con propiedades semiconductoras (3), una capa intermedia con propiedades aislantes (4), una capa exterior con propiedades semiconductoras (5), una capa pantalla de metal (6) y una cubierta (7).

El conductor (2) consiste por lo general en alambres de metal, preferiblemente de cobre o aluminio o aleaciones de los mismos, trenzados conjuntamente por procedimientos convencionales, o de una varilla de aluminio o de cobre sólida.

30 La capa de aislamiento (4) puede producirse por extrusión, en torno al conductor (2), de una composición de acuerdo con la presente invención.

Las capas semiconductoras (3) y (5) están hechas también por extrusión de materiales poliméricos basados normalmente en poliolefinas, preferiblemente una composición de acuerdo con la presente invención, hecha para ser semiconductor por adición de al menos una carga conductora, normalmente negro de carbono.

35 En torno a la capa semiconductor exterior (5) se posiciona normalmente una capa pantalla de metal (6), hecha de alambres o tiras eléctricamente conductores enrollados en torno al núcleo del cable o de una cinta eléctricamente conductora envuelta longitudinalmente y solapada (preferiblemente pegada) en la capa subyacente. El material eléctricamente conductor de dichos alambres, tiras o cinta es normalmente cobre o aluminio o aleaciones de los mismos.

40 La capa pantalla (6) puede estar cubierta con una envoltura (7), en general hecha de una poliolefina, normalmente polietileno.

El cable se puede proporcionar también con una estructura protectora (no mostrado en la figura 1) cuyo fin principal es proteger mecánicamente el cable frente a impactos o compresiones. Esta estructura protectora puede ser, por ejemplo, un refuerzo de metal o una capa de polímero expandido como se divulga en el documento WO 98/52197 a nombre del solicitante.

45 El cable de acuerdo con la presente invención se puede fabricar de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante extrusión de las diversas capas en torno al conductor central. Se lleva a cabo de forma ventajosa la extrusión de dos o más capas en un único paso, por ejemplo, con el procedimiento tándem en el que se disponen extrusores individuales en serie, o mediante co-extrusión con un cabezal de extrusión múltiple. La capa pantalla se aplica luego en torno al núcleo del cable así producido. Finalmente la envoltura de acuerdo con la presente
50 invención se aplica normalmente con una etapa de extrusión adicional.

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

La figura 1 muestra solo una realización de un cable de acuerdo con la invención. Se pueden realizar modificaciones adecuadas a esta realización de acuerdo con las necesidades técnicas específicas y requerimientos de aplicación sin apartarse del alcance de la invención.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención.

5 **Ejemplos 1-4**

Se prepararon las siguientes composiciones con las cantidades descritas en la tabla 1 (expresadas como % en peso respecto al peso total de la composición).

10 En todos los ejemplos el material de polipropileno se alimentó directamente a la tolva del extrusor. Subsiguientemente, el fluido dieléctrico, previamente mezclado con los antioxidantes y el retardante de arborescencia acuoso (en su caso), se inyectó a alta presión en el extrusor. Se usó un extrusor que presenta un diámetro de 80 mm y una relación L/D de 25. Se realizó la inyección durante la extrusión a aproximadamente 20 D desde el comienzo del tornillo del extrusor por medio de tres puntos de inyección en la misma sección transversal a 120° uno de otro. Se inyectó el fluido dieléctrico a una temperatura de 70° C y a una presión de 25000 kPa (250 bar).

TABLA 1

EJEMPLO	1*	2	3	4
Adflex™ Q200F	89,7	89,2	89,2	89,45
Nyflex™ 800	10	10	10	10
Neopal™ CO 5	-	0,5	--	--
SinereX™ AS	-	-	0,5	0,25
Antioxidante	0,3	0,3	0,3	0,3

(*) comparativo

Adflex™ Q200F: copolímero de heterofase propileno que presenta punto de fusión de 165° C, entalpía de fusión de 30 J/g, y módulo flexural 150 MPa (Lyondell Basell);

Nyflex™ 800: ácido nafténico, N° CAS 64742-53-6 (Nynas AB)

Neopal™ CO 5: ácidos grasos de aceite de coco, monoetanolamidas etoxiladas, CAS 68425-44-5; residuo de óxido etileno EO: 5 (Industria Química Panzeri);

SinereX™ AS: ácido esteárico etoxilado, CAS 9004-99-3, residuo de óxido etileno EO: 5-20 (Industria Química Olimpia Tensioattivi)

Antioxidante: 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol.

