

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 885 682**

51 Int. Cl.:

H01B 3/00 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

H02G 15/00 (2006.01)

H02G 15/064 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2015** **PCT/IB2015/050469**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2016** **WO16116779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2015** **E 15701262 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.06.2021** **EP 3248197**

54 Título: **Accesorio para cables de energía de corriente continua de alta tensión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
15.12.2021

73 Titular/es:

PRYSMIAN S.P.A. (100.0%)
Via Chiese, 6
20126 Milano, IT

72 Inventor/es:

BOFFI, PAOLO y
MARELLI, MARCO

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 885 682 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

Accesorio para cables de energía de corriente continua de alta tensión

5 Antecedentes de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un accesorio para cables de energía de corriente continua de alto voltaje (HVDC), tal como una unión de cables o una terminación de cable.

- 10 **[0002]** Los cables para transportar energía eléctrica generalmente incluyen al menos un núcleo de cable. Normalmente, el núcleo de cable se forma mediante un conductor metálico que conduce la electricidad cubierta secuencialmente por una capa polimérica interna que tiene propiedades semiconductoras, una capa polimérica intermedia que tiene propiedades de aislamiento eléctrico, una capa polimérica externa que tiene propiedades semiconductoras. Los cables para transportar energía eléctrica de alta tensión generalmente incluyen al menos un núcleo de cable rodeado por una capa protectora, típicamente hecha de metal o de metal y un material polimérico. La
- 15 La capa protectora se puede hacer en forma de alambres (trenzas), de una cinta enrollada helicoidalmente alrededor del núcleo de cable, o de una lámina envuelta longitudinalmente alrededor del núcleo de cable.

- [0003]** Las capas poliméricas que rodean el conductor se fabrican comúnmente a partir de un polímero reticulado a base de una poliolefina, en particular, polietileno reticulado (XLPE) o copolímeros de etileno/propileno elastomérico (EPR) o de etileno/propileno/dieno (EPDM), también reticulados, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 98/52197. La etapa de reticulación, realizada después de extruir el material polimérico sobre el conductor, otorga al material propiedades mecánicas y eléctricas satisfactorias incluso a altas temperaturas, tanto durante el uso convencional como con sobrecarga de corriente.

- 25 **[0004]** El procedimiento de reticulación de materiales de poliolefina, particularmente el polietileno, requiere la adición al material polimérico de un agente de reticulación, normalmente un peróxido orgánico, y el posterior calentamiento a una temperatura para provocar la escisión y reacción del peróxido. Los subproductos se forman principalmente a partir de la descomposición del peróxido orgánico. En cables de energía de corriente continua (CC) que funcionan con un campo eléctrico continuo, dichos subproductos, que quedan atrapados dentro del material reticulado, provocan una acumulación de cargas espaciales que pueden generar descargas eléctricas y, con el tiempo, perforación del aislamiento. Por ejemplo, el peróxido de dicumilo, un agente de reticulación usado comúnmente para el aislamiento de cables, da lugar a metano (subproducto ligero) y a subproductos pesados, principalmente acetofenona y alcohol cumílico. El metano se puede eliminar del núcleo del cable con un breve procedimiento de
- 30 desgasificación a una temperatura relativamente baja (aproximadamente 70 °C), mientras que la acetofenona y el alcohol cumílico solo se pueden eliminar sometiendo el núcleo del cable a un procedimiento de desgasificación prolongado, a una temperatura adecuada para provocar la migración de los subproductos (normalmente aproximadamente 70 °C+80 °C) y la evaporación posterior del núcleo del cable. Este procedimiento de desgasificación se debe realizar durante un tiempo prolongado (normalmente de 15 días a aproximadamente 2 meses, dependiendo de las dimensiones del cable) y se lleva a cabo de forma discontinua en dispositivos de desgasificación que pueden alojar una longitud de cable determinada. Esto es particularmente fundamental para los cables HVDC.

- [0005]** Se utilizan accesorios de cables de energía en una red de energía para restaurar el aislamiento y el control del campo eléctrico sobre una porción de cable donde se expuso el conductor, tal como en caso de conexión
- 45 entre dos cables de energía o entre un cable de energía y otro componente de red, tal como un transformador, un generador, un conductor desnudo de una línea aérea, o similares. Los accesorios de cable incluyen uniones de cables y terminaciones de cable.

- [0006]** Una unión de cables generalmente comprende un manguito que se instala sobre la conexión de los conductores. El manguito puede comprender diferentes partes, cada una tiene una función diferente. Típicamente, a partir de la capa más interna, un manguito puede comprender un electrodo tubular hecho de un material semiconductor adecuado para controlar el campo eléctrico alrededor de la conexión de los conductores del cable, un elemento aislante tubular que cubre el electrodo y una capa semiconductor externa que envuelve el elemento aislante tubular. El manguito normalmente tiene una porción central sustancialmente cilíndrica y dos porciones de extremo opuestas
- 55 sustancialmente cónicas (conos de atenuación de tensiones), típicamente hechos de material semiconductor.

- [0007]** Una terminación es un dispositivo instalado en el extremo de un cable de energía para garantizar su conexión mecánica y eléctrica a un conductor sin aislamiento y para mantener el aislamiento hasta el punto de conexión; el conductor sin aislamiento puede ser, por ejemplo, un conductor aéreo o un dispositivo diferente, tal como
- 60 una fuente de energía eléctrica o un transformador, etc.

- [0008]** Las terminaciones para cables eléctricos de alto voltaje típicamente comprenden un manguito hecho de material elastomérico y una varilla conductora adaptada para conectarse al conductor sin aislamiento. Se proporciona un conector dentro del manguito para conectar mecánica y eléctricamente la varilla conductora al cable eléctrico, para
- 65 proporcionar la conexión eléctrica entre el cable eléctrico y el conductor sin aislamiento. El manguito comprende

además un inserto cónico semiconductor (o cono de atenuación de tensiones) para controlar el campo eléctrico dentro del manguito, en particular, para evitar la presencia de áreas con una alta concentración de campo eléctrico donde se podrían producir descargas y averías eléctricas no deseadas. Un elemento conductor se dispone en una posición radial externa con respecto al inserto cilíndrico semiconductor en una relación de contacto con el mismo.

5

[0009] Los elementos aislantes de las uniones o terminaciones de cable premoldeadas comúnmente están hechos de copolímeros de etileno elastoméricos reticulados, tales como polímeros EPR o EPDM. La acumulación de cargas espaciales en la matriz de un polímero elastomérico, tal como un polímero EPR o EPDM, es una cuestión menos relevante en comparación con los polímeros XLPE. De hecho, estos polímeros elastoméricos generalmente

10

contienen cargas dispersadas en la matriz polimérica (por ejemplo, óxidos de plomo) que evitan la acumulación de cargas espaciales. Por esta razón, los accesorios que comprenden un elemento aislante hecho de dichos materiales elastoméricos se pueden usar, en principio, sin someterlos a un proceso de desgasificación para eliminar los subproductos de reticulación.

