

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 238**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

**H01B 3/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2011 PCT/IB2011/053478**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2013 WO13017916**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2011 E 11757943 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2739679**

54 Título: **Cable de energía que tiene una capa termoplástica eléctricamente aislante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.10.2017**

73 Titular/es:  
**PRYSMIAN S.P.A. (100.0%)**  
**Via Chiese, 6**  
**20126 Milano, IT**

72 Inventor/es:  
**PEREGO, GABRIELE**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 636 238 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

**Antecedentes 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 transportar o distribuir energía eléctrica, especialmente energía eléctrica de media tensión o de 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 está formado normalmente 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 media tensión o de alta tensión incluyen en general al menos un núcleo de cable rodeado por al menos una capa de apantallamiento, normalmente fabricada en metal o en metal y un material polimérico. La capa de apantallamiento puede estar fabricada en forma de hilos (trenzas), de una cinta tejida helicoidalmente en torno al núcleo del cable o de una lámina que rodea longitudinalmente el núcleo del cable. Las capas poliméricas que rodean el al menos un conductor están fabricadas normalmente a partir de un polímero reticulado en base a una poliolefina, en particular polietileno reticulado (XLPE), o copolímeros elastoméricos de etileno/propileno (EPR) o de etileno/propileno/dieno (EPDM), también reticulados, tal como se desvela, por ejemplo, en el documento WO 98/52197. La etapa de reticulación, llevada a cabo después de la extrusión del material polimérico sobre el conductor, confiere al material propiedades mecánicas y eléctricas satisfactorias incluso a altas temperaturas tanto durante un uso continuo como con sobrecarga de corriente.

15 Para abordar los requerimientos de los materiales que no deben ser perjudiciales para el entorno tanto durante su 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 a partir de materiales termoplásticos, es decir, materiales poliméricos que no están reticulados y que, por tanto, se pueden reciclar al final de la vida útil del cable.

20 En este sentido, cables eléctricos que comprenden al menos una capa de recubrimiento, por ejemplo la capa de aislamiento, en base a una matriz de polipropileno mezclada íntimamente con un fluido eléctrico se conocen y se desvelan 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 de modo que confiere al cable la flexibilidad adecuada, pero que no perjudica las propiedades mecánicas y la resistencia a la termopresión a las temperaturas de operación y de sobrecarga del cable. El rendimiento del recubrimiento del cable, en particular de la capa aislante del cable, también se ve afectada por la presencia del fluido dieléctrico mezclado íntimamente con dicha matriz de polipropileno. El fluido dieléctrico no debe influir en las propiedades mecánicas y a la resistencia a la termopresión mencionadas y debe ser tal que se mezcle de forma íntima y homogénea con la matriz polimérica.

25 Si bien los cables eléctricos anteriores que comprenden al menos una capa de aislamiento eléctrico en base a una matriz de polipropileno mezclada íntimamente con un fluido dieléctrico están dotados normalmente de excelentes propiedades eléctricas, resulta de interés una mejora en términos de la resistencia a la ruptura dieléctrica (DS), particularmente para aplicaciones de transmisión de energía de alta tensión (HV).

30 El documento US 4 551 499 se refiere a dieléctricos poliméricos que tienen una resistencia a la ruptura mejorada, particularmente para aplicaciones de HV. Se puede conseguir una mejora de la resistencia a la ruptura del polietileno o el polipropileno incorporando en los mismos de aproximadamente un 0,01 a un 5 % en peso de un agente de nucleación que comprende una cera esencialmente no polar, tal como la cera de ceresina. De modo alternativo, se pueden añadir materiales inorgánicos inertes finamente divididos, tales como talco, sílice pirógena o sílice de diatomeas como agentes de nucleación para mejorar la resistencia a la ruptura. No se proporcionan datos con respecto al polipropileno.

