

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 632**

51 Int. Cl.:
H01B 1/24 (2006.01)
H01B 5/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07859117 .9**
96 Fecha de presentación: **14.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2223309**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **ARTÍCULO ELÉCTRICO QUE COMPRENDE AL MENOS UN ELEMENTO FABRICADO DE UN MATERIAL POLIMÉRICO SEMICONDUCTOR Y UNA COMPOSICIÓN POLIMÉRICA SEMICONDUCTORA.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.12.2011

73 Titular/es:
PRYSMIAN S.P.A.
VIALE SARCA 222
20126 MILANO, IT

72 Inventor/es:
GALLETTI, Franco

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 369 632 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

Artículo eléctrico que comprende al menos un elemento fabricado de un material polimérico semiconductor y una composición polimérica semiconductor

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un artículo eléctrico, en particular un cable eléctrico o un accesorio del mismo, tal como una unión de cables o una terminación de cables, que comprende al menos un elemento fabricado de un material polimérico semiconductor, y una composición polimérica semiconductor.

Los cables eléctricos, en particular cables eléctricos para alta tensión o medio, comprenden normalmente al menos un conductor eléctrico, al menos una capa aislante y al menos una capa semiconductor. En particular, una primera
10 capa semiconductor se coloca normalmente entre el conductor eléctrico y la capa aislante, mientras que una segunda capa semiconductor se aplica en contacto con la superficie externa de la capa aislante. En algunas aplicaciones, el cable está equipado adicionalmente con al menos una protección metálica situada en una posición radialmente externa con respecto a la segunda capa semiconductor. Las capas semiconductoras funcionan para proporcionar un campo eléctrico uniforme alrededor del aislante del cable reduciendo el gradiente potencial sobre la
15 superficie de los conductores trenzados y dentro de la protección metálica, y para evitar la descarga por efecto corona en la superficie de los conductores trenzados y el aislante. Además, las capas semiconductoras deberían proteger el cable del daño causado por el calentamiento de los conductores debido a corriente de cortocircuito.

Los elementos fabricados de materiales poliméricos semiconductores también se usan en accesorios de cables eléctricos, en particular en uniones de cables y terminaciones de cables, cuando sea imprescindible, con el fin de
20 evitar una ruptura eléctrica, para proporcionar los accesorios con dichos elementos situados en concordancia con las zonas en las que el aislamiento del cable y/o capas semiconductoras se interrumpen de tal forma que se evitan concentraciones excesivas de líneas de flujo del campo eléctrico.

Los elementos, y particularmente las capas, fabricados de materiales poliméricos semiconductores se producen normalmente por extrusión de composiciones poliméricas que contienen al menos un negro de carbono en forma de
25 carga eléctricamente conductora. La conductividad del negro de carbono está correlacionada generalmente con su estructura morfológica, que se puede caracterizar por diferentes parámetros experimentales, en particular por el área de superficie específica, medida de acuerdo con el procedimiento BET (Brunauer, Emmett y Teller), y porosidad, medida por medio de absorción de aceite (DBP) dibutil ftalato. Normalmente, los negros de carbón que tienen valores elevados de área de superficie BET y valores elevados de absorción DBP tienen valores elevados de
30 conductividad y se dice que son "muy estructurados". Véase, por ejemplo, los documentos US 5.733.480, US 5.476.612 y US 6.441.984.

Existe la amplia necesidad de aumentar la conductividad de los materiales poliméricos de tal forma que produzcan elementos semiconductores para artículos eléctricos como los descritos anteriormente que tienen una eficacia aumentada y/o espesor reducido.

35 Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos nº 4.585.578 se refiere a un material complejo plástico eléctricamente conductor que contiene en forma de constituyentes esenciales del 30% al 80% en peso de material complejo plástico básico (componente A), del 5% al 40% en peso de negro de carbono eléctricamente conductor (componente B) y del 5% al 65% en peso de grafito como carga inorgánica (componente C), en relación con el contenido total de los componentes esenciales. El material complejo plástico puede incluir diferentes productos
40 poliméricos, tales como, entre otros, resinas termoendurecibles, resinas termoplásticas tales como poliolefinas, poliestireno, gomas de silicona tales como SBR, goma de butadieno, poliisopreno, goma EP, NBR o gomas de poliuretano. Preferiblemente, el negro de carbono eléctricamente conductor tiene un tamaño de particular que varía entre 30 nm y 46 nm, un área de superficie que varía entre 245 m²/g y 1000 m²/g, absorción de aceite DBP que varía entre 160 ml/100 g y 340 ml/100 g. Como componente C, el grafito se puede usar como es o se puede
45 estimular para mejorar adicionalmente la conductividad eléctrica del material complejo plástico conductor. Se dice que las composiciones anteriores tienen una conductividad eléctrica y fuerza mecánica elevadas, y también una resistividad volumétrica que no se ve afectada por la variación de temperatura.

La Patente de Estados Unidos nº 5.476.612 se refiere a un procedimiento para preparar composiciones poliméricas que se vuelven antiestáticas o eléctricamente conductoras incorporando en un polímero de matriz no conductor una
50 combinación de: (A) un primer material conductor finamente dividido, a saber negro de carbono conductor con un área de superficie BET de más de 80 m²/g o un polímero orgánico intrínsecamente conductor en forma complejada; y (B) un segundo material conductor finamente dividido, a saber, grafito o un polímero intrínsecamente conductor en forma complejada, que es distinto al material usado como material A, o un polvo de metal; y/o (C) un material no conductor finamente dividido que tiene un tamaño de partícula medio por debajo de 50 µm. En un contenido en
55 aditivos dado en la matriz del polímero, la conductividad del compuesto se aumenta significativamente si un

material A conductor finamente dividido (tamaño de partícula medio preferido $\leq 1 \mu\text{m}$) se combina con otro material conductor B que está constituido preferiblemente por partículas más grandes de $> 0,5 \mu\text{m}$, por ejemplo, aproximadamente $10 \mu\text{m}$ (de $1 \mu\text{m}$ a $50 \mu\text{m}$), y/o un material no conductor C que tiene un tamaño de partícula medio de <10 micrómetros. Los grafitos son adecuados como material B. En particular, se prefiere el grafito intercalado, por ejemplo grafito cargado con cloruro de cobre (III) o con cloruro de níquel (III). Se puede usar otro grafito de electrodo o grafito natural. También es útil el metal como material B. Como material C se pueden usar esencialmente todos los pigmentos, cargas y otros materiales particulados no conductores que no se pueden fusionar en condiciones de procesamiento o materiales que son insolubles en la matriz polimérica y que tienen un tamaño de partícula medio de aproximadamente 50 micrómetros o menor.

La Patente de Estados Unidos nº 5.733.480 se refiere a composiciones de poliolefina semiconductoras compuestas por: (a) del 85% al 94% en peso de polietileno que tiene una densidad de $0,910 \text{ g/cm}^3$ a $0,935 \text{ g/cm}^3$ e índice de fusión de 2 g/10 min a 15 g/10 min ; y (b) del 6% al 15% en peso de una mezcla de negro de carbono que está constituida esencialmente por: (i) del 10% al 90% de negro de carbono muy conductor que tiene un tamaño de partícula de 10 nm a 50 nm , área de superficie BET superior a $500 \text{ m}^2/\text{g}$, número de adsorción DBP de 200 ml/100 g a 600 ml/100 g y contenido en compuestos volátiles del 2% o menos; y (ii) del 90% al 10% de negro de carbono conductor que tiene un tamaño de partícula de 10 nm a 50 nm , área de superficie BET de $125 \text{ m}^2/\text{g}$ a $500 \text{ m}^2/\text{g}$, número de adsorción DBP de 80 ml/100 g a 250 ml/100 g y contenido en compuestos volátiles del 2% o menos. Se dice que las composiciones anteriores se pueden procesar fácilmente de tal forma que se extruyen en películas y recubrimientos que tienen alta conductividad, buena opacidad y buena calidad de superficie. Además, en vista de la capacidad para usar niveles de negro de carbono del 15% e inferiores, las películas y recubrimientos resultantes también pueden presentar buenas propiedades de flexibilidad y mecánicas. El equilibrio anterior de propiedades y procesabilidad se consigue a través del uso de una combinación de dos negros conductores de estructuras diferentes.

