

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 734**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

H01B 3/00 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2017** **PCT/EP2017/057612**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017** **WO17186451**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2017** **E 17714470 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **23.10.2024** **EP 3448901**

54 Título: **Uso de una composición de polímero reticulado para accesorios de cable**

30 Prioridad:

27.04.2016 EP 16167231

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
13.02.2025

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.00%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

BERGQVIST, MATTIAS;
SANDHOLZER, MARTINA;
TRANCHIDA, DAVIDE;
ANDERSSON, JOHAN;
ENGLUND, VILGOT y
HJERTBERG, THOMAS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 818 734 T5

DESCRIPCIÓN

Uso de una composición de polímero reticulado para accesorios de cable

- 5 La presente invención se refiere al uso de una composición de polímero reticulado a base de un plastómero, para la producción de al menos una capa de accesorios de cable, tales como uniones, aisladores pasantes o cabezas de cable; y el accesorio de cable que comprende la composición.

Antecedentes de la técnica

- 10 Los accesorios de cable incluyen, por ejemplo, uniones o empalmes, aisladores pasantes y cabezas.
Las limitaciones de, por ejemplo, la fabricación, el transporte y la instalación requieren que los cables se unan en el campo cuando la longitud excede un determinado valor. Las cabezas se requieren, por ejemplo, cuando los cables se conectan a líneas aéreas u otros equipos, tales como la electrónica de potencia de alta tensión o los transformadores y las estaciones de convertidor.

- 15 Los cables son, por ejemplo, cables de alimentación o de comunicación.
Un cable de alimentación se define como un cable que transfiere energía que opera a cualquier tensión, operando típicamente a tensiones superiores a 1 kV, tal como los cables de alimentación que operan a tensiones superiores a entre 6 kV y 36 kV, es decir, los cables de media tensión (MT), y a tensiones superiores a 36 kV, conocidos como cables de alta tensión (AT) y cables de muy alta tensión (MAT), cables de MAT que operan, tal como se conoce bien, a tensiones muy altas. Los términos tienen significados bien conocidos e indican el nivel operativo de tales cables. La tensión aplicada al cable de alimentación puede ser alterna (CA), continua (CC) o transitoria (de choque).

- 25 El cable de alimentación de BT y, en alguna realización, los cables de alimentación de media tensión (MT) comprenden normalmente un conductor eléctrico que se reviste con una capa de aislamiento. Típicamente, los cables de alimentación de MT y AT comprenden un conductor rodeado al menos por una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductor externa, en ese orden.

- 30 En la historia, el material de aislamiento predominante en los cables de alimentación aislados ha sido el laminado de papel encintado impregnado con aceite en diversas formas, tales como sin drenaje impregnado en masa (MIND en inglés), llenado de fluido autocontenido (SCFF en inglés), llenado de fluido a baja presión (LPFF en inglés). Durante las últimas décadas, el polietileno reticulado extruido (XLPE en inglés) o el caucho de etileno-propileno (EPR en inglés) en cables extruidos ha tenido una posición importante.

- 35 Una red de cables de alimentación debe poder suministrar energía eléctrica sin interrupciones. Si se produce un fallo, no suele ser en el cable como tal, sino en los puntos de unión y cabeza donde se ha manipulado el cable y los accesorios. La calidad de la unión depende mucho más de la mano de obra del instalador que del cable. Por tanto, resulta conveniente elegir los accesorios de cable con cuidado con el fin de minimizar cualquier problema que pueda surgir durante la instalación y minimizar la influencia del instalador.

- 40 Las uniones más ampliamente usadas son las uniones moldeadas previamente, las uniones de fábrica/flexibles, las uniones de reparación y las uniones de transición, de modo que las uniones moldeadas previamente son el tipo de unión más comúnmente usado para unir cables extruidos en el campo.

- 45 En la actualidad, el caucho de silicona y los cauchos de etileno-propileno (EPR) se usan principalmente en la preparación de uniones moldeadas previamente, especialmente en cables de media tensión (MT), de alta tensión (AT) y de muy alta tensión (MAT).

- 50 El EPR es un material termoestable sintetizado a partir de etileno, propileno y, en muchos casos, un tercer monómero. Si solo se usan etileno y propileno, el polímero se puede denominar EPM. Si se usan tres monómeros, el polímero resultante se denomina EPDM. El peróxido es el agente de reticulación predominante en los compuestos de EPR.

- 55 Tales uniones moldeadas previamente tienen, en general, al menos una capa de aislamiento y una capa semiconductor.