15 **[0010]**

Sin embargo, dado que los accesorios se deben usar con cables HVDC, los accesorios fabricados con EPR/EPDM también se someten de forma preventiva a desgasificación para minimizar el riesgo de acumulación de cargas espaciales en las capas aislantes del cable. En presencia de corrientes intensas, de hecho, los subproductos de reticulación incrustados en la matriz polimérica del elemento aislante de los accesorios pueden migrar hacia la capa aislante de los cables desgasificados y, en consecuencia, provocar acumulación de cargas espaciales que, con el

20

tiempo, podrían dar lugar a la perforación del aislamiento. Resultará evidente que la necesidad de desgasificar los accesorios aumenta sustancialmente el tiempo y el coste de producción de los mismos.

[0011]

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar accesorios premoldeados, particularmente para cables HVDC, que tengan al menos un elemento aislante hecho de un material polimérico reticulado que se pueda usar sin

25

desgasificarlo de forma preventiva.

[0012]

En el documento US 2010/0314022, se describe un procedimiento para producir un cable de CC aislado con un sistema de aislamiento eléctrico a base de polímero extruido, que comprende las etapas de: proporcionar un sistema de aislamiento a base de polímero que comprende una composición polimérica compuesta, preferentemente,

30

una composición de polietileno compuesta; opcionalmente, reticular la composición polimérica; y, finalmente, exponer el sistema de aislamiento a base de polímero a un procedimiento de tratamiento térmico mientras la superficie externa del sistema de aislamiento a base de polímero está cubierta por una cubierta impermeable a al menos una sustancia presente en el sistema de aislamiento a base de polímero en una distribución no homogénea, igualando así la concentración de la al menos una sustancia en el sistema de aislamiento a base de polímero. La al menos una

35

sustancia comprende típicamente subproductos de reticulación y diversos aditivos, que típicamente aumentan la conductividad material. Preferentemente, una delgada lámina metálica o similar se envuelve alrededor del rollo de cable de CC. Como alternativa, la cubierta impermeable puede ser la pantalla metálica o la cubierta exterior o cubierta dispuesta fuera de la pantalla metálica. El efecto global de dicho procedimiento es el de igualar la concentración de los subproductos de reticulación dentro de la capa aislante.

40

[0013]

El documento JP 64-024308 se refiere a un cable de alimentación de CC provisto de una capa tampón de carga espacial colocada entre la capa semiconductor interna y la capa aislante o entre la capa semiconductor externa y la capa aislante, la capa tampón de carga espacial forma un copolímero de etileno con un monómero aromático, por ejemplo, estireno, en una cantidad de un 0,01 a un 2 % en moles por 1 mol de etileno. Debido al efecto

45

de resonancia del anillo de benceno del monómero aromático, la energía electrónica circundante se absorbe y se evita la formación de carga espacial, y además es posible mejorar la resistencia dieléctrica del polímero base.

[0014]

El documento CN102417683A describe una cinta de máscara que comprende zeolitas con una baja relación entre silicio y aluminio para neutralizar la carga de espacio en cables aislados.

50

[0015]

El documento JP 02-253513 se refiere a un cable de aislamiento de polietileno reticulado que evita la degradación oxidativa provocada por el contacto con oxígeno y permite el funcionamiento continuo a altas temperaturas. Como residuo craqueado del peróxido orgánico, el alcohol cumílico experimenta degradación para formar α -metilestireno y agua. La degradación del alcohol cumílico se acelera en presencia de oxígeno. La humedad

55

que se forma puede provocar la aparición de huecos y árboles de corbata de lazo con la consiguiente degradación del material aislante. Un material plástico que contiene un absorbente de oxígeno se dispone en la parte central y la capa semiconductor externa del conductor. Como absorbente de oxígeno, se puede usar un desoxidante, tal como un producto disponible en el mercado conocido como Ageless de Mitsubishi Gas Chemical Co., que está formado por óxido de hierro/cloruro de potasio. El documento GB2433511 describe uniones de cables cargadas con una

60

composición que comprende una zeolita sintética. El documento US6005192 describe camisas para cables eléctricos, que pueden contener zeolitas como aditivos.

Resumen de la invención.

65 **[0016]**

El solicitante se ha enfrentado al problema de proporcionar accesorios premoldeados seguros para

cables HVDC. En particular, estos accesorios, que se han hecho con al menos un elemento hecho de un material polimérico reticulado, deben garantizar que el riesgo de daños de la capa aislante del cable debido a la acumulación de cargas espaciales esté sustancialmente ausente incluso cuando sus elementos de material polimérico reticulado no se desgasifican de forma preventiva.

5

[0017] El problema anterior y otros que resultarán evidentes más claramente a partir de la siguiente descripción se pueden resolver proporcionando un accesorio que contenga partículas de zeolita colocadas en las proximidades del elemento fabricado con un material de polímero elastomérico reticulado.

10 **[0018]** Los solicitantes han constatado que las partículas de zeolita son capaces de capturar, de manera muy eficiente e irreversible, los subproductos procedentes de la reacción de reticulación del material polimérico, evitando así la acumulación de cargas espaciales en el material durante la vida útil de los accesorios. Las partículas de zeolita pueden evitar que los subproductos de reticulación presentes en el elemento de un accesorio no desgasificado migren hacia la capa aislante del cable de energía sobre la que se monta el accesorio como consecuencia del calentamiento
15 provocado, por ejemplo, por la corriente que circula.

[0019] Por lo tanto, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un accesorio para cables de energía de corriente continua de alto voltaje (HVDC) que comprende:

- 20 - al menos un elemento hecho de un material polimérico elastomérico reticulado, y
- al menos una capa de barrido que comprende partículas de zeolita.

[0020] A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, excepto donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cifras, cantidades, porcentajes, etc., deben entenderse modificados en
25 todos los casos por el término "aproximadamente". Además, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximos y mínimos descritos e incluyen cualquier intervalo intermedio en los mismos, que puede o no enumerarse específicamente en esta invención.

[0021] En el accesorio de la presente invención, el elemento fabricado a partir de un material polimérico elastomérico reticulado puede ser un elemento aislante eléctrico o un cono atenuación de tensiones que tiene
30 propiedades semiconductoras.

[0022] En la presente descripción y en las reivindicaciones, el término "alta tensión" generalmente significa una tensión mayor de 35 kV.
35

[0023] Como "elemento aislante" se entiende un elemento hecho de un material que tiene propiedades de aislamiento eléctrico, es decir, que tiene una rigidez dieléctrica (resistencia a la ruptura dieléctrica) de al menos 5 kV/mm, preferentemente de al menos 10 kV/mm.