La Patente de Estados Unidos nº 6.441.084 se refiere a composiciones semiconductoras de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tienen procesabilidad y extrusionabilidad mejoradas para las aplicaciones de hilos y cables. Las composiciones de extrusión semiconductoras comprenden: (a) del 75% al 95% en peso, en base al peso total de la composición, de una resina básica que comprende polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de $0,890 \text{ g/cm}^3$ a $0,925 \text{ g/cm}^3$ e índice de fusión de $0,3 \text{ g/10 min}$ a 15 g/10 min ; y (b) del 5% al 25% en peso, basado en el peso total de la composición, de una mezcla de negro de carbono que contiene una porción principal de un negro de carbono conductor de estructura superior y una porción secundaria de un negro de carbono conductor de estructura inferior. Preferiblemente, el negro de estructura superior tiene un área de superficie BET mayor de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ y número de adsorción de dibutil ftalato de 200 ml/g a 600 ml/g y el negro de estructura inferior tiene un área de superficie BET de $125 \text{ m}^2/\text{g}$ a $500 \text{ m}^2/\text{g}$ y número de adsorción de dibutil ftalato de 80 ml/g a 250 ml/g .

La Solicitud de Patente de Estados Unidos nº 2007/0007495 se refiere a una composición que comprende poliéster que contiene negro de carbono, que comprende \leq aproximadamente el 3,5% en peso de negro de carbono que tiene una DBP (adsorción de aceite dibutil ftalato) $>$ aproximadamente $420 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. La composición puede comprender \leq aproximadamente el 15% en peso de negro de carbono que tiene una DBP entre aproximadamente $220 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ y aproximadamente $420 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. La composición también puede comprender \leq aproximadamente el 15% en peso de negro de carbono que tiene una DBP entre aproximadamente $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ y aproximadamente $210 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. Se dice que el nivel reducido de negros de carbón en las composiciones de poliéster anteriores consigue las propiedades eléctricas deseadas sin deteriorar indebidamente las otras propiedades valoradas de viscosidad de fusión, procesamiento y artículo conformado.

La composición o poliéster se puede cargar con aproximadamente del 1% a aproximadamente el 40% de varias cargas orgánicas, inorgánicas y de arcilla, que incluyen, entre otros, fibras de grafito. Dicha carga puede mejorar la dureza de la composición, aumentar el módulo de Young, mejorar las propiedades de plegado, mejorar la rigidez de la película, recubrimiento, laminado, o artículo moldeado, reducir el coste, y reducir la tendencia de la película, recubrimiento o laminado para bloquear o auto-adherir durante el procesamiento o uso. El poliéster que contiene negro de carbono se puede recubrir o laminar sobre un sustrato. Los sustratos recubiertos pueden tener una diversidad de usos, incluyendo, entre otros, fundas de cable semiconductoras.

La solicitud de Patente EP Nº 1 052 654 A1 se refiere a un cable de energía eléctrica que tiene una cobertura semiconductor. El cable comprende uno o más conductores eléctricos, estando rodeado cada conductor eléctrico por una capa que comprende: (a) polietileno; polipropileno; o mezclas de los mismos; (b) nanotubos de carbono; (c) opcionalmente, un negro de carbono conductor distinto a los nanotubos de carbono; y (d) opcionalmente un copolímero de acrilonitrilo y butadieno, en el que el acrilonitrilo está presente en una cantidad de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 60% en peso basado en el peso del copolímero o una goma de silicona. Los nanotubos de carbono están hechos de carbono y son partículas de fibras de tamaño sub-micrométrico muy resistentes que tienen una configuración y estructura morfológica gráfica. Un nanotubo de carbono típico se puede

describir como un tubo formado por ocho capas de láminas de grafito enrollados que tienen un núcleo hueco de 0,0005 micrómetros de diámetro y un diámetro exterior de 0,01 micrómetros (100 Angstroms). Su área de superficie BET es de aproximadamente 250 m²/g; y la absorción DBP es 450 cm³/100 g. Cuando los nanotubos de carbono son esencialmente el único carbono en la composición de capa semiconductor, se pueden usar en cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 35 partes en peso por 100 partes en peso de componente (a). Cuando se usan junto con otro negro de carbono conductor, la relación ponderal de nanotubos de carbono a negro de carbono conductor puede ser de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1, y el total de nanotubos de carbono y otros negros de carbono conductores puede variar entre aproximadamente 5 hasta aproximadamente 80 partes en peso por 100 partes en peso de componente (a). El componente (c) es opcional, y puede ser un negro de carbono conductor convencional comúnmente usado en protecciones semiconductoras (las categorías descritas por ASTM N550, N472, N351, N110, negros de Ketjen y negros de acetileno). Cuando el carbono es esencialmente nanotubos de carbono, se dice que la rugosidad de la interfaz entre el aislamiento y la protección semiconductor se elimina y se dice que la limpieza de la protección semiconductor se aumenta.

Sumario de la invención

15 El solicitante se ha encontrado el problema de proporcionar artículos eléctricos, en particular cables eléctricos o accesorios de los mismos, que incluyen al menos un elemento hecho a partir de un material polimérico semiconductor que tiene conductividad aumentada mientras que mantiene las propiedades mecánicas satisfactorias usando al menos un polímero elastomérico cargado con al menos un negro de carbono muy estructurado.

20 En lo que se refiere a esto, el Solicitante ha descubierto que las soluciones propuestas en la técnica para aumentar la procesabilidad de composiciones semiconductoras termoplásticas basadas en poliolefinas, tales como LLDPE, usando mezclas de negros de carbono que tienen estructuras diferentes y de esta forma conductividades diferentes (véase, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos anteriormente tratadas nº 5.733.480 y 6.441.084) no dan resultados satisfactorios cuando las composiciones semiconductoras están basadas en polímeros elastoméricos, cuya viscosidad aumenta drásticamente cuando se aumenta la cantidad de negros de carbono muy estructurados.

25 Esto da como resultado una procesabilidad reducida de tal forma que hace difícil o incluso imposible extruir elementos semiconductores, en particular en forma de capas finas, con la uniformidad deseada. La presencia de defectos e irregularidades perjudica inevitablemente las propiedades eléctricas y mecánicas.

30 En un intento de resolver los problemas anteriores, el Solicitante intentó mejorar la procesabilidad de las composiciones anteriores añadiendo y/o aumentando la cantidad de ayudas de procesamiento normalmente usadas para procesar composiciones elastómeras, tales como aceites parafínicos o aromáticos. Sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios en absoluto, ya que la cantidad aumentada de aceites produjo una deficiencia en las propiedades mecánicas y de la conductividad en el artículo resultante.

35 El solicitante ha descubierto ahora que es posible producir artículos eléctricos que comprenden al menos un elemento hecho a partir de un material polimérico semiconductor que tiene funcionamiento eléctrico mejorado y propiedades mecánicas mejoradas por medio del procesamiento de una composición semiconductor como se define a continuación en la presente memoria descriptiva, que comprende al menos un polímero elastomérico y al menos una mezcla de cargas dispersada en éste, comprendiendo dicha al menos una mezcla de cargas al menos un negro de carbono que tiene alta conductividad, al menos un negro de carbono que tiene conductividad media-baja y al menos un grafito que tiene un área de superficie baja.