35 En el artículo de Martin, C. P. y col., publicado en el Informe anual de 2003 de la Conferencia sobre fenómenos dieléctricos y aislamiento eléctrico, pág. 309-312, se informa de un estudio sobre el comportamiento de ruptura dieléctrica a corto plazo de un número de sistemas poliméricos modelo. Más específicamente, se proporciona una investigación sobre el efecto de un aditivo de nucleación sobre la morfología y el comportamiento de ruptura para un copolímero de propileno/etileno. Particularmente, se compararon dos sistemas del copolímero de propileno/etileno, que contenían aproximadamente un 3 % de etileno, concretamente los de calidad comercial Novolen® 3240NC y Novolen® 3200MC, basados ambos en el mismo polímero pero estando modificado este último por la adición de 2000 ppm de un agente de clarificación en base a sorbitol. De acuerdo con los resultados experimentales notificados por los autores, se encontró que lotes enfriados de Novolen®, clarificados y sin clarificar, poseían idénticas resistencias a la ruptura medias de  $163 \pm 6$  kV/mm, mientras que muestras cristalizadas, clarificadas y sin clarificar, poseían valores de  $143 \pm 8$  kV/mm y  $162 \pm 11$  kV/mm respectivamente. De los datos anteriores, parece que la adición de un agente de nucleación a un copolímero de propileno/etileno no ejerce una influencia significativa sobre

la resistencia a la ruptura del material. El documento US2004/0038030 A1 desvela un cable en base a un termoplástico que comprende un homopolímero o un copolímero de propileno que tiene propiedades definidas de punto de fusión y de entalpía de fusión en una mezcla con un fluido dieléctrico.

### **Sumario de la invención**

5 El solicitante se ha enfrentado al problema de mejorar el rendimiento eléctrico, especialmente en términos de la resistencia a la ruptura dieléctrica, de cables de energía que tienen, como capa eléctricamente aislante, un recubrimiento termoplástico en base a un polímero o un copolímero de propileno mezclado íntimamente con un fluido dieléctrico. El problema anterior es particularmente evidente para cables de transmisión de energía de alta tensión (HV), los cuales se caracterizan por un elevado espesor de la capa aislante, normalmente de 8 mm o superior. De hecho, el solicitante ha observado que, en este tipo de capas aislantes, la formación de defectos morfológicos (tales como microhuecos y microfaturas) es más probable que ocurra, lo que provoca una reducción de la resistencia dieléctrica. El solicitante cree que los fenómenos anteriores son debidos principalmente a la velocidad de enfriamiento de la capa aislante después de la extrusión, que es notablemente reducida debido al elevado espesor de la capa. Un enfriamiento lento puede provocar la formación de micelas de dimensiones mayores en el material termoplástico, las cuales es probable que causen defectos morfológicos.

10 Para resolver el problema anterior, el solicitante ha considerado la posibilidad de complementar la capa eléctricamente aislante con un aditivo que actúe como agente de nucleación para la fase de polipropileno de modo que se reduzca el tamaño promedio de las micelas, sin influir en las demás propiedades del material aislante y, en particular, sin influir negativamente en el delicado equilibrio de propiedades conseguido por la combinación del polímero termoplástico con el fluido dieléctrico.

El solicitante ha comprobado que la adición de un agente de nucleación, en particular un agente de nucleación tal como se define más adelante en el presente documento, a una capa eléctricamente aislante en base a un material polimérico termoplástico mezclado íntimamente con un fluido dieléctrico puede reducir notablemente el riesgo de formación de tales defectos morfológicos.

25 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 el que la al menos una capa eléctricamente aislante comprende:

(a) un material polimérico termoplástico seleccionado entre:

- 30 - al menos un copolímero (i) de propileno con al menos un comonomero de olefina seleccionado entre etileno y una  $\alpha$ -olefina distinta al propileno, teniendo dicho copolímero un punto de fusión superior o igual a 130 °C y una entalpía de fusión de 20 J/g a 90 J/g;
- una mezcla de al menos un copolímero (i) con al menos un copolímero (ii) de etileno con al menos una  $\alpha$ -olefina, teniendo dicho copolímero (ii) una entalpía de fusión de 0 J/g a 120 J/g;
- una mezcla de al menos un homopolímero de propileno con al menos un copolímero (i) o un copolímero (ii);

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

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

(c) al menos un agente de nucleación, seleccionándose el agente de nucleación (c) entre los acetales de sorbitol aromáticos de fórmula (III) tal como se definen en el presente documento.

40 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 ellos, que puede o no estar mencionado específicamente en el presente documento.

45 En la presente descripción y en las reivindicaciones siguientes, "conductor" significa un elemento eléctricamente conductor normalmente fabricado a partir de un material metálico, más preferentemente aluminio, cobre o aleaciones de los mismos, bien en forma de cilindro o bien en forma de multi-hilo trenzado, o un elemento conductor tal 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 de entre 1 kV y 35 kV, mientras que "alta tensión" significa tensiones superiores a 35 kV.