40 **[0024]** Como "elemento aislante reticulado" se entiende un elemento aislante hecho de un polímero reticulado.

[0025] A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, como "absorción irreversible» y similares se entiende que, una vez absorbidos por las partículas de zeolita, no se observa una liberación sustancial de subproductos incluso cuando el accesorio se monta sobre un cable HVDC en condiciones de funcionamiento.

45

[0026] La capa de barrido puede comprender una vaina de material polimérico donde las zeolitas se pueden dispersar.

[0027] Preferentemente, la capa de barrido se aplica en una posición radial externa con respecto al elemento
50 hecho de un material polimérico elastomérico reticulado.

[0028] De forma ventajosa, la capa de barrido se aplica en una posición radial externa con respecto al elemento aislante, preferentemente en contacto directo con el elemento aislante; de forma alternativa, se interpone una capa semiconductor externa entre el elemento aislante y la capa de barrido.

55

[0029] La capa de barrido puede estar en forma de una vaina hecha de un polímero o composición polimérica que tiene propiedades elásticas que permiten una expansión correcta de la capa durante su montaje alrededor del elemento hecho de un material de polímero elastomérico reticulado, así como su agarre estable alrededor de los elementos aislantes después del montaje.

60

[0030] Preferentemente, el material polimérico de la capa de barrido tiene un módulo elástico al 200 % de 2 MPa y 8 MPa según la norma ASTM D638-10.

[0031] El material polimérico que forma la capa de barrido se selecciona preferentemente de entre: copolímeros
65 elastoméricos del etileno con al menos una alfa-olefina, polímeros de silicio, polímeros o copolímeros de butano, tales

como poliisobutileno (PIB) y copolímeros de butano/propileno (es decir, cauchos de butilo), y mezclas de los mismos.

[0032] Las partículas de zeolita se pueden dispersar en la matriz polimérica de la capa de barrido durante la fabricación de esta última. La vaina se puede fabricar con las técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo, un procedimiento de extrusión.

[0033] De forma alternativa, la capa de barrido puede estar en forma de una cinta que sostiene las zeolitas y se enrolla externamente alrededor del elemento hecho de un material polimérico elastomérico reticulado.

10 **[0034]** Preferentemente, la cinta está hecha de un material a base de polímero que comprende al menos un polímero que se selecciona de entre: copolímero elastomérico de etileno con al menos una alfa-olefina, polímero de silicio, polímero o copolímero de butileno, preferentemente poliisobutileno (PIB), y copolímeros de butano/propileno (es decir, cauchos de butilo), y mezclas de los mismos.

15 **[0035]** Las partículas de zeolita se pueden dispersar en la matriz polimérica de la cinta durante la fabricación de esta última. La cinta se puede fabricar con las técnicas conocidas en la técnica.

[0036] Preferentemente, la cinta es una cinta autoamalgamante. Las cintas autoamalgamantes se conocen en el campo de los cables de energía, ya que se usan comúnmente en cables, uniones eléctricas como se describe, por ejemplo, http://en.wikipedia.org/wiki/Self-amalgamating_tape.

[0037] Según otra realización, la capa de barrido puede comprender un sustrato que es una cinta higroscópica. Las cintas higroscópicas se usan comúnmente en cables de energía para proporcionar a los cables propiedades de estanqueidad al agua. Las cintas higroscópicas pueden ser no conductoras eléctricas o semiconductoras. En las cintas, generalmente hechas de un tejido no tejido de filamentos de polímero, las partículas de un material higroscópico, por ejemplo, sales de poliacrilato, se depositan por medio de un material adhesivo, típicamente alcohol polivinílico (PVA). Dichas cintas se pueden modificar según la presente invención depositando una mezcla de partículas higroscópicas y partículas de zeolita sobre los filamentos de polímero. En particular, los filamentos de polímero pueden humedecerse con una solución de un material adhesivo, y a continuación las partículas de zeolita se esparcen sobre el mismo y permanecen atrapadas en la solución, y tras el secado, en el material adhesivo.

[0038] Las cintas, tales como cintas autoamalgamantes o higroscópicas, que forman la capa de barrido se enrollan helicoidalmente alrededor del cable que forma la capa de barrido.

35 **[0039]** En cuanto a las partículas de zeolita adecuadas para la presente invención, se pueden seleccionar de entre una amplia gama de aluminosilicatos de origen natural o sintético, que tengan una estructura microporosa que pueda albergar una variedad de cationes, tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros. Actúan como tamices moleculares debido a su capacidad de clasificar selectivamente moléculas principalmente sobre la base de un procedimiento de exclusión por tamaño. Aunque no está sujeto a ninguna teoría para explicar la presente invención, el solicitante cree que las partículas de zeolita son particularmente eficaces como recolectores irreversibles para los subproductos de reticulación, tales como la acetofenona y el alcohol cumílico, ya que estas moléculas, cuando se introducen dentro de la estructura microporosa de la zeolita, parecen experimentar reacciones de oligomerización (específicamente, reacción de dimerización), lo que las convierte en moléculas mucho más voluminosas. Como resultado, los subproductos de reticulación ahora voluminosos quedan atrapados de manera irreversible dentro de la estructura de zeolita y no pueden migrar hacia el exterior, incluso después de una exposición prolongada a temperaturas relativamente altas, como las alcanzadas por el cable de energía durante el uso. Incluso en ausencia de reacciones de oligomerización, los subproductos permanecen principalmente en las partículas de zeolita porque su solubilidad en el polímero de reticulación es inferior que en el interior de las partículas de zeolita.

50 **[0040]** Las partículas de zeolita tienen una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual o inferior a 20, más preferentemente, igual o inferior a 15.

[0041] Preferentemente, las partículas de zeolita tienen un diámetro máximo de una esfera que se puede difundir a lo largo de al menos una (preferentemente las tres) de las direcciones de los ejes de celdas (en lo sucesivo, también denominado "diámetro de la esfera") igual o mayor que 3 Å. Como es bien conocido en el campo de la zeolita, este diámetro de esfera proporciona información cuantitativa sobre el tamaño de los canales presentes en la estructura de la zeolita, que se puede desarrollar en una dimensión, dos dimensiones o tres dimensiones (la llamada "dimensionalidad" que puede ser 1, 2 o 3). Preferentemente, las partículas de zeolita de la invención tienen una dimensionalidad de 2, más preferentemente de 3.

60 **[0042]** Las partículas de zeolita tienen un contenido de sodio, expresado como Na_2O , igual o inferior a un 0,3 % en peso.

[0043] Las partículas de zeolita que tienen una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, diámetro de la esfera y contenido de sodio en los intervalos preferidos según la invención son capaces de absorber una cantidad de subproductos de

reticulación con un alto punto de ebullición en un tiempo dado superior que otras partículas de zeolita que tienen al menos una de las características mencionadas fuera del intervalo según la invención.