40 Por tanto, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un artículo eléctrico que comprende al menos un elemento hecho a partir de un material polimérico semiconductor, en el que dicho al menos un elemento se obtiene por reticulación de una composición polimérica semiconductor que comprende:

(a) al menos un polímero elastomérico;

45 (b) una mezcla de cargas que comprende: (i) al menos un primer negro de carbono que tiene un número de absorción de dibutil ftalato (DBP) desde 250 ml/100 g hasta 600 ml/100 g; (ii) al menos un segundo negro de carbono, distinto al primero, que tiene un número de absorción de dibutil ftalato (DBP) desde 80 ml/100 g hasta 250 ml/100 g; y

(c) al menos un grafito que tiene un área de superficie específica, medida de acuerdo con el procedimiento BET, no superior a 20 m²/g.

50 De acuerdo con una realización preferida, el artículo eléctrico es un cable eléctrico.

De acuerdo con otra realización preferida, el artículo eléctrico es una unión de cable eléctrico.

De acuerdo con otra realización preferida, el artículo eléctrico es una terminación de cable eléctrico.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una composición polimérica semiconductora que comprende:

- (a) al menos un polímero elastomérico,
 - (b) una mezcla de cargas que comprende: (i) al menos un primer negro de carbono que tiene un número de absorción de dibutil ftalato (DBP) desde 250 ml/100 g hasta 600 ml/100 g; (ii) al menos un segundo negro de carbono, distinto al primero, que tiene un número de absorción de dibutil ftalato (DBP) desde 80 ml/100 g hasta 250 ml/100 g; y
 - (c) al menos un grafito que tiene un área de superficie específica, medida de acuerdo con el procedimiento BET, no superior a 20 m²/g.
- 5
- 10 A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, salvo que se indique de otra forma, todos los números que expresan cantidades, calidades, porcentajes, etc., se entiende que se pueden modificar en todos los ejemplos por medio del término "aproximadamente". También, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximos y mínimos descritos e incluyen cualquier intervalo intermedio, que se pueda enumerar específicamente o no en la presente memoria descriptiva.
- 15 De acuerdo con una realización preferida, la composición polimérica semiconductora de acuerdo con la presente invención comprende de 25 phr a 250 phr, preferiblemente de 60 phr a 150 phr, de la mezcla de cargas.
- A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones, el término "phr" se refiere a las partes en peso de un componente dado (o mezcla de componentes) de la composición polimérica por 100 partes en peso del polímero elastomérico.
- 20 Preferiblemente, la mezcla de cargas comprende: (i) del 10% al 80% en peso, preferiblemente del 25% al 70% en peso, de al menos un primer negro de carbono; (ii) del 20% al 90% en peso, preferiblemente del 30% al 75% en peso, de al menos un segundo negro de carbono, estando expresados los porcentajes en peso con respecto al peso total de la mezcla de cargas.
- 25 De acuerdo con una realización preferida, la composición polimérica semiconductora de acuerdo con la presente invención comprende de 0,5 phr a 70 phr, preferiblemente de 2 phr a 40 phr, de al menos un grafito que tiene un área de superficie específica no superior a 20 m²/g.
- 30 En la presente descripción y en las reivindicaciones subsiguientes, como "polímero elastomérico" se entiende un homopolímero o copolímero de estructura sustancialmente amorfa que consigue las propiedades elásticas deseadas cuando se reticula. De acuerdo con la naturaleza química del polímero elastomérico la reticulación se puede llevar a cabo por diferentes medios, tales como reacción radical (por ejemplo por peróxidos orgánicos), por medio de un sistema de vulcanización de azufre, o también por irradiación.
- Preferiblemente, al menos un polímero elastomérico de la presente invención se puede seleccionar de:
- (i) polímeros elastoméricos de dieno, generalmente que tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de 20°C, preferiblemente en el intervalo entre 0°C y -90°C;
 - (ii) polietilenos clorados o clorosulfonados;
 - (iii) copolímeros elastoméricos de al menos una mono-olefina con al menos un comonomero olefínico o un derivado del mismo;
 - (iv) gomas de poliéster;
 - (v) gomas de poliuretano.
- 40 En lo que se refiere a los polímeros elastoméricos de dieno (i), pueden ser de origen natural o se pueden obtener por polimerización en solución, polimerización en emulsión o polimerización en fase gaseosa de al menos una diolefina conjugada, opcionalmente mezclada con al menos un comonomero seleccionado de monovinilarenos y/o comonomeros polares en una cantidad de no más del 60% en peso.
- 45 La diolefina conjugada generalmente contiene de 4 a 12, preferiblemente de 4 a 8, átomos de carbono, y opcionalmente puede contener al menos un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo. Se puede seleccionar preferiblemente del grupo que comprende: 1,3-butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, o mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno e isopreno.

Los monovinilarenos que se pueden usar opcionalmente en forma de comonómeros generalmente contienen de 8 a 20, preferiblemente de 8 a 12, átomos de carbono, y se pueden seleccionar preferiblemente de: estireno, 1-vinilnaftaleno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-p-tolielstireno, o mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente estireno.

- 5 Los comonómeros polares se pueden seleccionar preferiblemente de: vinilpiridina, vinilquinolina, ésteres del ácido acrílico y del ácido acrilácido, nitrilos o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilonitrilo, o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el polímero elastomérico de dieno (i) se puede seleccionar de: cis-1,4-poliisopreno (natural o sintético, preferiblemente goma natural), 3,4-poliisopreno, polibutadieno, policloropreno, copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrilo (NBR), copolímeros de estireno/1,3-butadieno (SBR), copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrilo, o mezclas de los mismos. En particular se prefieren los copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrilo (NBR), disponibles, por ejemplo, bajo la marca comercial Krynac™ de Lanxess **Deutschland GmbH**.

- 15 En lo que se refiere a los polietilenos clorados o clorosulfonados (ii), se pueden obtener por cloración o clorosulfonación de polietileno.

La cloración de polietileno se lleva a cabo generalmente a través de la reacción radical de polietileno con cloro activado por medio de radiación UV o por peróxidos. El contenido en cloro en el polímero final es generalmente desde el 25% hasta el 45% en peso. Las categorías comerciales están disponibles por ejemplo, bajo la marca comercial Tyrin™ de The Dow **Chemical Co.**

La clorosulfonación de polietileno se lleva a cabo generalmente disolviendo polietileno en un disolvente clorado y saturando dicha solución con dióxido de azufre y cloro bajo radiación UV. El contenido en cloro en el polímero final es generalmente del 20% al 45% en peso, mientras que el contenido en azufre es generalmente de 0,8% al 2% en peso. Las categorías comerciales están disponibles por ejemplo, bajo la marca comercial Hypalon™ de Du **Pont Performance Elastomers LLC**.