50 "Capa eléctricamente aislante" significa una capa de cobertura fabricada en 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 en un material que tiene propiedades semiconductoras, tal como una matriz polimérica a la que se ha añadido, por ejemplo, negro de carbón de modo que se obtenga un valor de resistividad volumétrica, a temperatura ambiente, inferior a 500  $\Omega \cdot m$ , preferentemente inferior

a 20  $\Omega$ ·m. Normalmente, la cantidad de negro de carbón puede variar entre un 1 y un 50 % en peso, preferentemente entre un 3 y un 30 % en peso, con respecto al peso del polímero.

5 Preferentemente, el al menos un agente de nucleación se selecciona entre agentes de nucleación orgánicos. Los agentes de nucleación inorgánicos podrían perjudicar el rendimiento dieléctrico de una capa aislante para un cable de alta tensión.

Más preferentemente, el al menos un agente de nucleación se selecciona entre derivados de sorbitol.

"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.

10 La al menos una capa eléctricamente aislante puede tener un espesor de al menos 8 mm, por ejemplo de al menos 12 mm. El espesor de la capa aislante depende de la tensión que se quiere transportar por el cable y de la estructura global del cable (configuración y composiciones conductoras, tipo de material empleado para las capas aislantes, etc.). Por ejemplo, un cable aislado de polietileno previsto para transportar 400 kV y que tiene un único conductor fabricado de hilos de cobre trenzados puede tener una capa aislante de 27 mm de espesor.

15 Preferentemente, el material polimérico termoplástico (a) tiene un índice de fluidez (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 preferentemente de 0,4 dg/min a 5,0 dg/min.

20 El comonomero de olefina en el copolímero (i) puede ser etileno o una  $\alpha$ -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, entre: 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, o mezclas de los mismos. Son particularmente preferentes 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.

25 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. Preferentemente, dicha olefina se selecciona entre propileno, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno, o mezclas de los mismos. Son particularmente preferentes el 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

De acuerdo con una realización preferente, al menos un copolímero (ii) es un copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Preferentemente, el comonomero de olefina en el LLDPE está presente en una cantidad del 2 al 12 % en peso.

30 De acuerdo con una realización preferente, el copolímero (i) o el copolímero (ii) o ambos son copolímeros aleatorios. "Copolímero aleatorio" significa un copolímero en el que los comonomeros están distribuidos de forma aleatoria a lo largo de la cadena polimérica.

35 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 particularmente preferentes son aquellos en los que la fase elastomérica consiste en un copolímero elastomérico de etileno y propileno que comprende de un 15 % en peso a un 50 % en peso de etileno y de un 50 % en peso a un 85 % en peso de propileno con respecto al peso de la fase elastomérica.

Copolímeros (ii) heterofásicos preferentes son copolímeros de propileno, en particular:

40 (ii-a) copolímeros que tienen la siguiente composición de monómeros: 35 % molar-90 % molar de etileno; 10 % molar-65 % molar de una  $\alpha$ -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);

45 (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  $\alpha$ -olefina alifática; 0 % molar-5 % molar, preferentemente 0 % molar-2 % molar, de un polieno, preferentemente un dieno (por ejemplo copolímeros de etileno/1-octeno).