15 La rigidez dieléctrica (DS) de las composiciones de polímero obtenidas se evaluó en piezas de ensayo de material de aislamiento que presenta la geometría propuesta por el EFI (Norwegian Electric Power Research Institute) en la publicación "The EFI Test method for Accelerated Growth of Water Trees" (IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Toronto, Canadá, 3-6 de Junio 1990). En este procedimiento el cable es simulado con piezas de ensayo en forma de vaso de material de aislamiento que presenta su base recubierta en ambos lados con un recubrimiento de material semiconductor. Las piezas de ensayo con forma de vidrio se formaron mediante discos de moldeo de material de aislamiento a 160-170° C a partir de una placa de 10 mm de espesor obtenida por compresión de cada chapa de ejemplos a aproximadamente 190° C.

20 Las superficies internas y externas de la base que presentaba un espesor de aproximadamente 0,40 a 0,45 mm, se recubrieron con un recubrimiento semiconductor. La medida de DS se realizó mediante aplicación de estos especímenes, sumergido en solución salina a 40° C, una corriente alterna a 50 Hz partiendo con un voltaje de 0 kV y aumentado en etapas de 2 kV/s hasta que tuvo lugar perforación de la pieza del ensayo. El esfuerzo eléctrico era una medida de un gradiente de campo eléctrico de 12 kV/mm. Cada medida se repitió en 15 piezas de ensayo. Los valores dados en la tabla 2 son la media aritmética de los valores medidos individuales. Se llevaron a cabo cuatro series de experimentos. La selección anterior de las probetas es necesaria para excluir aquellos que son defectuosos debido al procedimiento de moldeo.

25 Los valores de rigidez dieléctrica (DS) de las muestras ensayadas se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

EJEMPLO	DS kV/mm 0 días	DS kV/mm 12 días	DS kV/mm 30 días	DS kV/mm 60 días
1*	95	76	-	58
2	96	99	103	98
3	97	89	106	84
4	92	104	101	113
(*) comparativo				

5 Incluso tras 60 días a 40° C en solución salina, las muestras que contienen los retardantes de arborescencia acuosos de acuerdo con la invención mantuvieron una rigidez dieléctrica sustancialmente invariable, mientras que la muestra comparativa (que no contiene retardante de arborescencia acuoso alguno) mostraba una reducción significativa en la rigidez dieléctrica justo tras 12 días en las mismas condiciones experimentales.

Ejemplos 5-7

10 Siguiendo el mismo procedimiento de preparación de los ejemplos 1 a 4, se prepararon las siguientes composiciones comparativas con las cantidades reportadas en la tabla 3 (expresadas como % en peso respecto al peso total de la composición).

TABLA 3

EJEMPLO	5	6	7
Adflex™ Q200F	94,0	84,0	84,0
Jarycel™ Exp3	5,7	5,7	5,7
Lotry™ 17 BA 04	--	10	--
Lotry™ 30 BA 02	--	--	10
Antioxidante	0,3	0,3	0,3

Adflex™ Q200F: copolímero de heterofase propileno que presenta punto de fusión de 165° C, entalpía de fusión de 30 J/g, y módulo flexural 150 MPa (Lyondell Basell);

Jarycel™ Exp3: dibenciltolueno (DBT) (Elf Atochem)

Lotry™ 17 BG 04: copolímero de acrilato de etilenbutilo (Arkema);

Lotry™ 30 BA03: copolímero de acrilato de etilenbutilo (Arkema);

Antioxidante: antioxidante primario (fenólico)

15 Se evaluó la rigidez dieléctrica (DS) de los cables muestra (5 m de longitud) que presentan una capa de aislamiento basada en la composición de los ejemplos 1 a 5 en estado de corriente alterna. Se realizaron las medidas de DS mediante aplicación a los cables muestra. En agua a 80° C tuvo lugar una corriente alterna a 50 Hz partiendo de un voltaje de 50 kV y aumenta en etapas de 10 kV cada 10 minutos hasta perforación de la pieza de ensayo. Los resultados se dan en la tabla 4.