En la literatura, se describen varias composiciones adecuadas para la preparación de capas aislantes o capas semiconductoras.

- 60 Por ejemplo, el documento WO 98/58021 describe una composición de módulo bajo, que es adecuada para la preparación de la capa de aislamiento de tal unión moldeada previamente, que se compone de una composición que comprende:

- 65 (a) entre 20 y 45 partes en peso de un elastómero semicristalino que tiene entre el 1 y el 15 % de cristalinidad y
(b) entre 80 y 55 partes en peso de un elastómero líquido compatible (tal como EPDM líquidos) que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de entre 1.500 y 8.500, de modo que, preferentemente, la composición está

reticulada.

El documento WO 2011/037747 describe una capa semiconductor que comprende un elastómero de olefina, un elastómero no de olefina y una carga conductora y, opcionalmente, peróxido. En el Ejemplo comparativo 1, se describe una composición que se compone del 63,4 % en peso de Engage 7447 (DOW, elastómero de etileno-1-buteno, densidad de 865 kg/m³, dureza Shore A de 64), el 2,5 % en peso de peróxido de dicumilo y el 34,1 % en peso de un negro de carbono específico como carga conductora. La composición de este Ejemplo comparativo 1 tiene una dureza Shore A de 85 y un alargamiento a la rotura del 291 %. Con el fin de mejorar el rendimiento (es decir, reducir la dureza Shore A y aumentar el alargamiento a la rotura) de la composición, se ha de añadir un elastómero no de olefina y, preferentemente también, un plastificante a la composición en los Ejemplos de la invención de la presente solicitud.

Un problema que se encuentra con las uniones de cable es el hecho de que la mayoría de los fallos en las redes de cables se producen en las uniones de cable. Se sabe que, con el fin de evitar fallos, el material usado para la preparación de tales uniones debe a) mantener una presión interfacial alta entre el cable y la unión y b) ser lo suficientemente blando como para llenar las cavidades que se puedan producir durante la fijación de la unión sobre el cable.

Una propiedad clave, en este sentido, es el denominado valor de deformación permanente por compresión. Este valor describe la resistencia a la deformación plástica durante la compresión. Un valor de deformación permanente por compresión suficientemente bueno (es decir, bajo) hace que el material sea menos propenso a la deformación plástica por compresión a temperaturas operativas.

Ninguna de las solicitudes de patente citadas anteriormente se refiere este tema.

Por tanto, aunque ya se ha realizado mucho trabajo de desarrollo en el campo de las uniones de cable, todavía existe la necesidad adicional de proporcionar material que tenga tal valor de deformación permanente por compresión suficientemente bajo y que sea, al mismo tiempo, lo suficientemente blando como para llenar las cavidades que se puedan producir durante la fijación de la unión sobre el cable.

Sumario de la invención

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un material que sea adecuado para la producción de al menos una capa de accesorios de cable, tales como uniones o cabezas de cable, y que tenga una combinación ventajosa de blandura y valor de deformación permanente por compresión.

La presente invención proporciona el uso de una composición de polímero reticulado que comprende

a) al menos un plastómero, que cumple las características (i) y (ii)

(i) ser un copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina C₄ a C₈ y

(ii) tener una densidad (de acuerdo con la ISO 1183) en el intervalo de 855 kg/m³ a 890 kg/m³,

b) opcionalmente, cargas conductoras,

de modo que la composición tiene

- un valor de Shore A medido de acuerdo con la ISO 868 de igual a o por debajo de 80 y
- un alargamiento a la rotura medido de acuerdo con la ISO 527-2 de al menos el 300 % y
- en donde otros polímeros distintos del plastómero están sustancialmente ausentes;

para preparar capas de aislamiento y/o capas semiconductoras de accesorios de cable.

En una realización preferida, la composición de polímero reticulado tiene un valor de deformación permanente por compresión medido de acuerdo con la DIN ISO 815 B (150 °C, 24 h) de por debajo del 25 %, más preferentemente de por debajo del 20 %.

En otra realización preferida, la composición de polímero reticulado tiene un alargamiento a la deformación permanente en caliente medido de acuerdo con la EN60811-2-1 después de 15 min a 200 °C y a una carga de 20 N/cm² de menos del 100 %, preferentemente de menos del 80 %, más preferentemente de menos del 60 %, incluso más preferentemente de menos del 50 % y lo más preferentemente de menos del 40 %.