50 Los copolímeros heterofásicos se pueden obtener mediante copolimerización secuencial de: 1) propileno, que contiene posiblemente pequeñas cantidades de al menos un comonomero de olefina seleccionado entre etileno y una  $\alpha$ -olefina distinta al propileno; y a continuación de: 2) una mezcla de etileno con una  $\alpha$ -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 de 4 a 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 mezclas de los mismos. 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 mezclas de los mismos. Preferentemente, el polieno es un dieno.
- 5
- 10 Preferentemente, el copolímero (i) o el copolímero (ii) o ambos tienen un punto de fusión de 140 °C a 180 °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 90 J/g cuando es heterofásico, y de 50 J/g a 100 J/g, cuando es homofásico (esencialmente sin fase heterofásica).
- 15 De manera ventajosa, cuando el material termoplástico de la capa aislante comprende una mezcla de copolímero (i) y copolímero (ii), la proporción entre el copolímero (i) y el copolímero (ii) es de 1:9 a 8:2, preferentemente de 2:8 a 7:3.
- 20 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 proporción entre el homopolímero de propileno y el copolímero (i) o el copolímero (ii) o ambos es de 0,5:9,5 a 5:5, preferentemente de 1:9 a 3:7.
- Preferentemente, el material termoplástico de la capa aislante comprende una mezcla de un homopolímero de propileno con un copolímero (i) y dos copolímeros (ii); en este caso, uno de los copolímeros (ii) es un copolímero heterofásico, mientras que el otro es homofásico.
- 25 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 no debe comprender compuestos polares o únicamente una cantidad limitada de los mismos, para evitar un incremento significativo de pérdidas dieléctricas.
- 30 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 de fluido sobre muestras Dumbell tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 04/066317.
- 35 Al usar el fluido dieléctrico en una cantidad tal 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.
- 40 El al menos un fluido dieléctrico es generalmente 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.
- 45 También se ha observado que el uso de un fluido dieléctrico con un punto de fusión relativamente bajo o un punto de fluidez bajo (por ejemplo, un punto de fusión o un punto de fluidez 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.
- De acuerdo con una realización preferente adicional, el fluido dieléctrico tiene un punto de fusión o un punto de fluidez de entre -130 °C y +80 °C.
- 50 El punto de fusión se puede determinar mediante técnicas conocidas tales como, por ejemplo, mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Fluidos dieléctricos adecuados para su uso en el cable de la invención se describen, por ejemplo, en los documentos WO 02/03398, WO 02/27731, WO 04/066318, WO 07/048422 y WO 08/058572, todos ellos a nombre del solicitante.

De acuerdo con una realización preferente 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 alimente 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  $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ , preferentemente de entre  $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  (medida de acuerdo con la norma ASTM D445-03).

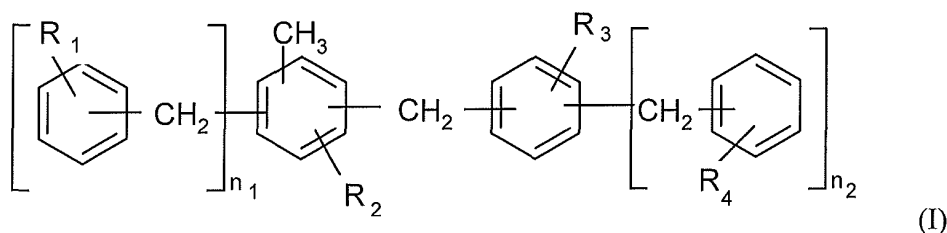
Preferentemente, el fluido dieléctrico de acuerdo con la invención tiene una relación del número de átomos de carbono aromáticos con respecto al número total de átomos de carbono (denominada  $C_{ar}/C_{tot}$  en lo sucesivo en el presente documento) igual o superior a 0,3. Preferentemente, la relación  $C_{ar}/C_{tot}$  es inferior a 1. Por ejemplo, la relación  $C_{ar}/C_{tot}$  es de 0,4 a 0,9. El número de átomos de carbono aromáticos se concibe como el número de átomos de carbono que forman parte de un anillo aromático.

La relación del número de átomos de carbono aromáticos con respecto al número total de átomos de carbono de los fluidos dieléctricos de acuerdo con la invención es un signo de aromaticidad.

La relación del 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.

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  $C_1$ - $C_{20}$ , y mezclas de los mismos. Cuando haya presentes dos o más restos cíclicos, dichos restos pueden estar unidos por un grupo alqueno  $C_1$ - $C_5$ .

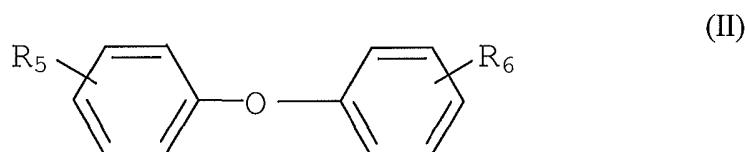
Por ejemplo, el fluido dieléctrico comprende al menos un hidrocarburo de alquilarilo que tiene la fórmula estructural (I):