TABLA 4

EJEMPLO	DS kV/mm 0 días	DS kV/mm 30 días	DS kV/mm 60 días
5	78	37	25
6	75	36	39
7	67	40	34

Cables muestra a los que se añadió al material base de polipropileno de aislamiento de la invención copolímero retardante de arborescencia acuoso que contiene como un comonomero un monómero que contiene un grupo éster, de acuerdo con la técnica anterior, mostraban un comportamiento dieléctrico sustancialmente similar al de una cable muestra al que no se añadió un retardante de arborescencia acuoso.

- 5 La adición de éster que contiene polímeros conocidos como retardante de arborescencia acuoso no proporcionó resultados significativos en la capa de aislamiento basada en la mezcla de polipropileno/fluido dieléctrico de acuerdo con la invención.

- 10 Otros compuestos conocidos como retardantes de arborescencia acuosos, tales como PEG 20,000 (divulgado, por ejemplo, en el documento US 4.305.849) y copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno (divulgado, por ejemplo, en el documento EP 0 814 485) dio lugar a problemas de fabricación cuando se compuso con el material de aislamiento de polipropileno/fluido dieléctrico de la invención. En particular la estabilidad de los retardantes de arborescencia acuosos citados anteriormente fue evaluada y, sobre todo, los extruidos que contienen estos aditivos resultaron ser térmicamente degradables e insatisfactorios desde un punto de vista industrial.

REIVINDICACIONES

1. Cable que comprende al menos un conductor eléctrico y al menos una capa de aislamiento eléctrico que rodea dicho conductor eléctrico, en la que la al menos una capa de aislamiento eléctrico comprende:

5 (a) un material polimérico termoplástico seleccionado de:

- al menos un copolímero (i) de propileno con al menos un comonomero de olefina seleccionado de etileno y una α -olefina distinta de propileno, presentando dicho copolímero un punto de fusión mayor que, o igual a, 130° C y una entalpía de fusión de 20 J/g a 90 J/g;

10 - una mezcla de al menos un copolímero (i) con al menos un copolímero (ii) de etileno con al menos una α -olefina, presentando dicho copolímero (ii) una entalpía de fusión de 0 J/g a 70 J/g;

- una mezcla de al menos un homopolímero de propileno con al menos un copolímero (i) o copolímero (ii);

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

(b) al menos un fluido dieléctrico íntimamente mezclado con el material polimérico termoplástico;

15 (c) al menos un retardante de arborescencia acuoso seleccionado de ácidos grasos etoxilados y derivados de amida de los mismos.

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

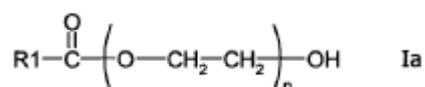
3. Cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el copolímero (i) o copolímero (ii) o ambos, cuando sean heterofásicos, está presente una fase elastomérica en una cantidad igual o mayor de 45% en peso respecto al peso total del copolímero.

20 4. Cable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero (i) presenta una entalpía de fusión de 25 J/g a 80 J/g.

5. Cable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero (ii) presenta una entalpía de fusión de 10 J/g a 30 J/g.

25 6. Cable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación en peso entre el al menos un fluido dieléctrico (b) y el material polimérico termoplástico (a) puede ser de 1:99 a 25:75.

7. Cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el retardante de arborescencia acuosa (c) es un ácido graso etoxilado de fórmula la:

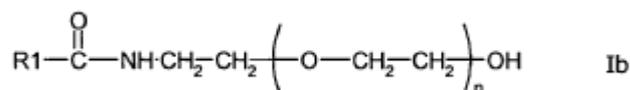


en la que R1 es un residuo de ácido graso C_6 - C_{31} , y n es un número entero de 4 a 25.