En una realización adicional, la composición de polímero reticulado, es decir, el plastómero reticulado, se ha preparado mediante la reticulación del plastómero a través de la reticulación con peróxido, preferentemente a través de la reticulación con peróxido con del 0,1 a un máximo del 2,0 % en peso de un peróxido que es líquido a temperatura ambiente.

Una realización adicional se refiere a uniones de cable moldeadas previamente que comprenden al menos una capa

de aislamiento preparada a partir de la composición de polímero reticulado de acuerdo con la presente invención.

Descripción de la invención

- 5 La composición de polímero reticulado de acuerdo con la presente invención comprende al menos un plastómero a), que está reticulado.
El plastómero a) es el único componente de polímero de la composición, por tanto, otros polímeros distintos del plastómero a) están sustancialmente ausentes.
- 10 El plastómero significa, en el presente documento, una poliolefina de densidad muy baja, más preferentemente una poliolefina de densidad muy baja polimerizada usando un catalizador de sitio individual, adecuadamente un catalizador de metalloceno.
La densidad (de acuerdo con la ISO 1183) de los plastómeros que son adecuados en la presente invención se encuentra en el intervalo de 855 kg/m³ a 890 kg/m³, preferentemente de 860 kg/m³ a 880 kg/m³ y más preferentemente
- 15 de 862 kg/m³ a 875 kg/m³.
Tales plastómeros son copolímeros de etileno y un comonómero de alfa-olefina C₄ a C₈. Los comonómeros de alfa-olefina C₄ a C₈ son, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, el comonómero es 1-buteno o 1-octeno, más preferentemente el comonómero es 1-octeno.
- 20 La cantidad de comonómero se encuentra normalmente en el intervalo del 20,0 % en peso al 45,0 % en peso, dependiendo del comonómero elegido y la densidad deseada.
El índice de fluidez (MFR en inglés, de acuerdo con la ISO 1133, 2,16 kg y 190 °C), de tales plastómeros se encuentra en el intervalo de 0,1 g/10 min hasta 50,0 g/10 min, preferentemente de 0,2 g/10 min hasta 35,0 g/10 min y más preferentemente de 0,5 g/10 min hasta 10,0 g/10 min.
- 25 Los puntos de fusión (medidos con DSC de acuerdo con la ISO 11357-1) de los plastómeros adecuados se encuentran por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 90 °C y más preferentemente por debajo de 80 °C.
La distribución de peso molecular Mw/Mn de los plastómeros adecuados se encuentra preferentemente en el intervalo de 2,0 a 4,0, preferentemente en el intervalo de 2,2 a 3,8 y más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 3,6.
- 30 Estos plastómeros a base de etileno se pueden preparar mediante procesos conocidos, en un proceso de polimerización de una fase o dos fases, que comprenden polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa o combinaciones de las mismas, en presencia de catalizadores de metalloceno adecuados, conocidos por parte de las personas expertas en la materia.
Preferentemente, estos plastómeros a base de etileno se preparan mediante un proceso de polimerización en solución de una fase o dos fases, especialmente mediante un proceso de polimerización en solución de alta temperatura a
- 35 temperaturas superiores a 100 °C.
Tal proceso se basa esencialmente en la polimerización del monómero y un comonómero adecuado en un disolvente de hidrocarburo líquido en el que el polímero resultante es soluble. La polimerización se lleva a cabo a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero, como resultado de esto se obtiene una solución de polímero. Esta solución se somete a vaporización instantánea con el fin de separar el polímero del monómero sin reaccionar y el disolvente.
- 40 A continuación, el disolvente se recupera y se recicla en el proceso. Preferentemente, el proceso de polimerización en solución es un proceso de polimerización en solución de alta temperatura, que usa una temperatura de polimerización superior a 100 °C. Preferentemente, la temperatura de polimerización es de al menos 110 °C, más preferentemente de al menos 150 °C. La temperatura de polimerización puede ser de hasta 250 °C.
- 45 La presión en tal proceso de polimerización en solución se encuentra preferentemente en un intervalo de 1 a 10 MPa (de 10 a 100 bares), preferentemente 1,5 a 10 MPa (de 15 a 100 bares) y más preferentemente 2 a 10 MPa (de 20 a 100 bares).
El disolvente de hidrocarburo líquido usado es preferentemente un hidrocarburo C₅₋₁₂ que puede estar sin sustituir o sustituido con un grupo alquilo C₁₋₄, tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Más preferentemente, se usan disolventes de hidrocarburo C₆₋₁₀ sin sustituir.
- 50 Una tecnología en solución conocida adecuada para el proceso de acuerdo con la invención es la tecnología COMPACT.
- 55 Tales plastómeros adecuados también están disponibles en el mercado, entre otros, a través de Borealis con el nombre comercial Queo, a través de DOW Chemical Corp. (EE.UU.) con el nombre comercial Engage o Affinity o a través de Mitsui con el nombre comercial Tafmer.
- 60 De acuerdo con la invención, la composición de polímero, es decir, el plastómero, está reticulada. La reticulación se puede llevar a cabo mediante diferentes medios, tales como, por ejemplo, mediante reacción de radicales (por ejemplo, mediante peróxidos orgánicos), mediante un sistema de vulcanización de azufre o también mediante irradiación.
- 65