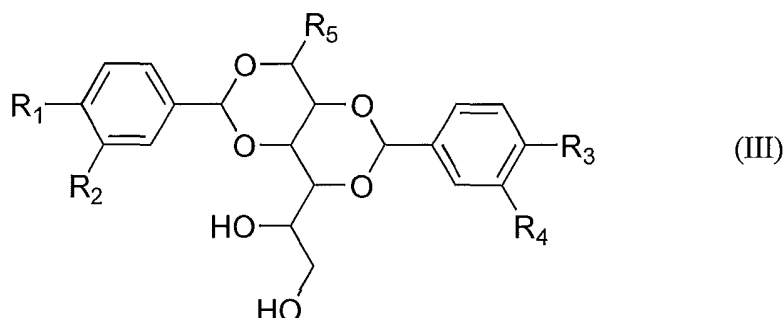
en la que:

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , iguales o diferentes, son hidrógeno o metilo;  
 $n_1$  y  $n_2$ , iguales o diferentes, son cero, 1 o 2, con la condición de que la suma  $n_1 + n_2$  sea inferior o igual a 3.

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



en la que  $R_5$  y  $R_6$  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  $C_1$ - $C_{24}$ , lineal o ramificado, preferentemente  $C_1$ - $C_{20}$ , con la condición de que la relación del número de átomos de carbono aromáticos con respecto al número total de átomos de carbono sea superior o igual a 0,3. Los agentes de nucleación (c) de acuerdo con la presente invención se seleccionan entre los acetales de sorbitol aromáticos de fórmula (III):



en la que:

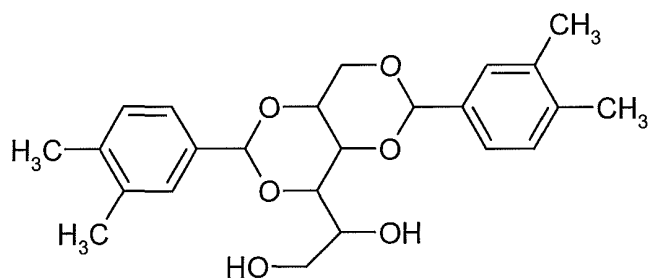
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, y R<sub>5</sub>, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> forman conjuntamente un anillo carbocíclico que contiene hasta 6 átomos de carbono.

- 5 Más preferentemente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, y R<sub>5</sub>, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan entre: hidrógeno, metilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, alilo, con la condición de que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> sea diferente a hidrógeno.

Incluso más preferentemente, el al menos un agente de nucleación se selecciona entre los compuestos de fórmula (III) en los que:

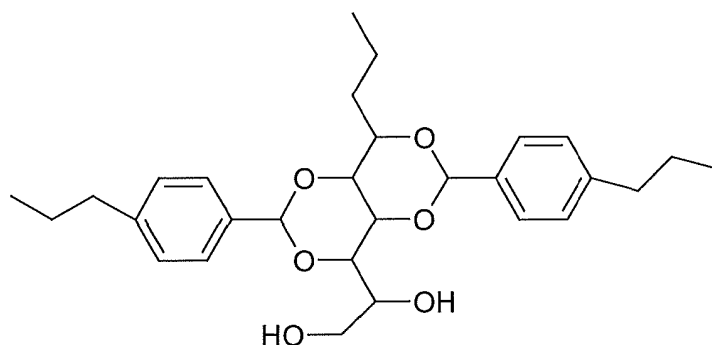
- 10 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = metilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = metilo, R<sub>5</sub> = hidrógeno;  
 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = metilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = hidrógeno;  
 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = etilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = hidrógeno;  
 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = iso-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = hidrógeno;  
 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = iso-butilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = hidrógeno;  
 15 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> = grupo ciclohexilo condensado, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> = grupo ciclohexilo condensado, R<sub>5</sub> = hidrógeno;  
 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = n-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = alilo;  
 R<sub>1</sub> = n-propiloxi, R<sub>3</sub> = n-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = alilo;  
 R<sub>1</sub> es n-propiloxi, R<sub>3</sub> = n-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = n-propilo;  
 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = n-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = n-propilo.

- 20 Particularmente preferentes son los acetales de sorbitol aromáticos de fórmula:



1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenzilideno)sorbitol (producto comercial Millad® 3988 de Milliken & Co.);

o de fórmula:



- 25 bis(4-propilbenzilideno)propilsorbitol (producto comercial Millad® NX8000 de Milliken & Co.);

Detalles adicionales sobre los acetales de sorbitol aromáticos para usar preferentemente como agentes de nucleación de acuerdo con la presente invención se pueden encontrar, por ejemplo, en los documentos US 5 049 605 y US 7 662 978, y WO 2005/111134.