[0044] Se pueden encontrar más detalles sobre la nomenclatura y los parámetros de la zeolita, por ejemplo, en las recomendaciones de la IUPAC 2001, Pure Appl. Chem., Vol. 73, n.º 2, págs. 381-394, 2001, o en el sitio web de la International Zeolite Association (IZA) (<http://www.iza-structure.org/>).

[0045] En cuanto a la cantidad de partículas de zeolita que se va a colocar en la capa de barrido, puede variar dentro de un amplio intervalo y depende principalmente del tipo de zeolita, la cantidad de subproductos que se va a eliminar, el grosor del elemento aislante y el contenido final de subproductos objetivo. Según evaluaciones preliminares, suponiendo un contenido de aproximadamente un 1 % en peso de alcohol cumílico en el/los elemento(s) accesorio(s) hecho(s) de un material elastomérico reticulado, preferentemente, las partículas de zeolita están presentes en una cantidad de 70 g/m a 1000 g/m para un grosor de aislamiento de 25 mm y de 70 g/m a 210 g/m para un grosor de aislamiento de 25 mm, las unidades se expresan como cantidad de partículas de zeolita (en gramos) frente a la longitud del elemento (en metros).

[0046] En el caso en el que la capa de barrido se encuentre en forma de una vaina polimérica, la cantidad de zeolita dispersa en el material polimérico de la misma no debería afectar a las propiedades elásticas de la vaina. En particular, la cantidad máxima de zeolita dispersa debe ser de modo que se mantenga el alargamiento a la rotura de la vaina (según la norma CEI EN 60811-1-1, 2001-06) mayor que un 500 %, preferentemente, de un 600 % a un 1000 %.

[0047] En vista de los intervalos e indicaciones anteriores, el experto en la técnica es capaz de determinar una cantidad adecuada de partículas de zeolita que se añadirán a una capa de barrido dada sin carga indebida.

[0048] Los accesorios que tienen al menos un elemento hecho de un material polimérico reticulado según la presente invención son particularmente adecuados para su uso en asociación con cables de energía HVDC. Preferentemente, el accesorio es una unión de cables eléctricos premoldeada o una terminación de cable eléctrico premoldeada, es decir, un accesorio que se puede ensamblar completamente en una fábrica.

[0049] Con respecto al elemento reticulado del accesorio de la invención, en particular cuando es un elemento eléctricamente aislante, preferentemente comprende al menos un copolímero elastomérico de etileno con al menos una alfa-olefina, tal como copolímero de etileno/propileno (EPR), copolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM) y mezclas de los mismos.

[0050] Preferentemente, el polímero que forma el elemento se reticula por reacción con al menos un peróxido orgánico. Preferentemente, el peróxido orgánico tiene la fórmula R_1-O-OR_2 , donde R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, son alquilos lineales o, preferentemente, ramificados C_1-C_{18} , arilos C_6-C_{12} , alquilarilos o arialquilos C_7-C_{24} . En una realización preferida de la invención, el peróxido orgánico se selecciona de entre: peróxido de dicumilo, peróxido de t-butil cumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)-hexano, peróxido de di-t-butilo o mezclas de los mismos.

[0051] Preferentemente, el peróxido orgánico se añade al polímero en una cantidad de un 0,05 % a un 8 % en peso, más preferentemente, de un 0,1 % a un 5 % en peso.

[0052] El accesorio según la presente invención comprende de forma ventajosa al menos un cono de atenuación de tensiones que tiene propiedades semiconductoras para controlar el campo eléctrico generado por el cable eléctrico en el que se monta el accesorio. El cono de atenuación de tensiones se forma preferentemente mediante un material polimérico reticulado, más preferentemente, el mismo material polimérico reticulado usado para el elemento aislante eléctrico, y al menos una carga conductora, preferentemente una carga de negro carbón.

[0053] La provisión de una capa de barrido en una posición radial externa con respecto a un cono de atenuación de tensiones, preferentemente en contacto directo con, mejora de forma ventajosa el control del campo eléctrico.

[0054] El accesorio también puede comprender al menos una capa semiconductora que rodea el elemento aislante eléctrico. En una realización preferida, la capa semiconductora se coloca entre el elemento aislante y la capa de barrido, de modo que esta última esté parcialmente en contacto directo con la capa semiconductora. Este diseño de accesorio es ventajoso desde el punto de vista de fabricación, porque la capa de barrido se puede aplicar como última capa sin alterar la configuración de fabricación para las capas radialmente internas.

[0055] La capa semiconductora se forma preferentemente mediante un material polimérico reticulado, más preferentemente, el mismo material polimérico reticulado usado para el elemento aislante eléctrico, y al menos una carga conductora, preferentemente una carga de negro carbón. La carga conductora generalmente se dispersa dentro del material polimérico reticulado en una cantidad de modo que proporcione al material propiedades semiconductoras, es decir, para obtener un valor de resistividad volumétrica, a temperatura ambiente, de menos de 500 Ω m, preferentemente, menos de 20 Ω m. Típicamente, la cantidad de negro carbón puede variar entre un 1 y un 50 % en

peso, preferentemente, entre un 3 y un 30 % en peso, en relación con el peso del polímero.

[0056] La producción del accesorio según la presente invención se puede llevar a cabo según técnicas conocidas.

Breve descripción del dibujo

[0057] Las características adicionales resultarán evidentes a partir de la descripción detallada proporcionada en lo sucesivo en esta invención con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una sección transversal longitudinal parcial de una unión, particularmente adecuada para cables HVDC, según la presente invención;
la figura 2 es una sección transversal longitudinal parcial de una terminación, particularmente adecuada para cables HVDC, según la presente invención;
las figuras 3, 4 y 5 muestran algunos resultados experimentales obtenidos según los ejemplos documentados a continuación.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención

[0058] En la figura 1, una sección longitudinal de una realización preferida de una unión (100) montada en un par de cables eléctricos unidos (200) según la presente invención se presenta esquemáticamente.

[0059] Cada cable del par de cables unidos (200) comprende un conductor (no mostrado en la figura) y una capa aislante (21a, 21b) hecha, por ejemplo, de polietileno reticulado (XLPE). Cuando el par de cables (200) se usa para el transporte de energía HVDC, las capas aislantes (21a, 21b) se desgasifican para disminuir la concentración de los subproductos de reticulación por debajo de un umbral predeterminado de, por ejemplo, un 0,5 % en peso.

[0060] La unión (100) comprende: un elemento aislante (13), hecho, por ejemplo, de EPDM reticulado y sin desgasificar, que bordea y está en contacto con la capa aislante de cable (21a, 21b) del cable eléctrico (200). Un electrodo semiconductor (12) que se incrusta en dicho elemento aislante eléctrico (13) bordea el cable (200) donde las capas aislantes de cable (21a, 21b) se eliminan para exponer los conductores de cable que se unen a continuación, y puede bordear una porción limitada de las capas aislantes (21a, 21b) en las proximidades de la zona de eliminación.