Preferentemente, el plastómero se reticula mediante el uso de peróxidos orgánicos como agente de reticulación. Más preferentemente, la reticulación se inicia con un peróxido que es líquido a temperatura ambiente (por ejemplo, temperatura ambiental), tal como peróxido de *terc*-butil cumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexano-3, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexano, carbonato de *terc*-butilperoxi 2-etilhexilo de 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano, etc. Tales peróxidos se conocen bien por parte de la persona experta en la materia. Estos se encuentran disponibles en el mercado a través de, por ejemplo, AkzoNobel con el nombre comercial Trigonox® o a través de Arkema con el nombre comercial Luperox®. Los ejemplos son Trigonox® 101, Luperox® 101, Trigonox® 145-E85, Trigonox® T, Luperox® 801, etc.

También resulta posible usar dos o más tipos diferentes de peróxido, que sean líquidos a temperatura ambiente (es decir, temperatura ambiental). Preferentemente, solo se usa un tipo de peróxido.

El peróxido o la mezcla de peróxido se usa en una cantidad del 0,1 % en peso hasta un máximo del 2,0 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso hasta el 1,8 % en peso, basándose en la composición de polímero.

Por tanto, en una realización preferida, la composición de polímero de acuerdo con la presente invención se prepara mediante la reticulación del plastómero con del 0,1 a un máximo del 2,0 % en peso de un peróxido o una mezcla de peróxido que es líquida a temperatura ambiente.

El plastómero adecuado en la presente invención puede estar en forma de polvo, grano o pella bien conocida. Las pellas significan, en el presente documento, generalmente, cualquier producto de polímero que se forma a partir de un polímero preparado en un reactor (obtenido directamente a partir del reactor) mediante la modificación posterior al reactor en partículas de polímero sólidas. Un proceso de modificación posterior al reactor bien conocido es la peletización de una mezcla en estado fundido de uno o más componentes de polímero y uno o más aditivos opcionales en un equipo de peletización para formar pellas sólidas. Las pellas pueden ser de cualquier tamaño y forma.

El agente de reticulación, por ejemplo, el peróxido, se puede incorporar al plastómero, por ejemplo, las pellas de plastómero, para formar un producto, preferentemente un producto de pella, en donde el producto, preferentemente, el producto de pella, comprende el componente de plastómero junto con el agente de reticulación. El agente de reticulación se puede incorporar al plastómero, por ejemplo, mediante el mezclado en estado fundido con el plastómero y mediante la peletización de la mezcla en estado fundido obtenida o mediante la impregnación del agente de reticulación en las pellas de plastómero sólidas.

Como alternativa, el agente de reticulación se puede proporcionar a una mezcla madre bien conocida o se puede inyectar directamente en el dispositivo, por ejemplo, la extrusora, en donde tiene lugar la reticulación. Preferentemente, el plastómero se impregna con peróxido o el peróxido se añade como mezcla madre, más preferentemente, el plastómero se impregna con peróxido.

En el proceso de reticulación, las condiciones de reticulación pueden variar dependiendo, entre otros, de los materiales usados. La reticulación se efectúa, por ejemplo, de una manera conocida, preferentemente a una temperatura elevada. Preferentemente, la temperatura más baja durante la etapa de reticulación es por encima de 140 °C, más preferentemente por encima de 150 °C. La reticulación se puede llevar a cabo en un medio líquido o gaseoso, tal como en una atmósfera de gas inerte, tal como N₂.

La etapa de reticulación se lleva a cabo en condiciones presurizadas para evitar la formación de huecos debida a los productos de descomposición volátiles de, por ejemplo, los peróxidos.