- 30 Preferentemente, dicho al menos un agente de nucleación está presente en la capa eléctricamente aislante en una cantidad de un 0,05 a un 10 % en peso, más preferentemente de un 0,1 a un 5 % en peso, con respecto al peso total de la capa aislante.

Se pueden añadir otros componentes en pequeñas cantidades al material de polímero termoplástico de acuerdo con la presente invención, que incluyen antioxidantes, adyuvantes de procesamiento, o mezclas de los mismos.

Antioxidantes convencionales adecuados para este fin son, por ejemplo, tiopropionato de diestearilo o dilaurilo y

tetraquis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritrito, o mezclas de los mismos.

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

5 De acuerdo con una realización preferente, el cable de acuerdo con la presente invención incluye también al menos una capa semiconductor. La capa semiconductor está formada preferentemente por un material semiconductor que comprende los componentes (a) y (b) tal como se ha descrito anteriormente, y al menos una carga conductora (d), preferentemente una carga de negro de carbón.

10 La al menos una carga conductora está dispersa generalmente dentro del material polimérico termoplástico en una cantidad tal que confiera al material 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 variar entre un 1 y un 50 % en peso, preferentemente entre un 3 y un 30 % en peso, con respecto al peso del polímero.

15 El uso de la misma composición de polímero base, tanto para la capa aislante como para las capas semiconductoras es particularmente ventajoso en la producción de cables para media o alta tensión, ya que esto 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 tanto, el riesgo de descargas parciales, son más altos.

20 Las composiciones poliméricas para el cable de acuerdo con la presente invención se pueden producir mezclando conjuntamente el material de polímero termoplástico, el fluido dieléctrico, el agente de nucleación 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 del 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.

25 De acuerdo con una realización preferente, el fluido dieléctrico se puede añadir al material polimérico termoplástico durante la etapa de extrusión mediante inyección directa en el cilindro del extrusor tal como se desvela, por ejemplo, en el documento WO 02/47092 a nombre del solicitante.

Un ejemplo de un procedimiento de fabricación adecuado para fabricar un cable de acuerdo con la presente invención se describe en el documento PCT/EP2010/070677, a nombre del solicitante.

30 Aunque la presente descripción se centra principalmente en cables para el transporte y la distribución de energía de media o alta tensión, la composición polimérica de la invención se puede usar para recubrir dispositivos eléctricos en general y cables de diferente tipo 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.

### 35 **Breve descripción de las figuras**

Serán evidentes características adicionales a partir de la descripción detallada proporcionada en lo sucesivo en el presente documento con referencia al dibujo adjunto, en el que:

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.

### 40 **Descripción detallada de las realizaciones preferentes**

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).

45 El conductor (2) en general consiste en hilos metálicos, preferentemente de cobre o aluminio o aleaciones de los mismos, trenzados conjuntamente mediante 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.

50 Las capas semiconductoras (3) y (5) también se fabrican extruyendo materiales poliméricos normalmente en base a poliolefinas, preferentemente un material polimérico termoplástico de acuerdo con la presente invención, fabricado para ser semiconductor mediante la adición de al menos una carga conductora, normalmente negro de carbón.

En torno a la capa semiconductor externa (5), normalmente se coloca una capa de apantallamiento metálica (6),



fabricada de hilos o tiras eléctricamente conductoras trenzadas helicoidalmente en torno al núcleo del cable o de una cinta eléctricamente conductora envuelta longitudinalmente y superpuesta (preferentemente pegada) sobre la capa subyacente. El material eléctricamente conductor de dichos hilos, tiras o cinta normalmente es cobre o aluminio, o aleaciones de los mismos.

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

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

El cable de acuerdo con la presente invención se puede fabricar de acuerdo con 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 manera 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 después 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 se usa preferentemente para la transmisión de energía de corriente alterna (AC).

La Figura 1 muestra únicamente una realización de un cable de acuerdo con la invención. Se pueden introducir modificaciones adecuadas en 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 1-2**

Las siguientes composiciones se prepararon con las cantidades notificadas en la tabla 1 (expresadas en % en peso con respecto al peso total de la composición).

25 En todos los ejemplos, el copolímero de propileno se alimentó directamente a la tolva del extrusor. Posteriormente, el fluido dieléctrico, mezclado previamente con los antioxidantes y el agente de nucleación (si lo hubiera), se inyectó a alta presión en el extrusor. Se usó un extrusor que tenía un diámetro de 80 mm y una relación L/D de 25. La inyección se realizó durante la extrusión a aproximadamente 20 D desde el comienzo del tornillo del extrusor por medio de tres puntos de inyección.