En lo que se refiere a los copolímeros elastoméricos (iii), se pueden obtener por copolimerización de al menos una monoolefina con al menos un comonómero olefínico o un derivado del mismo. Las monoolefinas se pueden seleccionar de: etileno y α -olefinas que contienen generalmente de 3 a 12 átomos de carbono, tales como: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, o mezclas de los mismos. Se prefieren los siguientes: copolímeros de etileno con una α -olefina, y opcionalmente con un dieno; homopolímeros de isobuteno o copolímeros de los mismos con cantidades pequeñas de un dieno, que están opcionalmente al menos parcialmente halogenados. El dieno opcionalmente presente contiene generalmente de 4 a 20 átomos de carbono y se selecciona preferiblemente de: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, vinilnorborneno, o mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente: copolímeros de etileno / propileno (EPR), terpolímeros de etileno / propileno / dieno (EPDM), poliisobuteno, gomas de butilo, gomas de halobutilo, en particular goma de clorobutilo o bromobutilo; o mezclas de los mismos. Preferiblemente, las gomas de EPR / EPDM tienen la siguiente composición monomérica: del 55% al 80% en peso, preferiblemente del 65% al 75% en peso, de etileno; del 20% al 45% en peso, preferiblemente del 25% al 35% en peso, de propileno; del 0% al 10% en peso, preferiblemente del 0% al 5% en peso, de un dieno (preferiblemente 5-etiliden-2-norborneno).

El primer negro de carbono (i) tiene un número de absorción de DBP desde 250 ml/100 g hasta 600 ml/100 g, preferiblemente desde 300 ml/100 g hasta 500 ml/100 g.

Preferiblemente el primer negro de carbono (i) tiene un área de superficie específica BET mayor de 500 m²/g, preferiblemente desde 600 m²/g hasta 2.000 m²/g.

- 45 El segundo negro de carbono (ii) tiene un número de absorción de DBP desde 80 ml/100 g hasta 250 ml/100 g, preferiblemente desde 100 ml/100 g hasta 200 ml/100 g.

Preferiblemente el segundo negro de carbono (ii) tiene un área de superficie específica BET desde 20 m²/g hasta 400 m²/g, preferiblemente desde 30 m²/g hasta 200 m²/g.

- 50 El número de absorción de DBP se mide de acuerdo con la norma ASTM D2414-01, mientras que el área de superficie específica se mide de acuerdo con la norma ASTM D 4820.

Los negros de carbono de los tipos anteriores son conocidos y están disponibles de fuentes comerciales. Por ejemplo, el primer negro de carbono (que tiene estructura alta) se puede seleccionar de productos comercializados por Akzo Nobel bajo la marca comercial Ketjenblack™, tal como las categorías EC-300 J y EC-600JD.

En lo que respecta al segundo negro de carbono, que tiene estructura media – baja, se puede seleccionar de categorías comerciales conocidas como N 550 y N 330 comercializadas por Konimpex Ltd., o también de categorías comerciales comercializadas por Timcal Ltd. bajo la marca comercial Ensaco™, por ejemplo la categoría 250 G.

5 Un grafito adecuado para la presente invención tiene un área de superficie específica BET no superior a 20 m²/g, preferiblemente no superior a 15 m²/g. Puede ser de origen natural o sintético y puede estar en forma de partículas similares a placas, lisas, cristalinas. De forma alternativa, el grafito puede ser amorfo en forma de partículas finas. El grafito sintético es generalmente una mezcla de grafito cristalino y carbono intercristalino reticulado.

10 De acuerdo con una realización preferida, un grafito adecuado para la presente invención tiene una distribución de tamaño de partículas con un valor d50 de al menos 3 µm, preferiblemente de 5 µm a 25 µm. Más preferiblemente, un grafito adecuado para la presente invención tiene una distribución de tamaño de partícula con un valor d90 de al menos 10 µm, preferiblemente desde 15 µm hasta 50 µm. La distribución del tamaño de partículas se puede determinar por dispersión de la luz de láser usando la técnica Malvem. Los valores d50 y d90 corresponden a una cantidad acumulativa de partículas igual al 50% en peso y el 90% en peso de la cantidad total que tiene un tamaño de partículas no superior a d50 y no superior a d90 respectivamente.

15 Debería apreciarse que en las composiciones poliméricas semiconductoras de acuerdo con la presente invención, el grafito tiene un efecto considerable en la reducción de la viscosidad y de esta forma en la mejora de la procesabilidad de las mismas composiciones sin que tenga un impacto negativo en la conductividad, que permanece sustancialmente inalterable cuando se añade grafito a la composición semiconductor. Esto permite aumentar la cantidad de los negros de carbono añadidos, en especial del negro de carbono muy estructurado, de tal forma que se aumenta la conductividad mientras que se mantiene una buena procesabilidad.

20 Las composiciones poliméricas semiconductoras de acuerdo con la presente invención también pueden comprender otros componentes. Por ejemplo, con el fin de reticular el polímero elastomérico, se puede añadir al menos un agente de reticulación.

25 Preferiblemente, la reticulación del polímero elastomérico se puede llevar a cabo por reacción radical, a saber, por medio de la descomposición térmica de al menos un iniciador radical, normalmente seleccionado de peróxidos orgánicos, tales como, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butil cumilo, bis(terbutilperoxiisopropil) benceno, bis(terbutilperoxi)2,5 dimetil hexano, bis(terbutilperoxi) 2,5 dimetil hexina 2,4-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, peróxido de di-t-butilo.

30 Además de al menos un iniciador radical, se puede añadir al menos un coagente de reticulación, tal como: trialilcianurato, trialil-isocianurato, acrilatos o diacrilatos, polibutadieno que tiene un alto contenido en grupos vinilo terminales, y mezclas de los mismos.

35 De forma alternativa, la reticulación se puede conseguir añadiendo un sistema de vulcanización basado en azufre de acuerdo con técnicas bien conocidas El sistema de vulcanización basado en azufre normalmente comprende azufre o un donador de azufre, al menos un acelerador y al menos un activador. Los aceleradores comúnmente usados en la técnica se pueden seleccionar de: ditiocarbamatos, guanidina, tiourea, tiazolas, sulfenamidas, tiuramas, aminas, xantatos, o mezclas de los mismos. Los activadores que son particularmente eficaces son compuestos de cinc, tales como ZnO, ZnCO₃, sales de cinc de ácidos grasos saturados o insaturados que contienen de 8 a 18 átomos de carbono (por ejemplo, estearato de cinc), y también BiO, PbO, Pb₃O₄, PbO₂, o mezclas de los mismos.

40 Otros componentes que se pueden incluir en las composiciones poliméricas semiconductoras de acuerdo con la presente invención son: antioxidantes, agentes anti-envejecimiento, plastificantes, lubricantes, retardadores de llama.

Breve descripción de los dibujos.

45 Otras características serán evidentes a partir de la descripción detallada que se da a continuación en la presente memoria descriptiva con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una vista perspectiva de un cable de energía, particularmente adecuado para alto o medio voltaje, de acuerdo con la invención;

La Figura 2 es una vista lateral de una sección axial de una unión de cable eléctrico que conecta dos cables eléctricos, de acuerdo con la invención.

50 Las figuras anteriores muestran solamente las realizaciones preferidas de la invención. Las modificaciones adecuadas se pueden realizar a estas realizaciones de acuerdo con las necesidades técnicas específicas y requerimientos de la aplicación sin apartarse del alcance de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas.

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

- 5 El conductor (2) generalmente está constituido por hilos de metal, preferiblemente de cobre o aluminio o aleaciones de los mismos, trenzados entre sí por medio de procedimientos convencionales, o por una varilla de aluminio o cobre sólido.

La capa aislante (4) se puede producir por extrusión de un material polimérico alrededor del conductor (2). El material polimérico está basado generalmente en: poliolefinas tales como: polietileno (PE), en particular polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE); polipropileno (PP); copolímeros de propileno / etileno termoplásticos; gomas de etileno – propileno (EPR); gomas de etileno – propileno – dieno (EPDM); copolímeros de etileno / ésteres insaturados tales como: copolímero de etileno / acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno / acrilato de metilo (EMA), copolímero de etileno / acrilato etilo (EEA), copolímero de etileno / acrilato de butilo (EBA); o mezclas de los mismos.