[0061] La unión (100) comprende además una capa semiconductor externa (14) que bordea el elemento aislante eléctrico (13) y dos conos de atenuación de tensiones (15a, 15b). Dos conos de atenuación de tensiones (15a, 15b), hechos de material polimérico, por ejemplo, de caucho de etileno propileno reticulado, se proporcionan cada uno en un lado del elemento aislante eléctrico (13).

[0062] Una capa de barrido (16) que comprende partículas de zeolita se ubica en una posición radial externa con respecto al elemento aislante (13), la capa semiconductor externa (14) y los conos de atenuación de tensiones (15a, 15b). Según una realización de la presente invención, la capa de barrido (16) puede ser una capa polimérica, por ejemplo, a partir de un material de los enumerados para el elemento aislante (13) y que comprende partículas de zeolita dispersas en el mismo.

[0063] En la figura 2, se presenta esquemáticamente una sección longitudinal de una realización preferida de una terminación (300) montada en un cable eléctrico (400) según la presente invención.

[0064] El cable eléctrico (400) comprende un conductor (no mostrado en la figura) y una capa aislante (41) hecha, por ejemplo, de polietileno reticulado (XLPE), similar a las ya descritas anteriormente en relación con el par de cables (200).

[0065] La terminación (300) comprende: un elemento aislante (33), hecho, por ejemplo, de EPDM reticulado y sin desgasificar, que rodea y está en contacto con la capa aislante (41) del cable eléctrico (400) y un cono de atenuación de tensiones (35) que también rodea y está en contacto con la capa aislante (41).

[0066] Una capa de barrido (36) que comprende partículas de zeolita se ubica en una posición radial externa con respecto al elemento aislante (33) y el cono de atenuación de tensiones (35) y en contacto con el mismo. La capa de barrido (36) es una capa polimérica hecha a partir de un material de los enumerados para el elemento aislante (33) y que comprende partículas de zeolita dispersas en el mismo.

[0067] En ambas realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2, las zeolitas de la capa de barrido (16, 36) atraen y capturan los subproductos de reticulación presentes en el elemento aislante (13, 33), evitando así su migración hacia la capa aislante (21a, 21b, 41) del cable/par de cables (400, 200). Sin querer limitarse a dicha teoría, a medida que las zeolitas absorben los subproductos de reticulación, la concentración de dicho producto disminuye en la porción del elemento aislante (13, 33) más cercana a la capa de barrido (16, 36). Esta disminución provoca una migración de

cantidades adicionales de subproductos de reticulación en la dirección de la capa de barrido (16, 36) y, como consecuencia, lejos de la capa de aislamiento del cable (21a, 21b, 41).

[0068] Las figuras 1 y 2 muestran dos realizaciones de la presente invención. Se pueden realizar modificaciones adecuadas a estas realizaciones según las necesidades técnicas específicas y los requisitos de aplicación sin apartarse del alcance de la invención.

[0069] Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención.

10 EJEMPLOS 1-7

[0070] Se llevaron a cabo algunas pruebas para evaluar la capacidad de diferentes materiales de absorber alcohol cumílico, uno de los principales subproductos derivados de la reacción de reticulación de polietileno con peróxido de cumilo. Cada material en forma de partículas finas se colocó en una cantidad de aproximadamente 0,6 g en pequeñas bolsas hechas de un tejido de poliéster no tejido, que son porosas para permitir la migración libre de moléculas de alcohol cumílico.

[0071] Las pequeñas bolsas de los materiales que se iban a someter a prueba se colocaron en un cilindro hecho de aluminio, que tiene una pluralidad de huecos para alojar las muestras y una cavidad circular central donde se colocó un vaso de precipitados de vidrio que contenía alcohol cumílico. En uno de los huecos se colocó una muestra completamente desgasificada de polietileno reticulado (XLPE) para medir la solubilidad del alcohol cumílico en ese material como referencia. El cilindro, que contenía las pequeñas bolsas de los materiales que se iban a someter a prueba, la muestra de XLPE y el alcohol cumílico, se sujetó con una placa de cierre provista de una junta tórica para obtener un cierre estanco al aire. La cantidad de alcohol cumílico absorbida por cada muestra se midió pesando la muestra a intervalos regulares hasta 1460 horas de exposición al alcohol cumílico cuando se habían alcanzado condiciones asintóticas a todas las temperaturas en el intervalo de 40° a 70 °C. La solubilidad del alcohol cumílico en cada muestra se calculó como:

$$\text{C.A. solubilidad} = \frac{\text{C.A. \%}}{p(\text{C.A.})}$$

30 en la que:

C.A. % es el porcentaje en peso del alcohol cumílico absorbido por la muestra en relación con el peso inicial de la muestra;

35 $p(\text{C.A.})$ es la tensión de vapor del alcohol cumílico a la temperatura de ensayo (expresada en bares).

[0072] La prueba se llevó a cabo a diferentes temperaturas (40 °C, 60 °C y 70 °C). Los resultados se presentan en la tabla 1.

40

TABLA 1

Ejemplo	Material	C.A. Solubilidad (%p/bar)		
		40 °C	60 °C	70 °C
1(*)	XLPE	15.804	7.648	5.421
2(*)	Dellite 72T	106.438	24.068	19.322
3(*)	Carbon D	212.452	52.204	35.184
4(*)	Supercarb	241.933	61.572	41.330
5(*)	J550	278.031	20.396	26.292
6	CBV 600	1.154.989	257.433	131.559
7	CBV 712	1.151.132	255.940	128.989

[0073] Los ejemplos marcados con un asterisco (*) son comparativos.

45 XLPE: polietileno (Borealis LE 4253) reticulado por peróxido de cumilo (1,45 % en peso, precalentamiento a 120 °C durante 2 minutos, calentamiento a 150 °C durante 15 minutos y enfriamiento final a 20 °C);
Dellite 72T: nanoarcilla de montmorillonita modificada con sal de amonio cuaternario (Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.); Carbon D: carbono activo de Carbon Decolorans código 434507 (Carlo Erba, IT)

Supercarb: carbono activo Adsorbent 2-4566 (SUPELCO, Bellefonte PA, EE. UU.)

J550: resina de poliacrilato de sodio Aqua Keep 10SH-P (SUMITOMO SEIKA)

CBV 600: Zeolita de tipo Y con: superficie específica = 660 m²/g; relación SiO₂/Al₂O₃ = 5,2; % de Na₂O = 0,2; dimensionalidad = 3; diámetro máximo de la esfera difusora = 7,35 Å (ZEOLYST).