La presión durante la etapa de reticulación de la invención es típicamente de hasta 20 MPa (200 bares), tal como de hasta 18 MPa (180 bares), preferentemente de hasta 16 MPa (160 bares) en una atmósfera inerte.

Los plastómeros logran las propiedades elásticas deseadas cuando se reticulan.

Dicha composición de polímero reticulado puede comprender componentes adicionales, típicamente aditivos, tales como antioxidantes, aceleradores de reticulación, retardantes de quemado, adyuvantes de procesamiento, cargas, agentes de acoplamiento, absorbentes de ultravioleta, estabilizantes, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento, plastificantes, lubricantes, agentes de control de la viscosidad, adherentes, agentes antibloqueantes, tensioactivos, aceites diluyentes, neutralizantes de ácidos y/o desactivadores de metales. El contenido de dichos aditivos puede variar preferentemente del 0 al 8 % en peso, basándose en el peso total de la composición de polímero reticulado.

De acuerdo con la presente invención, también resulta posible que la composición de polímero reticulado comprenda cargas conductoras.

Las cargas conductoras adecuadas son los negros de carbono conductores y los materiales en partículas de metales, preferentemente el negro de carbono conductor. El negro de carbono puede ser cualquier negro de carbono convencional usado en las capas semiconductoras de los cables de alimentación y accesorios de cable.

Preferentemente, el negro de carbono tiene una o más de las siguientes propiedades: a) un tamaño de partícula primaria de al menos 5 nm, que se define como el diámetro de partícula promedio en número de acuerdo con la ASTM D3849-95a, b) un índice de yodo de al menos 30 mg/g. de acuerdo con la ASTM D1510. y c) un índice de absorción de aceite de al menos 30 ml/100 g, que se mide de acuerdo con la ASTM D2414.

Los ejemplos no limitantes de negros de carbono son, por ejemplo, negro de carbono de acetileno, negro de carbono de horno y negro de carbono Ketjen, preferentemente negro de carbono de horno y negro de carbono de acetileno.

Además, se pueden añadir cargas conductoras no lineales, que mejoran las propiedades de clasificación de campo eléctrico. Tales cargas conductoras no lineales adecuadas son carburo de silicio (SiC), óxido de zinc (ZnO), que está dotado, opcionalmente, con hasta el 15 % de diversos óxidos de metales, además, SnO₂, TiO₂ o polímeros conductores, tales como la base de emeraldina de polianilina (PANI-EB).

Si las cargas conductoras están presentes en la composición de polímero de acuerdo con la presente invención, la cantidad de las cargas conductoras, tales como el negro de carbono, es al menos de tal manera que se obtiene una composición semiconductor.

Dependiendo del uso deseado, tal como la conductividad de la carga conductora, tal como el negro de carbono, y la conductividad de la composición, la cantidad de la carga conductora, tal como el negro de carbono, puede variar. Preferentemente, la composición de polímero comprende del 10 al 50 % en peso de carga conductora, preferentemente negro de carbono, basándose en el peso de la composición.

Las cargas conductoras, en caso de estar presentes, se añaden al plastómero antes de la reticulación.

La composición de polímero reticulado de acuerdo con la presente invención se caracteriza por las siguientes propiedades:

la composición de polímero reticulado tiene un valor de dureza Shore A medido de acuerdo con la ISO 868 de igual a o por debajo de 80, preferentemente por debajo de 75.

La composición de polímero reticulado tiene, además, un alargamiento a la rotura medido de acuerdo con la ISO 527-2 de al menos el 300 %, preferentemente de al menos el 400 %.

La deformación permanente por compresión es una medida de la capacidad del material para conservar sus propiedades elásticas después de una exposición prolongada a tensiones de compresión. Cuando los materiales de caucho se mantienen con compresión, se pueden producir cambios físicos o químicos que impidan que el caucho vuelva a su dimensión original después de la liberación de la fuerza de deformación. La deformación permanente por compresión de un material se define como la deformación que queda después de haberse retirado la fuerza de deformación.

Por tanto, en una realización preferida, la composición de polímero reticulado tiene, además, un valor de deformación permanente por compresión medido de acuerdo con la DIN ISO 815 B (150 °C, 24 h) de por debajo del 25 %, preferentemente por debajo del 20 %.