10
15

Al menos una de las capas semiconductoras (3) y (5) se realiza por medio de la extrusión de una composición polimérica semiconductor de acuerdo con la presente invención.

Alrededor de la capa semiconductor externa (5), se sitúa normalmente una capa con pantalla de metal (6), generalmente hecha de hilos o cintas eléctricamente conductores arrollados en espiral alrededor del núcleo del cable. El material eléctricamente conductor de dichos hilos o cintas es normalmente cobre o aluminio o aleaciones de los mismos. Esta capa con pantalla (6) está cubierta después por una funda (7), normalmente aplicada por extrusión de un material polimérico, tal como polietileno o cloruro de polivinilo.

20

El cable también está provisto de una estructura protectora (no se muestra en la Figura 1) cuyo propósito principal es proteger mecánicamente el cable contra impactos o compresiones. Esta estructura protectora puede ser, por ejemplo, un refuerzo de metal o una capa de polímero expandido como se describe en el documento WO 98/52197 en nombre del Solicitante.

25

El cable de acuerdo con la presente invención se puede fabricar de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, por extrusión de varias capas alrededor del conductor central. La extrusión de dos o más capas se lleva a cabo de forma ventajosa en un solo paso, por ejemplo por medio del procedimiento en tándem en el que se disponen extrusores individuales en serie, o por co-extrusión con una cabeza de extrusión múltiple. Cuando convenga, después de la etapa de extrusión el núcleo del cable se reticula de acuerdo con técnicas bien conocidas. Después la capa con pantalla se aplica alrededor del núcleo del cable así producido. Finalmente, se aplica la funda de acuerdo con la presente invención, normalmente por medio de una etapa de extrusión adicional.

30

La Figura 2 es una vista lateral de una sección axial de una unión que conecta dos cables eléctricos, de acuerdo con una posible realización de la invención.

35

En la Figura 2, el número de referencia (10) indica la unión en su totalidad que conecta un par de cables (11, 12) del tipo de un solo núcleo.

La zona de unión está cubierta por un manguito elastomérico (13) que se ajusta de forma deslizable sobre un extremo de uno de los cables (11, 12) antes de conectarse entre sí y se posicionan sucesivamente por encima de dicha zona de unión una vez que se ha realizado la conexión eléctrica de los conductores del cable.

40

El manguito (13) comprende un electrodo semiconductor (14) que está situado en correspondencia con la zona de unión. El manguito (13) comprende además un elemento aislante (15) en el que se inserta dicho electrodo (14). El manguito (13) comprende además un elemento semiconductor (16) que comprende dos pantallas de control de estrés con forma de campana (16a, 16b) y una pantalla aislante (17). Las pantallas de control de estrés con forma de campana (16a, 16b) tienen propiedades semiconductoras y tienen la función de transportar el campo eléctrico. La pantalla aislante (17), que también tiene propiedades semiconductoras, conecta eléctricamente las pantallas de control de estrés con forma de campana (16a, 16b) de tal forma que restablece la continuidad de las capas semiconductoras de los cables (11, 12) en la zona de unión.

45

De acuerdo con la presente invención, al menos uno de los elementos semiconductor descritos anteriormente, a saber, el electrodo (14), el elemento semiconductor (16) que comprende las dos pantallas de control de estrés con forma de campana (16a, 16b), la pantalla aislante (17), pueden estar hechos de una composición polimérica semiconductor de acuerdo con la presente invención.

50

Los siguientes ejemplos funcionales se proporcionan para ilustrar mejor la invención.

Ejemplos 1 – 5.

5 Las siguientes composiciones se prepararon usando un polietileno clorado (CPE) en forma de polímero elastomérico. En las composiciones reseñadas en la Tabla 1 las cantidades de los diversos componentes se expresan en phr, para los componentes de la mezcla de cargas también se reseñan los porcentajes en peso con respecto al peso total de la mezcla de cargas.

10 Las composiciones se prepararon usando un mezclador Banbury interno en el que se añadieron todos los ingredientes al principio, excepto el peróxido, que se añadió después de la descarga en un mezclador de molino abierto. Al final del proceso de mezclado, se efectuó la curación por medio de una prensa eléctrica (15 min a 180°C y 200 bar) para proporcionar placas de muestras de 1,0 mm de espesor.

TABLA 1

EJEMPLO	1 (*)	2	3	4	5
Tyrin™ CM 3551 E	100	100	100	100	100
Ketjenblack™ EC-300J	32,0 (33,3%)	32,0 (37,2%)	32,0 (57,1%)	32,0 (37,2%)	32,0 (57,1%)
N 550	64,0 (66,7%)	54,0 (62,8%)	24,0 (42,9%)	54,0 (62,8%)	24,0 (42,9%)
Timrex™ KS-25	—	10,0	40,0	—	—
Timrex™ KS-44	—	—	—	10,0	40,0
Ácido esteárico	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
DIDP	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
TMQ	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Sandoflam™ Sb-90	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Rhenogran™ TAC/S	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Luperox™ F 40 MF	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8

(*) comparativo

- Tyrin™ CM 3551 E (Dow Chem. Co.): polietileno clorado en forma de polvo, que tiene: viscosidad Mooney ML (1 + 4) @ 121°C = 90, densidad (g/cm³) = 1,16;
- Ketjenblack™ EC-300J (Akzo Nobel). Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 360 ml/100 g; área de superficie BET = 795 m²/g;
- N550 (Konimpex Ltd.): Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 121 ml/100 g; área de superficie BET = 40 m²/g;
- Timrex™ KS-25 (Timcal Ltd.): grafito cristalino que tiene área de superficie BET = 12 m²/g; d50 = 11,0 µm; d90 = 27,2 µm;
- Timrex™ KS-44 (Timcal Ltd.): grafito cristalino que tiene área de superficie BET = 9 m²/g; d50 = 18,6 µm; d90 = 45,4 µm;
- DIDP : diisododeciltalato (plastificante);
- TMQ : Antioxidantes manchantes (derivados de quinolina);
- Sandoflam™ Sb-90 : pentaóxido de antimonio (10% en peso) pre-dispersado en cera (90% en peso)
- Rhenogran™ TAC/S : trialil-cianurato (70% en peso) pre-dispersado en sílice (30% en peso)
- Luperox™ F 40 MF : bis-peróxido (40% en peso) pre-dispersado en una mezcla de EVA-EPR (60% en peso)

Las composiciones así obtenidas se analizaron como sigue:

- Viscosidad Mooney (ASTM D 1646-92)
- 15 – Resistividad volumétrica (UNI EN ISO 3915)
- Propiedades mecánicas (CEI 20-34/1-1 ast. 9.1)

Los resultados se reseñan en la Tabla 2.

TABLA 2

EJEMPLO	1 (*)	2	3	4	5
Viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C	>200	125,3	102,3	132,8	104,8
Resistividad volumétrica (Ohm·m)	4,7	3,7	12,7	7,5	5,3
Resistencia a la tracción (MPa)	11,1	10,8	13,9	11,9	13,2
Estiramiento en la rotura (%)	407,0	458,3	366,1	328,4	382,6
Módulo al 50% (MPa)	2,3	2,1	4,2	3,0	3,8
(*) comparativo					

- 5 La presencia de grafito proporciona una mejora sustancial (reducción) en la viscosidad de la composición y en la funcionabilidad de la misma, sin que afecte de manera significativa las propiedades mecánicas. La resistividad volumétrica no se altera de forma apreciable.

Ejemplos 6 – 10.