- 5 CBV 712: Zeolita de tipo Y con: superficie específica = 730 m²/g; relación SiO₂/Al₂O₃ = 12; % de Na₂O = 0,05; dimensionalidad = 3; diámetro máximo de la esfera difusora = 7,35 Å (ZEOLYST).

- 10 **[0074]** A partir de los datos documentados en la tabla 1, resulta evidente que en los ejemplos 6 y 7, según la invención, las zeolitas son capaces de absorber alcohol cumílico en grandes cantidades, mucho mayores que las que se pueden obtener por medio de otros materiales absorbentes, tales como nanoarcilla de montmorillonita, partículas de carbono y resina de poliacrilato de sodio, un material absorbente de agua comúnmente usado en cables de energía.

EJEMPLOS 8-11

- 15 **[0075]** Para simular las condiciones en un accesorio para el cable de energía, se evaluó la capacidad de absorción de zeolita CBV 600 de acuerdo con el siguiente procedimiento.

- 20 **[0076]** Se usó un copolímero de etileno/propileno/dieno reticulable (EPDM) usado comúnmente como material aislante para el accesorio de CC, para producir discos de material polimérico reticulado recientemente como se describió anteriormente.

- 25 **[0077]** Se colocó un disco de EPDM reticulado recientemente (diámetro 140 mm, grosor 2,87 mm) en un cilindro similar al de los ejemplos 1-7, pero desprovisto de huecos y cavidades para alojar muestras y el recipiente, y se colocaron tres pequeñas bolsas como se describe en los ejemplos 1-7 que contenían zeolita CBV 600 en el disco (relación de peso zeolita/EPDM = 0,013). El dispositivo de prueba se cerró de forma estanca al aire y se mantuvo a la temperatura de prueba (60 °C o 40 °C) durante 16 días. En los diagramas de las figuras 3-4, se documentan las cantidades de acetofenona y alcohol cumílico en el disco de EPDM como tales (es decir, justo después de la reticulación) y después de entrar en contacto con la zeolita. Resulta evidente una reducción notable de la cantidad de subproductos de reticulación en el material aislante cuando se coloca en contacto con las partículas de zeolita.

EJEMPLOS 12-13

- 35 **[0078]** Para evaluar la capacidad de las partículas de zeolita para absorber los subproductos de reticulación incluso durante el almacenamiento a temperatura ambiente, se colocó una muestra de zeolita CBV600 (ejemplo 12) o de zeolita CBV712 (ejemplo 13) en una bolsa hecha de Polylam™, donde también se colocó un recipiente pequeño que contenía alcohol cumílico. La bolsa se cerró de forma hermética. La cantidad de alcohol cumílico absorbida por la muestra de zeolita se midió a lo largo del tiempo extrayendo la muestra de zeolita de la bolsa después de un determinado tiempo. Los resultados se documentan en el diagrama de la figura 5, a partir del cual resulta evidente que la zeolita continuó absorbiendo alcohol cumílico incluso después de más de 4000 horas de exposición a 23 °C. A partir de estos datos, podemos deducir que las partículas de zeolita colocadas en las proximidades de la capa aislante de un accesorio de cable deben ser capaces de eliminar los subproductos de reticulación también a temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Accesorio (100, 300) para cables de energía de corriente continua de alto voltaje (HVDC) que comprende:
5
 - al menos un elemento hecho de un material polimérico elastomérico reticulado (13, 15a, 15b, 33, 35), y
 - al menos una capa de barrido (16, 36) que comprende partículas de zeolita;donde las partículas de zeolita tienen: una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual o inferior a 20; y un contenido de sodio,
10 expresado como Na_2O , igual o inferior a un 0,3 % en peso.
2. Accesorio según la reivindicación 1, donde dicha capa de barrido (16, 36) se aplica en una posición radial externa con respecto al elemento hecho de un material polimérico elastomérico reticulado (13, 15a, 15b, 33, 35).
- 15 3. Accesorio según la reivindicación 2, donde el elemento hecho de un material polimérico elastomérico reticulado (13, 15a, 15b, 33, 35) es al menos uno de entre un elemento aislante (13, 33) y un cono de atenuación de tensiones (15a, 15b, 35).
4. Accesorio según la reivindicación 3, donde dicha capa de barrido (16, 36) se aplica en contacto directo
20 con el elemento aislante (13, 33).
5. Accesorio según la reivindicación 3, donde una capa semiconductora externa (14) se interpone entre el elemento aislante (13, 33) y la capa de barrido (16, 36).
- 25 6. Accesorio según la reivindicación 1, donde dicha capa de barrido (16, 36) está en una forma seleccionada de entre una vaina polimérica o una cinta.
7. Accesorio según la reivindicación 6, donde dicha cinta es una cinta autoamalgamante o una cinta higroscópica.
- 30 8. Accesorio según la reivindicación 1, donde las partículas de zeolita tienen una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual o inferior a 15.
9. Accesorio según la reivindicación 1, donde las partículas de zeolita tienen un diámetro máximo de una
35 esfera que se puede difundir a lo largo de al menos una de las direcciones de los ejes de la celda igual o mayor que 3 Å.
10. Accesorio según la reivindicación 1, donde dicha capa de barrido (16, 36) comprende un material polimérico seleccionado de entre copolímeros elastoméricos del etileno con al menos una alfa-olefina, polímeros de
40 silicio, polímeros o copolímeros de butano, cauchos de butilo y mezclas de los mismos.
11. Accesorio según la reivindicación 1, donde dicha capa de barrido (16, 36) comprende un material polimérico que tiene un módulo elástico al 200 % de 2 MPa y 8 MPa según la norma ASTM D638-10.
- 45 12. Accesorio según la reivindicación 1, dicho accesorio es una unión de cables eléctricos.
13. Accesorio según la reivindicación 1, dicho accesorio es una terminación de cable eléctrico.