Además, se prefiere que la composición de polímero reticulado de acuerdo con la presente invención tenga un alargamiento a la deformación permanente en caliente medido de acuerdo con la EN60811-2-1 después de 15 min a 200 °C y a una carga de 20 N/cm² de menos del 100 %, preferentemente de menos del 80 %, más preferentemente de menos del 60 %, más preferentemente de menos del 60 %, incluso más preferentemente de menos del 50 % y lo más preferentemente de menos del 40 %.

En el aislamiento de cables, la norma (es decir, IEC 62067) determina un alargamiento máximo después de 15 min a 200 °C con 20 N/cm² del 175 %, pero, en el ámbito, un valor de deformación permanente en caliente por debajo del 100 % se establece como buena red reticulada.

La composición de polímero reticulado de acuerdo con la presente invención alcanza valores aún más bajos, lo que significa que las propiedades de deformación plástica a alta temperatura son superiores y que los materiales tienen una red densamente reticulada.

Debido a las propiedades ventajosas descritas anteriormente de la composición de polímero reticulado de la presente invención, la composición se puede usar para la preparación de capas de aislamiento, así como de capas semiconductoras, de accesorios de cable, tales como uniones o cabezas de cable.

Preferentemente, la composición se usa para la preparación de capas de aislamiento, así como de capas semiconductoras, de uniones de cable moldeadas previamente. Más preferentemente, la composición se usa para la preparación de capas de aislamiento de uniones de cable moldeadas previamente.

Por lo tanto, una realización adicional de la presente invención son también las capas de aislamiento y capas semiconductoras de accesorios de cable que comprenden la composición de polímero reticulado de la presente invención, preferentemente las capas de aislamiento y capas semiconductoras de uniones de cable moldeadas previamente y más preferentemente las capas de aislamiento de uniones de cable moldeadas previamente.

Por lo tanto, otra realización adicional de la presente invención es una unión de cable moldeada previamente que comprende al menos una capa de aislamiento preparada a partir de la composición de polímero reticulado de la presente invención.

Parte experimental

Métodos

Preparación de muestras para ensayos mecánicos

- 5 Se prepararon placas moldeadas por compresión (4 mm de espesor) usando un programa de moldeo por compresión que consistía en una fase de fusión a 2 MPa (20 bares) de presión a 130 °C, seguido de un aumento de presión hasta 16 MPa (160 bares) y un aumento de temperatura hasta 180 °C. Esto garantizó que el material se fundiera adecuadamente antes de la descomposición de peróxido. Se usó peróxido de *terc*-butil cumilo (Luperox 801, 1,5 % en peso) para iniciar la reticulación. Después del moldeo, las placas se desgasificaron a 70 °C durante 24 horas.

Shore A

El valor de dureza Shore A se mide de acuerdo con la ISO 868 en muestras de ensayo preparadas de acuerdo con el método de preparación de muestras descrito anteriormente.

Alargamiento a la rotura

El alargamiento a la rotura se mide de acuerdo con la ISO 527-2 en muestras de ensayo preparadas de acuerdo con el método de preparación de muestras descrito anteriormente. La medición se realizó a una temperatura de 23 °C con una velocidad de cruceta de 250 mm/min para la determinación del alargamiento a la rotura.

Deformación permanente por compresión

El valor de deformación permanente por compresión se mide de acuerdo con la DIN ISO 815 B (150 °C, 24 h).

Ensayo de alargamiento a la deformación permanente en caliente

Se prepararon placas moldeadas por compresión con un espesor de 1 mm usando el mismo método de reticulación que se ha descrito anteriormente.

El ensayo de deformación permanente en caliente se realizó de acuerdo con la EN60811-2-1 (ensayo de deformación permanente en caliente) mediante la medición de la deformación térmica.

Se prepararon tres muestras con mancuernas de acuerdo con la ISO 527 5A a partir de las placas reticuladas de 1 mm de espesor.

Las líneas de referencia se marcaron a 20 mm de distancia en las mancuernas. Cada muestra de ensayo se fijó verticalmente desde el extremo superior de la misma en el horno y la carga de 20 N/cm² se adhirió al extremo inferior de cada muestra de ensayo. Después de 15 min, a 200 °C en horno, se midió la distancia entre las líneas marcadas previamente y se calculó el porcentaje de alargamiento a la deformación permanente en caliente, % de alargamiento. Se indicó el promedio de los tres ensayos.

El MFR₂ (190 °C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

La densidad se mide de acuerdo con la ISO 1183.