TABLA 1

EJEMPLO	1 (*)	2
Mezcla de polipropileno	94,0	92,0
Marlotherm® SH	5,7	5,7
Millad® NX 20	--	2,0
Antioxidante	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);

35 Marlotherm® SH: dibenciltolueno (DBT), relación de átomos de carbono aromáticos/átomos de carbono totales = 0,86 (Sasol Olefins & Surfactants GmbH);

Millad® NX 20: mezcla madre de polipropileno que contenía un 80 % en peso de Millad® NX8000 (bis(4-propilbencilideno)propilsorbitol) (Milliken & Co.); la cantidad notificada en la tabla 1 se refiere a la cantidad de agente de nucleación añadido realmente;

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

40 La resistencia a la ruptura dieléctrica (DS) de cables de muestra (200 m de longitud) que tienen una capa aislante en base a la composición de los Ejemplos 1 o 2 se evaluó en condiciones de corriente alterna. En cada cable, el conductor (70 mm<sup>2</sup>) se recubrió con una capa aislante que tenía un espesor de 5,5 mm. 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 incrementándola en etapas de 10 kV cada 10 minutos hasta que se produjo la perforación de la pieza de ensayo.

Cada medición se repitió sobre 3 piezas de ensayo. Los valores proporcionados en la tabla 2 son la media aritmética de los valores individuales medidos.

TABLA 2

EJEMPLO	Resistencia dieléctrica (kV/mm)
1 (*)	45,6
2	55,3
(*) comparativo	

- 5 La DS del cable que tenía como capa aislante la composición de acuerdo con el ejemplo 2 (invención) aumentó en aproximadamente un 20 % con respecto a la del cable de acuerdo con el ejemplo 1 (comparativo), en el que el material aislante no tenía ningún agente de nucleación.

10 Una inspección visual mediante micrografía de la muestra que contenía un agente de nucleación de acuerdo con la invención mostraba un aspecto mucho más uniforme que una muestra con la misma composición y procedimiento de fabricación, pero sin agente de nucleación.

## 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 polimérico termoplástico seleccionado entre:

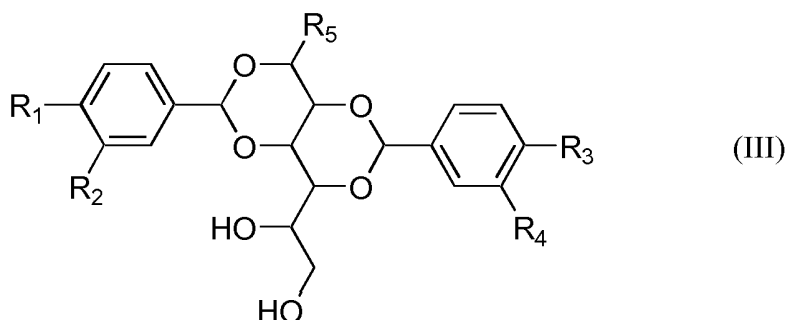
- 5 - al menos un copolímero (i) de propileno con al menos un comonomero de olefina seleccionado entre etileno y una  $\alpha$ -olefina distinta al propileno, teniendo dicho copolímero un punto de fusión determinado mediante DSC superior o igual a 130 °C y una entalpía de fusión de 20 J/g a 90 J/g;
- 10 - una mezcla de al menos un copolímero (i) con al menos un copolímero (ii) de etileno con al menos una  $\alpha$ -olefina, teniendo dicho copolímero (ii) una entalpía de fusión de 0 J/g a 120 J/g;
- 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;

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

(c) al menos un agente de nucleación;

15 en el que el al menos un agente de nucleación (c) se selecciona entre los acetales de sorbitol aromáticos de fórmula (III):



en la que:

20  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$ , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan entre: hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi  $C_1$ - $C_4$ , alqueno  $C_1$ - $C_4$ , o  $R_1$  y  $R_2$  o  $R_3$  y  $R_4$  forman conjuntamente un anillo carbocíclico que contiene hasta 6 átomos de carbono.

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 al menos un copolímero (ii) es un copolímero de polietileno lineal de baja densidad.

25 4. 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.