- 10 Siguiendo los mismos procedimientos de los Ejemplos 1 – 5, las siguientes composiciones se prepararon usando una goma de acrilonitrilo / 1,3-butadieno (NBR) en forma de polímero elastomérico. En las composiciones reseñadas en la Tabla 3 las cantidades de los diversos componentes se expresan en phr, para los componentes de la mezcla de cargas también se reseñan los porcentajes en peso con respecto al peso total de la mezcla de cargas.

TABLA 3

EJEMPLO	6 (*)	7	8	9	10
Krynac™ 3345 C	100	100	100	100	100
Ketjenblack™ EC-300J	32,0 (30,4%)	32,0 (48,9%)	48,0(59,0%)	32,0 (48,9%)	48,0 (59,0%)
N 550	73,4 (69,6%)	33,4 (51,1%)	33,4 (41,0%)	33,4 (51,1%)	33,4(41,0%)
Timrex™ LG-44	—	40,0	40,0	—	—
Timrex™ KS-44	—	—	—	40,0	40,0
Óxido de cinc S.V.	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Agentes lubricantes	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
TMQ	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
DIDP	51,1	51,1	51,1	51,1	51,1
Luperox™ F 40 MF	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
(*) comparativo – Krynac™ 3345C (Lanxess): goma de copolímero acrilonitrilo/1,3-butadieno que tiene: viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C = 46, gravedad específica (g/cm ³) = 0,98, contenido en acrilonitrilo = 32,7 % en peso; – Ketjenblack™ EC-300J (Akzo Nobel) : Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 360 ml/100 g; área de superficie BET = 795 m ² /g; – N550 (Konimpex Ltd.): Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 121 ml/100 g; área de superficie BET = 40 m ² /g;					

- Timrex™ LG–44 (Timcal Ltd.): grafito natural que tiene área de superficie BET = < 6 m²/g; d50 = 18,0 µm; d90 = 40,0 µm;;
- Timrex™ KS–44 (Timcal Ltd.): grafito cristalino que tiene área de superficie BET = 9 m²/g; d50 = 18,6 µm; d90 = 45,4 µm;
- TMQ : Antioxidantes manchantes (derivados de quinolina);
- DIDP : diisododeciltalato (plastificante);
- Luperox™ F 40 MF : bis–peróxido (40% en peso) pre– dispersado en una mezcla de EVA–EPR (60% en peso)

Las composiciones así obtenidas se analizaron de acuerdo con los mismos procedimientos reseñados para los Ejemplos 1 – 5. Los resultados se reseñan en la Tabla 4:

TABLA 4

EJEMPLO	6 (*)	7	8	9	10
Viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C	81,6	40,8	79,9	45,7	88,1
Resistividad volumétrica (Ohm·m)	0,486	0,258	0,073	0,292	0,042
Resistencia a la tracción	11,5	9,6	8,1	8,6	9,7
Estiramiento en la rotura (%)	237	315	239	305	257
Módulo al 50% (MPa)	2,3	3,1	3,4	2,2	3,4
(*) comparativo					

5

La capacidad del grafito para mejorar (reducción) la viscosidad (véase, por ejemplo, el Ejemplo 7 frente al Ejemplo 6) permite aumentar la cantidad del primer negro de carbono (Ejemplo 8) con un aumento significativo de la conductividad (es decir, disminución de la resistividad) sin perjudicar la viscosidad de la composición (véase, por ejemplo, el Ejemplo 8 frente al Ejemplo 6)

10 **Ejemplos 11 – 14.**

Siguiendo los mismos procedimientos de los Ejemplos 1 – 10, las siguientes composiciones se prepararon usando la misma NBR que en los ejemplos 6 – 10 en forma de polímero elastomérico. En las composiciones reseñadas en la Tabla 5 las cantidades de los diversos componentes se expresan en phr, para los componentes de la mezcla de cargas también se reseñan los porcentajes en peso con respecto al peso total de la mezcla de cargas.

15

TABLA 5

EJEMPLO	11 (*)	12	13	14
Krynac™ 3345 C	100	100	100	100
Ketjenblack™ EC–300J	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)
N 550	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)
Timrex™ LG–44	—	1,0	2,0	8,0
Óxido de cinc S.V.	4,9	4,9	4,9	4,9
Agentes lubricantes	9,4	9,4	9,4	9,4

(continuación)				
TMQ	2,2	2,2	2,2	2,2
DIDP	51,1	51,1	51,1	51,1
Luperox™ F 40 MF	3,1	3,1	3,1	3,1
(*) comparativo – Krynac™ 3345C (Lanxess): goma de copolímero acrilonitrilo/1,3-butadieno que tiene: viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C = 46, gravedad específica (g/cm ³) = 0,98, contenido en acrilonitrilo = 32,7 % en peso; – Ketjenblack™ EC-300J (Akzo Nobel) : Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 360 ml/100 g; área de superficie BET = 795 m ² /g; – N550 (Konimpex Ltd.): Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 121 ml/100 g; área de superficie BET = 40 m ² /g; – Timrex™ LG-44 (Timcal Ltd.): grafito natural que tiene área de superficie BET = < 6 m ² /g; d50 = 18,0 µm; d90 = 40,0 µm;; – TMQ : Antioxidantes manchantes (derivados de quinolina); – DIDP : diisododeciltalato (plastificante); – Luperox™ F 40 MF : bis-peróxido (40% en peso) pre-dispersado en una mezcla de EVA-EPR (60% en peso)				

Las composiciones así obtenidas se analizaron de acuerdo con los mismos procedimientos reseñados para los Ejemplos 1 – 5. Los resultados se reseñan en la Tabla 6:

TABLA 6

EJEMPLO	11 (*)	12	13	14
Viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C	82,6	73,5	73,9	71,7
Resistividad volumétrica (Ohm·m)	0,18	0,13	0,11	0,09
Resistencia a la tracción (MPa)	8,1	7,9	7,8	7,7
Estiramiento en la rotura (%)	174,5	180,3	171,6	166,3
Módulo al 50% (MPa)	2,2	2,1	2,2	2,6
(*) comparativo				

5

La adición de grafito afectó de forma positiva la viscosidad de la composición mejorando la funcionalidad de la misma incluso en cantidades bajas. Se apreció una ligera disminución de la resistividad probablemente debido a una mejor capacidad de mezclado del negro de carbono conductor.

Ejemplos 15 – 18.

10 Siguiendo los mismos procedimientos de los Ejemplos 1 – 10, las siguientes composiciones se prepararon usando la misma NBR de los ejemplos 6 – 10 en forma de polímero elastomérico. En las composiciones reseñadas en la Tabla 7 las cantidades de los diversos componentes se expresan en phr, para los componentes de la mezcla de cargas también se reseñan los porcentajes en peso con respecto al peso total de la mezcla de cargas.