Temperatura de fusión T_m

La temperatura de fusión T_m se midió con un dispositivo de calorimetría de barrido diferencial (DSC en inglés) Q2000 de TA Instruments de acuerdo con la ISO 11357-3 en muestras de 5 a 10 mg. Las temperaturas de fusión se obtuvieron en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min entre 30 °C y 180 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como picos de las endotermas y exotermas en el ciclo de enfriamiento y el segundo ciclo de calentamiento, respectivamente.

El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la polidispersidad (M_w/M_n) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC en inglés) de acuerdo con el siguiente método:

el peso molecular promedio en peso M_w y la polidispersidad (M_w/M_n), en donde M_n es el peso molecular promedio en número y M_w el peso molecular promedio en peso, se miden mediante un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea, se usó con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) a través de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-di-*terc*-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de la solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno amplios bien caracterizados. Se prepararon todas las muestras mediante la disolución de 5-10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que en la fase móvil) y su mantenimiento durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

El contenido de comonomero en polietileno se midió de una manera conocida basándose en la espectroscopía

infrarroja por transformada de Fourier (FTIR en inglés) calibrada con RMN-13C, usando un espectrómetro de IR Nicolet Magna 550 junto con el soporte lógico de FTIR Nicolet Omnic.

Las películas que tenían un espesor de aproximadamente 250 µm se moldearon por compresión a partir de las muestras.

- 5 Se prepararon películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro del intervalo de número de onda de 1.430 a 1100 cm⁻¹. La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección del denominado momento basal corto o largo o ambos. El momento basal corto se extiende en aproximadamente 1.410 - 1.320 cm⁻¹ a través de los puntos mínimos y el momento basal largo aproximadamente entre 1.410 y 1.220 cm⁻¹. Resulta necesario realizar, de manera específica, las calibraciones para cada tipo de momento basal. Asimismo, el contenido de comonomero de la muestra no conocida necesita encontrarse dentro del intervalo del contenido de comonomero de las muestras de calibración.

Ejemplos:

Materiales usados:

Se usaron 3 plastómeros de etileno-octeno (P1, P2 y P3) en los experimentos. Los plastómeros se produjeron en un proceso de polimerización en solución (tecnología Compact) que usaba un catalizador de metalloceno y tenían las siguientes propiedades, tal como se muestran en la Tabla 1.

Los plastómeros están disponibles en el mercado a través de Borealis con los nombres comerciales Queo 7001LA (P1), Queo 6800LA (P2) y Queo 7007LA (P3).

Tabla 1

Plastómero P1	Propiedad	Unidad	Valor
	Densidad	kg/m ³	870
	MFR ₂	g/10 min	1
	Punto de fusión	°C	56
	Contenido de C ₈	% en peso	30,7
	Contenido de C ₂	% en peso	69,3
	MWD		3,2
Plastómero P2	Propiedad	Unidad	Valor
	Densidad	kg/m ³	868
	MFR ₂	g/10 min	0,5
	Punto de fusión	°C	49
	Contenido de C ₈	% en peso	31,3
	Contenido de C ₂	% en peso	68,7
	MWD		3,4
Plastómero P3	Propiedad	Unidad	Valor
	Densidad	kg/m ³	870
	MFR ₂	g/10 min	6,6
	Punto de fusión	°C	48
	Contenido de C ₈	% en peso	33,0
	Contenido de C ₂	% en peso	77,0
	MWD		2,6

Además, se usaron tres plastómeros disponibles en el mercado (Engage 8100, 8150 y 8842, todos disponibles en el

mercado a través de DOW):

Tabla 2:

Engage 8100 (P4)	Propiedad	Unidad	Valor
	Densidad	kg/m ³	870
	MFR ₂	g/10 min	1
	Punto de fusión	°C	60
	Contenido de C ₈	% en peso	33,0
	Contenido de C ₂	% en peso	67,0
	MWD		2,7
Engage 8150 (P5)	Propiedad	Unidad	Valor
	Densidad	kg/m ³	868
	MFR ₂	g/10 min	0,5
	Punto de fusión	°C	55
	Contenido de C ₈	% en peso	33,6
	Contenido de C ₂	% en peso	63,4
	MWD		2,1
Engayti 8842 (P6)	Propiedad	Unidad	Valor
	Densidad	kg/m ³	857
	MFR ₂	g/10 min	1
	Punto de fusión	°C	38
	Contenido de C ₈	% en peso	39,2
	Contenido de C ₂	% en peso	60,8
	MWD		2,7

5 Reticulación

Los plastómeros se impregnaron con Luperox® 801 (peróxido de *tert*-butil cumilo, proporcionado por Arkema) a temperatura ambiental durante 5 horas y, a continuación, se convirtieron en placas moldeadas por compresión, tal como se describe en la Preparación de muestras para ensayos mecánicos.