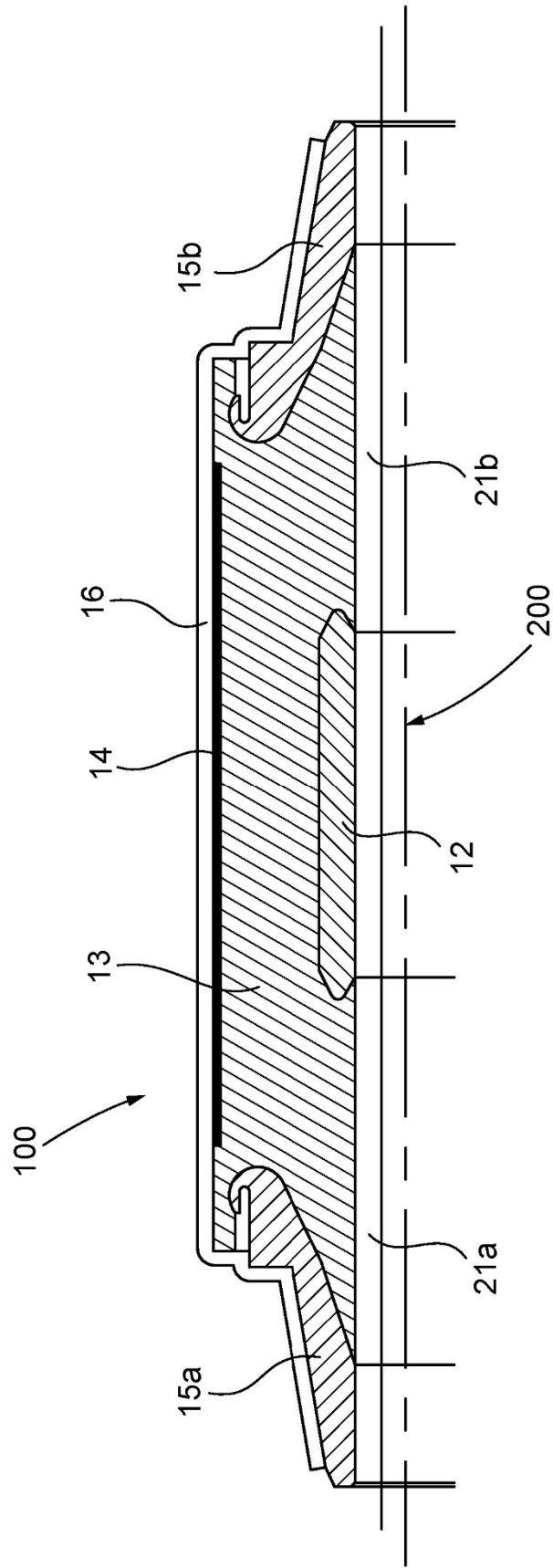


Fig. 1

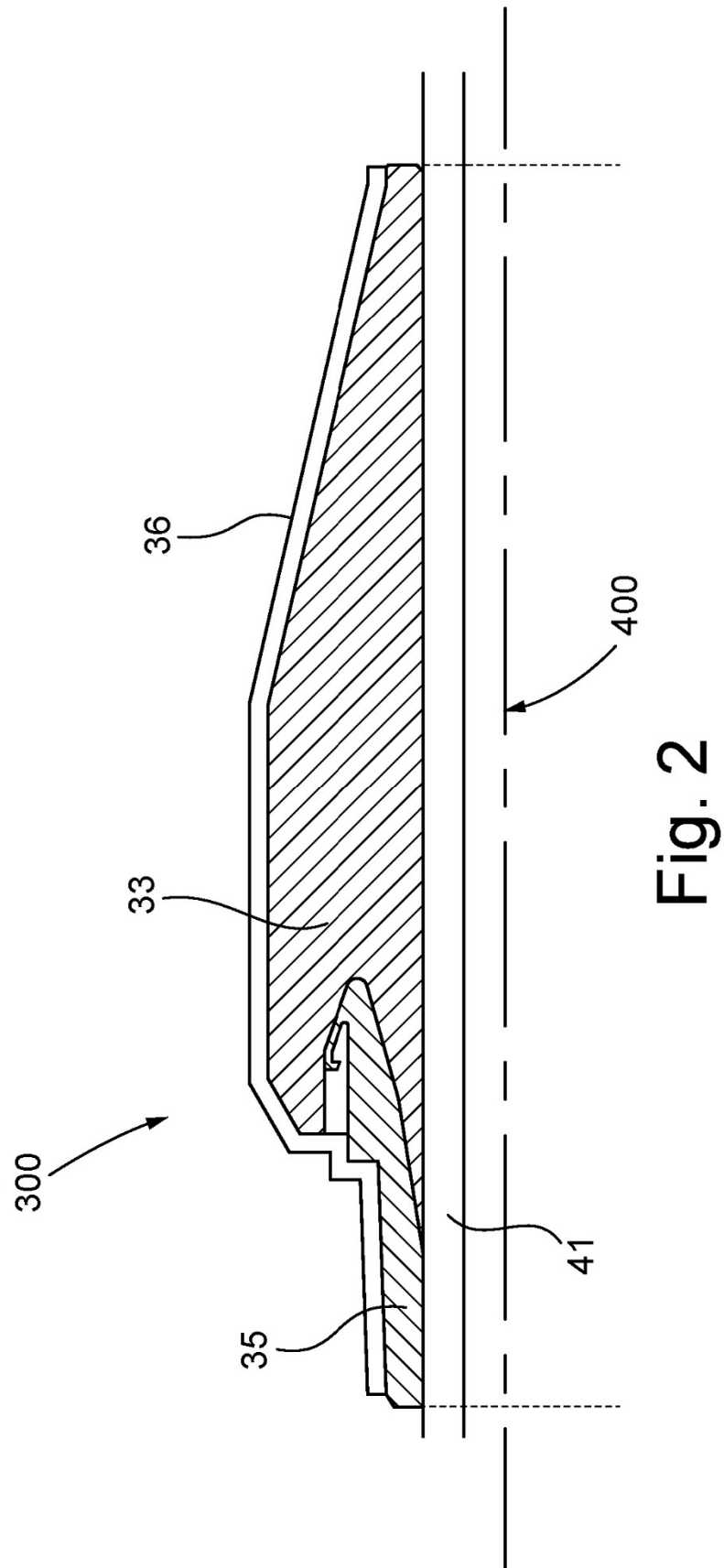


Fig. 2

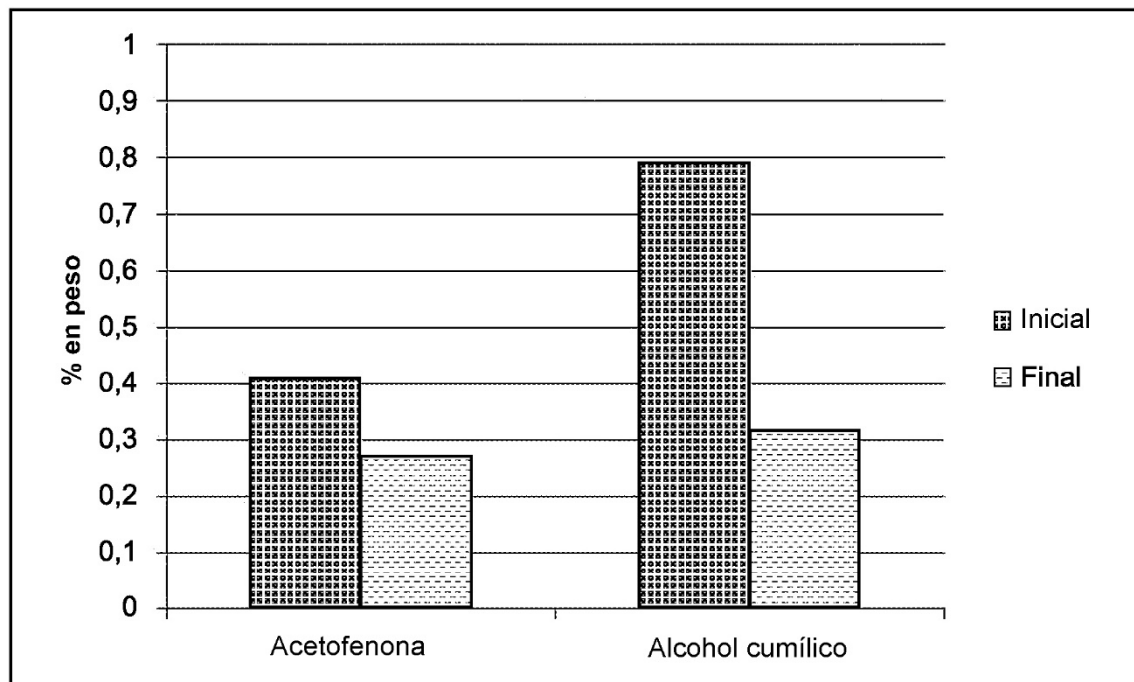