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

30 6. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero (ii) tiene una entalpía de fusión de 10 J/g a 90 J/g cuando es heterofásico, y de 50 J/g a 100 J/g, cuando es homofásico.

7. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material termoplástico de la capa aislante comprende una mezcla de un homopolímero de propileno con un copolímero (i) y dos copolímeros (ii).

35 8. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un fluido dieléctrico (b) tiene una relación del número de átomos de carbono aromáticos con respecto al número total de átomos de carbono ( $C_{ar}/C_{tot}$ ) igual o superior a 0,3.

9. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un agente de nucleación (c) se selecciona entre los acetales de sorbitol aromáticos de fórmula (III) en los que:

$R_1 = R_3 =$  metilo,  $R_2 = R_4 =$  metilo,  $R_5 =$  hidrógeno;

$R_1 = R_3 =$  metilo,  $R_2 = R_4 =$  hidrógeno,  $R_5 =$  hidrógeno;

40  $R_1 = R_3 =$  etilo,  $R_2 = R_4 =$  hidrógeno,  $R_5 =$  hidrógeno;

$R_1 = R_3 =$  iso-propilo,  $R_2 = R_4 =$  hidrógeno,  $R_5 =$  hidrógeno;

$R_1 = R_3 =$  iso-butilo,  $R_2 = R_4 =$  hidrógeno,  $R_5 =$  hidrógeno;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> = grupo ciclohexilo condensado, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> = grupo ciclohexilo condensado, R<sub>5</sub> = hidrógeno;

R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = n-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = alilo;

R<sub>1</sub> = n-propiloxi, R<sub>3</sub> = n-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = alilo;

R<sub>1</sub> = n-propiloxi, R<sub>3</sub> = n-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = n-propilo;

5 R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = n-propilo, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = hidrógeno, R<sub>5</sub> = n-propilo.

10. El cable de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el al menos un agente de nucleación (c) se selecciona entre:

1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbencilideno)sorbitol,  
bis(4-propilbencilideno)propilsorbitol;

10 o mezclas de los mismos.

11. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un agente de nucleación (c) está presente en una cantidad de un 0,05 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 5 % en peso, con respecto al peso total de la capa aislante.

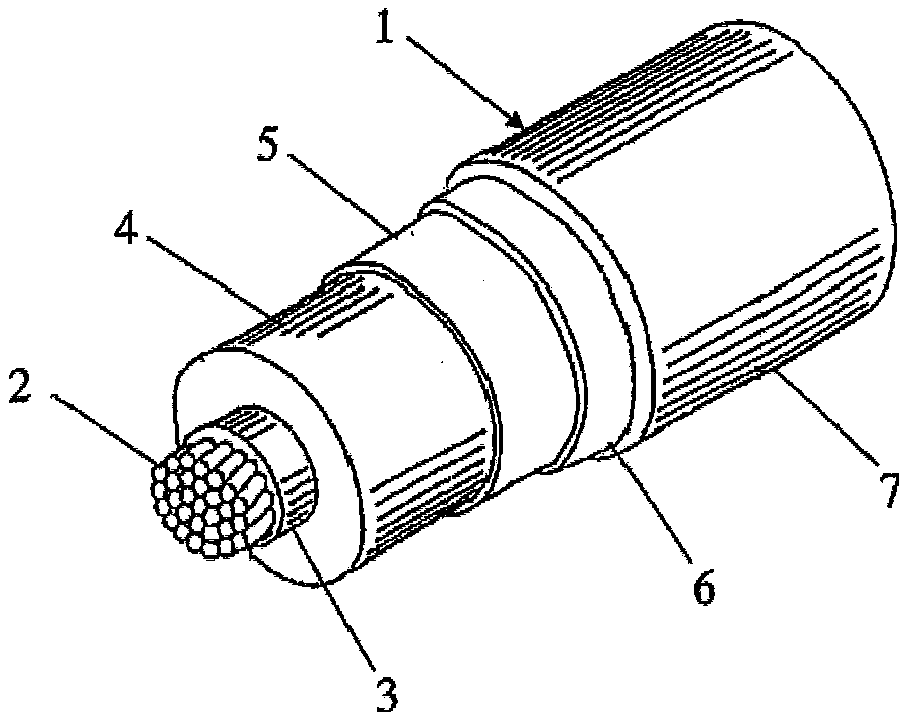


FIG. 1