30 8. Cable de acuerdo con la reivindicación 7, en el que R1 es un residuo de ácido graso C_8 - C_{25} .

9. Cable de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el ácido graso etoxilado es seleccionado de: etoxilato de ácido esteárico, etoxilato de ácido láurico, etoxilato de ácido oleico, etoxilato de ácido mirístico, etoxilato de ácido graso de coco, etoxilato de ácido palmítico, etoxilato de ácido linoleico, etoxilato de ácido linolénico, etoxilato de ácido graso de sebo, etoxilato de ácido sebáico, etoxilato de ácido azelaico o mezclas de los mismos.

35 10. Cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el retardante de arborescencia acuosa (c) es un derivado de amida de ácido graso etoxilato de fórmula 1b:



en la que R1 es un residuo de ácido graso C_6 - C_{31} , y n es un número entero de 4 a 25.

11. Cable de acuerdo con la reivindicación 10, en la que R1 es un residuo de ácido graso C_8 - C_{25} .

40 12. Cable de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el derivado de amida es seleccionado de: etoxilato de estearoiletanolamida, etoxilato de laurilamida, etoxilato de oleilamida, etoxilato de miristilamida, etoxilato de

monoestanolamida de coco, etoxilato de elaidilamida, etoxilato de sebacoilamida, etoxilato de azelaoilamida o mezclas de los mismos.

13. Cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho al menos un retardante de arborescencia acuoso (c) está presente en una cantidad de 0,05 a 2% en peso respecto al peso total de la capa aislante.

5 14. Cable de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho al menos un retardante de arborescencia acuoso (c) está presente en una cantidad de 0,1 a 1% en peso respecto al peso total de la capa aislante.

15. Cable de acuerdo con la reivindicación 1 que presenta al menos una capa semiconductor que comprende al menos un retardante de arborescencia acuoso (c).

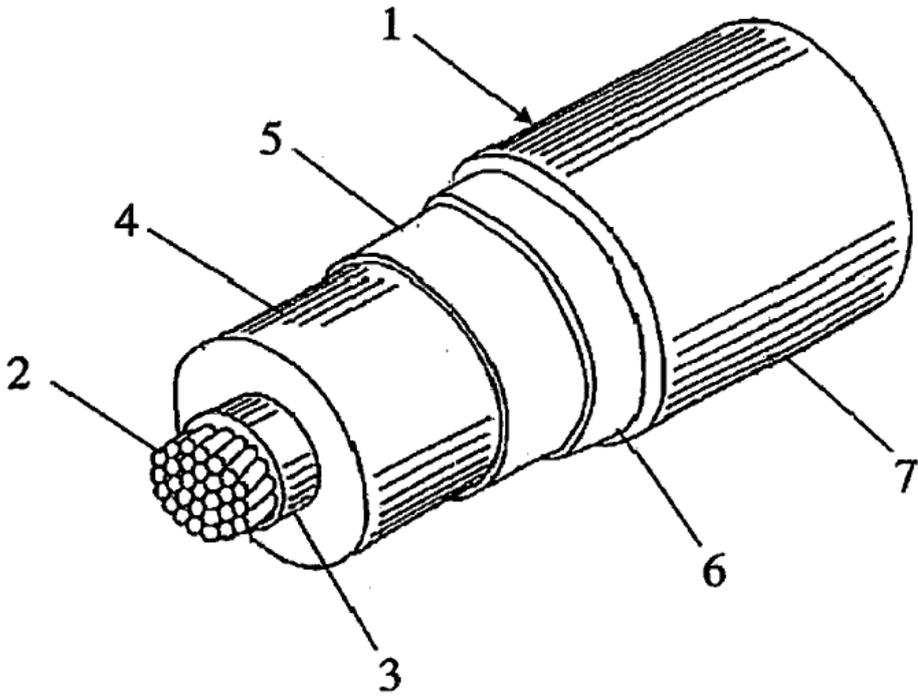


FIG. 1