TABLA 7

EJEMPLO	15 (*)	6	17	18
Krynac™ 3345 C	100	100	100	100
Ketjenblack™ EC-300J	32,0 (30,4%)	32,0 (30,9%)	32,0 (31,6%)	32,0 (32,9%)
N 550	73,4 (69,6%)	71,4 (69,1%)	69,4 (68,4%)	65,4 (67,1%)
Timrex™ LG-44	—	2,0	4,0	8,0
Óxido de cinc S.V.	4,9	4,9	4,9	4,9
Agentes lubricantes	9,4	9,4	9,4	9,4
TMQ	2,2	2,2	2,2	2,2
DIDP	51,1	51,1	51,1	51,1
Luperox™ F 40 MF	3,1	3,1	3,1	3,1
(*) comparativo – Krynac™ 3345C (Lanxess): goma de copolímero acrilonitrilo/1,3-butadieno que tiene: viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C = 46, gravedad específica (g/cm ³) = 0,98, contenido en acrilonitrilo = 32,7 % en peso; – Ketjenblack™ EC-300J (Akzo Nobel) : Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 360 ml/100 g; área de superficie BET = 795 m ² /g; – N550 (Konimpex Ltd.): Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 121 ml/100 g; área de superficie BET = 40 m ² /g; – Timrex™ LG-44 (Timcal Ltd.): grafito natural que tiene área de superficie BET = < 6 m ² /g; d50 = 18,0 µm; d90 = 40,0 µm;; – TMQ : Antioxidantes manchantes (derivados de quinolina); – DIDP : diisododeciltalato (plastificante); – Luperox™ F 40 MF : bis-peróxido (40% en peso) pre- dispersado en una mezcla de EVA-EPR (60% en peso)				

Las composiciones así obtenidas se analizaron de acuerdo con los mismos procedimientos reseñados para los Ejemplos 1 – 5. Los resultados se reseñan en la Tabla 8:

5

TABLA 8

EJEMPLO	15 (*)	16	17	18
Viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C	82,6	75,8	73,8	67,2
Resistividad volumétrica (Ohm·m)	0,18	0,09	0,12	0,08
Resistencia a la tracción (MPa)	8,1	8,2	8,2	8,5
Estiramiento en la rotura (%)	174,5	170,6	180,6	183,9
Módulo al 50% (MPa)	2,2	2,3	2,2	2,4
(*) comparativo				

La adición de grafito afectó de forma positiva la viscosidad de la composición mejorando la funcionalidad de la misma incluso en cantidades bajas. Se apreció una ligera mejora de la conductividad a pesar de la reducción de N550, probablemente debido a una mejor capacidad de mezclado de este último.

5 **Ejemplos 19 – 21.**

Con el fin de mostrar la eficacia de las composiciones de la invención con respecto a tecnologías alternativas, las composiciones se realizaron usando un plastificante orgánico en lugar del grafito.

10 Siguiendo los mismos procedimientos de los Ejemplos 1 – 10, las siguientes composiciones se prepararon usando la misma NBR análoga a la de los ejemplos 6 – 10 en forma de polímero elastomérico, junto con una cloroparafina comercial en forma de agente plastificante. En las composiciones reseñadas en la Tabla 9 las cantidades de los diversos componentes se expresan en phr, para los componentes de la mezcla de cargas también se reseñan los porcentajes en peso con respecto al peso total de la mezcla de cargas.

TABLA 9

EJEMPLO	19 (*)	20 (*)	21 (*)
Krynac™ 3345 C	100	100	100
Ketjenblack™ EC-300J	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)
N 550	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)
Sandoflam™ Sb-90	5,0	5,0	5,0
Óxido de cinc S.V.	4,9	4,9	4,9
Agentes lubricantes	9,4	9,4	9,4
TMQ	2,2	2,2	2,2
DIDP	51,1	51,1	51,1
Cloparin™ 50	—	12,0	20,0
Luperox™ F 40 MF	3,1	3,1	3,1

(*) comparativo
 – Krynac™ 3345C (Lanxess): goma de copolímero acrilonitrilo/1,3-butadieno que tiene: viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C = 50, gravedad específica (g/cm³) = 0,98, contenido en acrilonitrilo = 34,0 % en peso;
 – Ketjenblack™ EC-300J (Akzo Nobel) : Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 360 ml/100 g; área de superficie BET = 795 m²/g;
 – N550 (Konimpex Ltd.): Negro de carbono que tiene: número de absorción de DBP = 121 ml/100 g; área de superficie BET = 40 m²/g;
 – Sandoflam™ Sb-90: pentaóxido de antimonio (10% en peso) pre-dispersado en cera (90% en peso)
 – TMQ : Antioxidantes manchantes (derivados de quinolina);
 – DIDP : diisododeciltalato (plastificante);
 – Cloparin™ 50: cloroparafina;
 – Luperox™ F 40 MF : bis-peróxido (40% en peso) pre- dispersado en una mezcla de EVA-EPR (60% en peso)

15 Las composiciones así obtenidas se analizaron de acuerdo con los mismos procedimientos reseñados para los Ejemplos 1 – 5. Los resultados se reseñan en la Tabla 10:

TABLA 10

EJEMPLO	19 (*)	20 (*)	21 (*)
Viscosidad Mooney ML (1+4) @ 100°C	68,6	69,3	68,7
Resistividad volumétrica (Ohm·m)	0,13	0,25	0,21
Resistencia a la tracción (MPa)	10,8	10,8	11,1
Estiramiento en la rotura (%)	238	251	271
Resistencia a la tracción (MPa) después de envejecimiento	12,0	15,1	17,5
Estiramiento en la rotura (%) después de envejecimiento	61	50	33
(*) comparativo			

Los resultados anteriores muestran claramente que el uso de un agente plastificante común, tal como una cloroparafina, no proporciona el descenso deseado de viscosidad.

- 5 A pesar de que se debería esperar un aumento de la conductividad debido a las características polares de la cloroparafina, en realidad no se observó tal efecto.

Además, las características mecánicas de las composiciones después del envejecimiento de las muestras en un horno a 120°C durante 240 horas cayeron drásticamente, probablemente debido a la pérdida del plastificante.

REIVINDICACIONES

- 1.– Un artículo eléctrico que comprende al menos un elemento fabricado de un material polimérico semiconductor, en el que dicho al menos un elemento se obtiene por reticulación de una composición polimérica semiconductor que comprende:
- 5 (a) al menos un polímero elastomérico;
- (b) una mezcla de cargas que comprende: (i) al menos un primer negro de carbono que tiene un número de absorción de dibutil ftalato (DBP) desde 250 ml/100 g hasta 600 ml/100 g; (ii) al menos un segundo negro de carbono, distinto al primero, que tiene un número de absorción de dibutil ftalato (DBP) desde 80 ml/100 g hasta 250 ml/100 g; y
- 10 (c) al menos un grafito que tiene un área de superficie específica, medida de acuerdo con el procedimiento BET, no superior a 20 m²/g.
- 2.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, estando seleccionado dicho artículo eléctrico de entre un cable eléctrico, una unión de cable eléctrico y una terminación de cable eléctrico.
- 3.– El artículo eléctrico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición polimérica semiconductor comprende de 25 a 250 phr de la mezcla de cargas.
- 15 4.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de cargas comprende: (i) del 10% al 80% en peso del al menos un primer negro de carbono; (ii) del 20% al 90% en peso del al menos un segundo negro de carbono, estando expresados los porcentajes en peso con respecto al peso total de la mezcla de cargas.
- 5.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición polimérica semiconductor comprende de 0,5 phr a 70 phr del al menos un grafito que tiene un área de superficie específica no superior a 20 m²/g.
- 20 6.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un polímero elastomérico se selecciona de:
- (i) polímeros elastoméricos de dieno, generalmente que tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) por debajo de 20°C;
- 25 (ii) polietilenos clorados o clorosulfonados;
- (iii) copolímeros elastoméricos de al menos una mono-olefina con al menos un comonomero olefínico o un derivado del mismo;
- (iv) gomas de poliéster;
- 30 (v) gomas de poliuretano;
- 7.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los polímeros elastoméricos de dieno (i) se obtienen por polimerización de al menos una diolefina conjugada, opcionalmente en mezcla con al menos un comonomero seleccionado de monovinilarenos y/o comonomeros polares en una cantidad de no más del 60% en peso.
- 35 8.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los copolímeros elastoméricos (iii) se obtienen por copolimerización de al menos una mono-olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono con al menos un comonomero olefínico o un derivado del mismo.
- 9.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer negro de carbono (i) tiene un número de absorción DBP de 300 ml/100 g a 500 ml/100 g.
- 40 10.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer negro de carbono (i) tiene un área de superficie específica BET mayor de 500 m²/g.
- 11.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo negro de carbono (ii) tiene un número de absorción DBP de 100 ml/100 g a 200 ml/100 g.
- 45 12.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo negro de carbono (ii) tiene un área de superficie específica BET de 20 m²/g a 400 m²/g.
- 13.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un grafito tiene un área de

superficie específica BET no superior a 15 m²/g.