Fig. 3

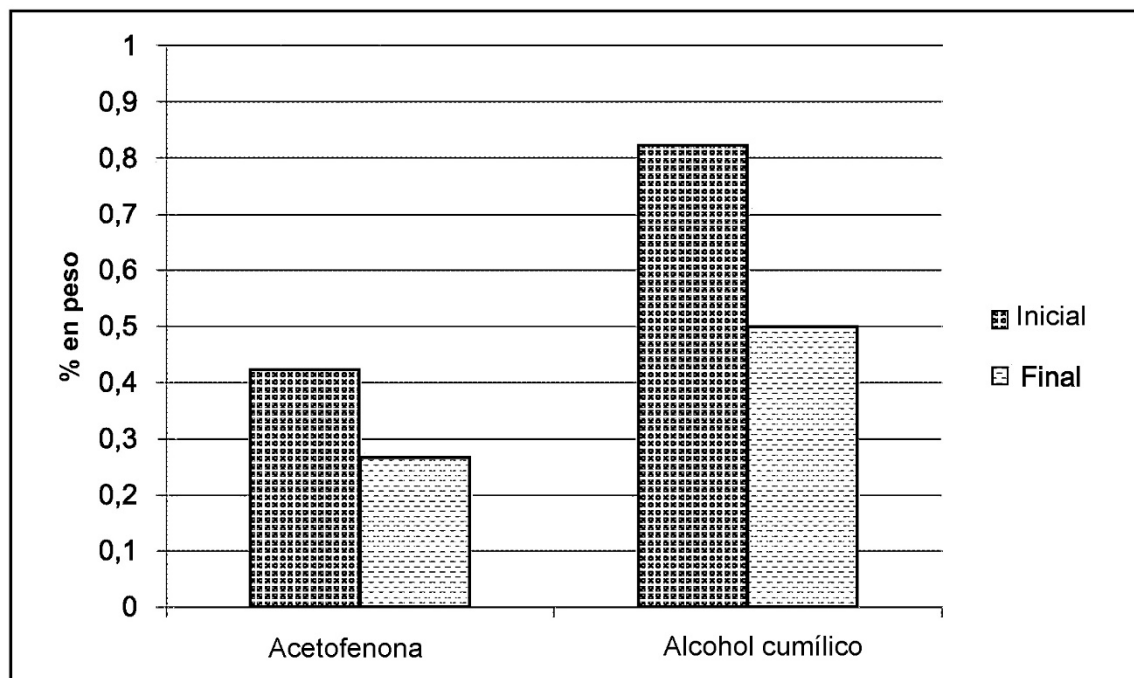


Fig. 4

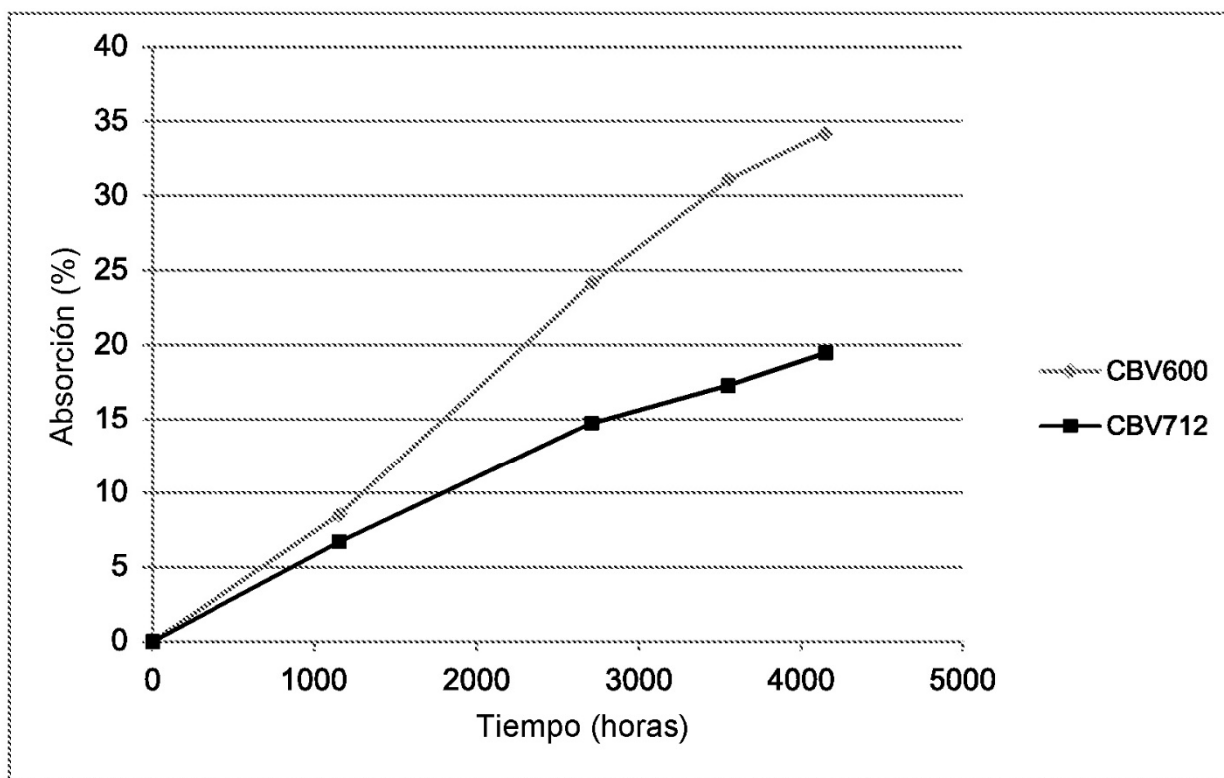


Fig. 5