Las cantidades de peróxido añadidas y las propiedades de la composición de polímero reticulado se pueden observar en la Tabla 3.

Tabla 3

Plastómero		P1	P2	P3	P4	P5	P6
POX	% en peso	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
EAB	%	551	555	614	633	633	431
Shore A		74	73	72	73	70	53
CS	%	7,3	7,7	17	19	16	16

ES 2 818 734 T5

(continuación)

Plastómero		P1	P2	P3	P4	P5	P6
SH	%	11	11	20	20	18	22
POX Luperox 801 EAB alargamiento a la rotura CS deformación permanente por compresión (150 °C, 24 h) HS deformación permanente en caliente, alargamiento después de 15 min							

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de polímero reticulado que comprende
 - a) al menos un plastómero que cumple las características (i) y (ii)
 - (i) ser un copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina C₄ a C₈ y
 - (ii) tener una densidad (de acuerdo con la ISO 1183) en el intervalo de 855 kg/m³ a 890 kg/m³,
 - b) opcionalmente, cargas conductoras,de modo que la composición tiene
 - un valor de Shore A medido de acuerdo con la ISO 868 de igual a o por debajo de 80 y
 - un alargamiento a la rotura medido de acuerdo con la ISO 527-2 de al menos el 300 % y
 - en donde otros polímeros distintos del plastómero están sustancialmente ausentes;para preparar capas de aislamiento y/o capas semiconductoras de accesorios de cable.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, de modo que la composición tiene un valor de deformación permanente por compresión medido de acuerdo con la DIN ISO 815 B (150 °C, 24 h) de por debajo del 25 %, preferentemente por debajo del 20 %.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, de modo que la composición tiene un alargamiento a la deformación permanente en caliente medido de acuerdo con la EN60811-2-1 después de 15 min a 200 °C y a una carga de 20 N/cm² de menos del 100 %, preferentemente de menos del 80 %.
4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de modo que el plastómero se caracteriza, además, por
 - (i) un contenido de comonómero en el intervalo del 20,0 % en peso al 45,0 % en peso,
 - (ii) un índice de fluidez (ISO 1133, 2,16 kg y 190 °C) en el intervalo de 0,1 g/10 min hasta 50,0 g/10 min,
 - (iii) un punto de fusión (DSC, ISO 11357-1) por debajo de 100 °C y
 - (iv) una distribución de peso molecular Mw/Mn en el intervalo de 2,0 a 4,0.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, de modo que el plastómero se produce en un proceso de polimerización en solución de alta temperatura a temperaturas superiores a 100 °C en presencia de un catalizador de metaloceno.
6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de modo que el plastómero reticulado se ha preparado mediante la reticulación del plastómero a través de la reticulación con peróxido.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, de modo que el plastómero reticulado se ha preparado a través de la reticulación con peróxido con del 0,1 a un máximo del 2,0 % en peso de un peróxido que es líquido a temperatura ambiente.
8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de modo que las cargas conductoras opcionales
 - (i) se pueden seleccionar de negro de carbono de acetileno, negro de carbono de horno o negro de carbono Ketjen o mezclas de los mismos
 - (ii) se añaden en una cantidad del 20,0 al 45,0 % en peso, basándose en la composición de polímero reticulado antes de la reticulación del plastómero.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, de modo que, además de las cargas conductoras, se pueden añadir cargas conductoras no lineales, que mejoran las propiedades de clasificación de campo eléctrico, de modo que estas cargas conductoras no lineales se seleccionan de carburo de silicio (SiC), óxido de zinc (ZnO), que está dotado, opcionalmente, con hasta el 15 % de diversos óxidos de metales, SnO₂, TiO₂ o polímeros conductores, tales como la base de emeraldina de polianilina (PANI-EB).
10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, de modo que el accesorio de cable es una unión de cable moldeada previamente.
11. Capas de aislamiento y/o capas semiconductoras de accesorios de cable que comprenden la composición de polímero reticulado como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-9 anteriores.
12. Capa de aislamiento de una unión de cable moldeada previamente que comprende la composición de polímero reticulado como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-9 anteriores.

13. Unión de cable moldeada previamente que comprende al menos una capa de aislamiento preparada a partir de la composición de polímero reticulado como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-9 anteriores.