14.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un grafito tiene una distribución de tamaño de partículas con un valor d50 de al menos 3 µm.

5 15.– El artículo eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un tiene una distribución de tamaño de partículas con un valor d90 de al menos 10 µm.

16.– Una composición polimérica semiconductor que comprende:

(a) al menos un polímero elastomérico,

10 (b) una mezcla de cargas que comprende: (i) al menos un primer negro de carbono que tiene un número de absorción de dibutil ftalato (DBP) desde 250 ml/100 g hasta 600 ml/100 g; (ii) al menos un segundo negro de carbono, distinto al primero, que tiene un número de absorción de dibutil ftalato (DBP) desde 80 ml/100 g hasta 250 ml/100 g; y

(c) al menos un grafito que tiene un área de superficie específica, medida de acuerdo con el procedimiento BET, no superior a 20 m²/g.

15 17.– La composición polimérica semiconductor de acuerdo con la reivindicación 16, definida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15.

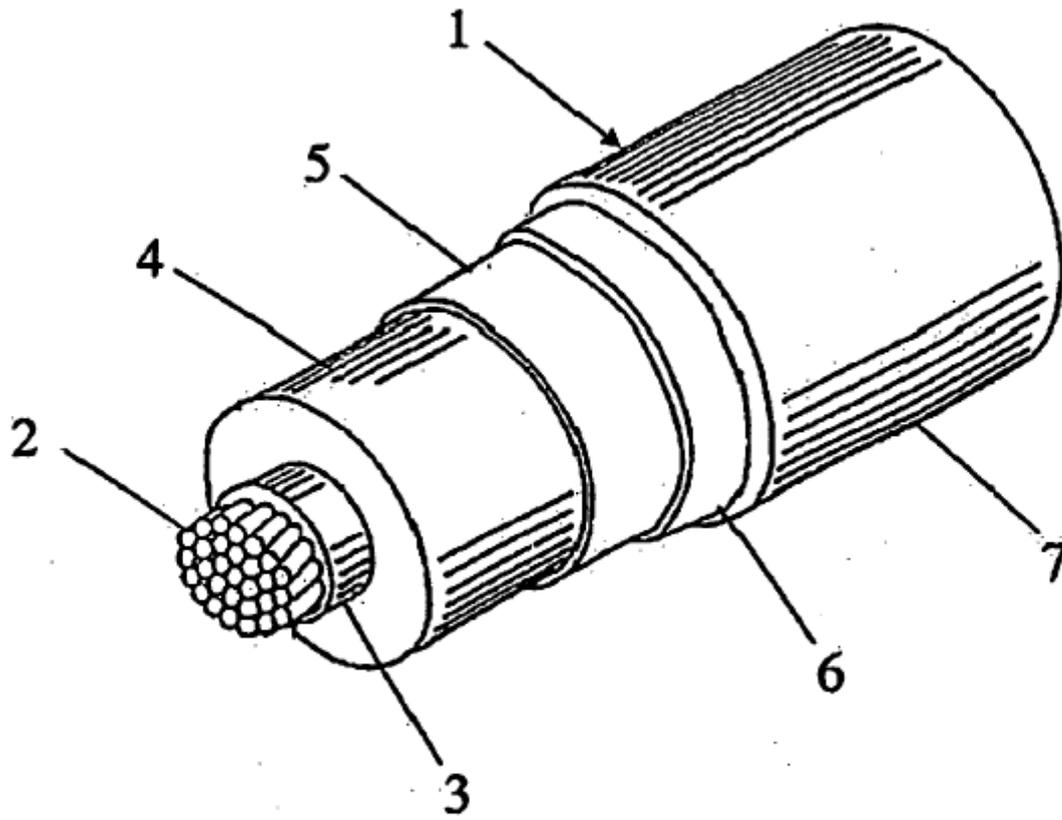


FIG. 1

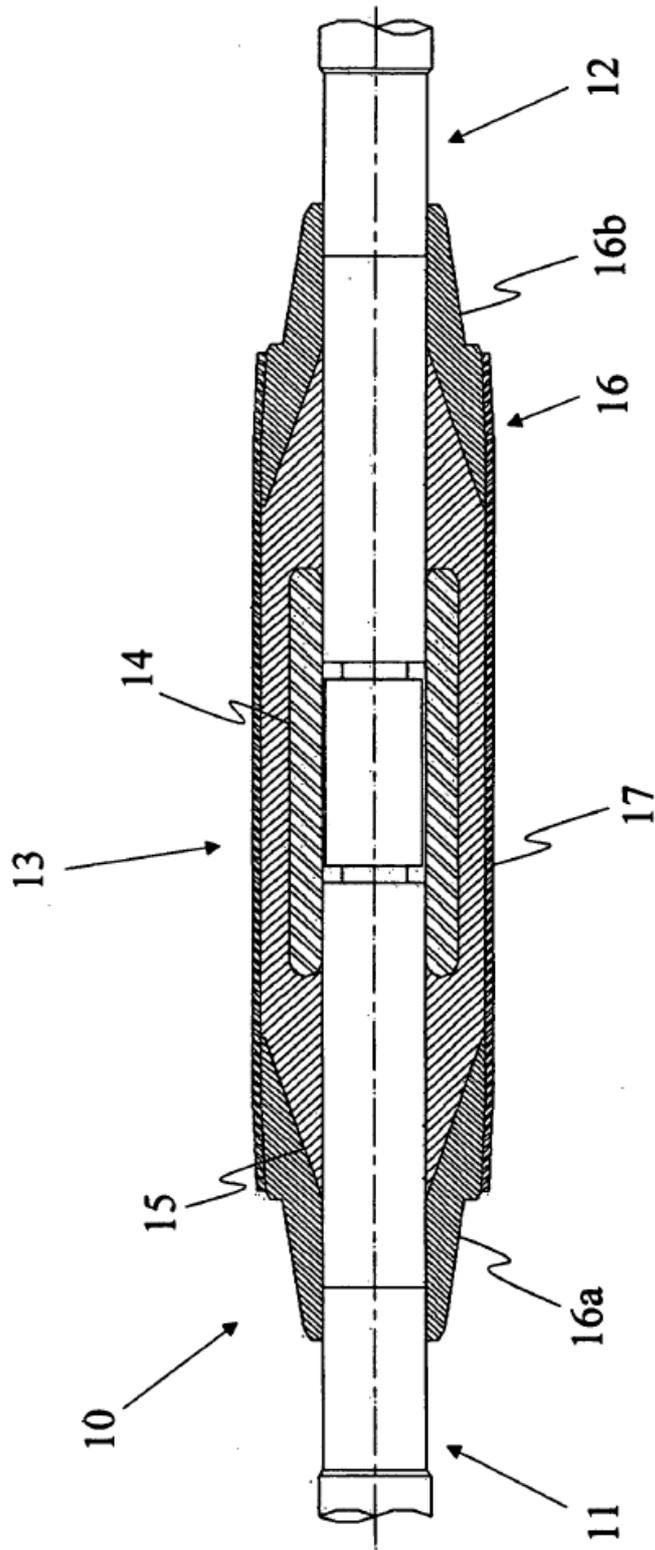


Fig. 2