

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 607**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2010** **E 10002075 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 2365010**

54 Título: **Composición de polímero semiconductor que comprende un copolímero polar**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2013

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

FAGRELL, OLA;
PRIETO, OSKAR;
GUSTAFSSON, BILL y
PIEL, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 404 607 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

Composición de polímero semiconductor que comprende un copolímero polar

5 La presente invención se refiere a una composición de polímero semiconductor que presenta características de pelado fácilmente controlables, de manera especial para un cable eléctrico. La presente invención se refiere además a la utilización de dicha composición de polímero semiconductor y un cable eléctrico que comprende, como mínimo, una capa semiconductora que comprende dicha composición de polímero semiconductor.

10 Los cables eléctricos para voltajes de medios a elevados incluyen normalmente uno o más conductores rodeados por un material aislante, tal como un material polimérico, tal como un homopolímero o copolímero de etileno.

En cables eléctricos, el conductor eléctrico está normalmente recubierto primero por una capa semiconductora interna, seguida por una capa aislante, a continuación una capa semiconductora externa, seguida por capas opcionales, tales como capas de barrera al agua y en el exterior, de manera opcional, una capa de cubierta. Las capas del cable se basan normalmente en diferentes tipos de polímeros de etileno.

La capa aislante y las capas semiconductoras consisten normalmente en homopolímeros y/o copolímeros de etileno que están, de manera preferente, reticulados. El LDPE (polietileno de baja densidad, es decir, polietileno preparado mediante la polimerización radical a presión elevada) reticulado con peróxido, por ejemplo, peróxido de dicumilo, en relación con la extrusión del cable, se ha convertido en el material aislante de cable predominante. La capa semiconductora interna comprende normalmente un copolímero de etileno, tal como un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno y metacrilato (EMA), copolímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA), copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA), agente de reticulación (por ejemplo, peróxido) y cantidad suficiente y tipo de negro de carbón para fabricar la composición semiconductora. La composición de la capa semiconductora externa puede diferir de la composición de la capa semiconductora interna dependiendo de si la capa semiconductora externa debe ser o no pelable. Si la capa semiconductora externa no se puede pelar, la composición utilizada puede ser del mismo tipo que la capa semiconductora interna.

30 Además de ser semiconductora, a menudo se desea que la capa semiconductora externa se pueda pelar de las otras capas (es decir, la capa aislante) para facilitar la unión de extremos del cable. Esta capacidad de pelado se consigue haciendo que la capa semiconductora externa sea más polar (por ejemplo, con la ayuda de un polímero polar, tal como EVA) que la capa aislante subyacente y reticulando la capa semiconductora externa.

35 Como ejemplo de composición pelable, se puede mencionar el documento EP-B1-0 420 271 que da a conocer una composición protectora aislante semiconductora para cables eléctricos que, en base al peso total de la composición, consiste esencialmente en (A) 40-64% en peso de un copolímero de etileno y acetato de vinilo con 27-45% de acetato de vinilo, (B) 5-30% en peso de un copolímero de acrilonitrilo y butadieno con 25-55% de acrilonitrilo, (C) 25-45% en peso de negro de carbón que tiene un área superficial de 30-60 m²/g, y (D) 0,2-5% en peso de un agente de reticulación de peróxido orgánico. Además, la composición puede incluir el 0,05-3% en peso de aditivos convencionales.

Una desventaja del EVA utilizado convencionalmente en capas semiconductoras es que a temperaturas elevadas, tal como durante la formación de la composición semiconductora, el EVA empieza a descomponerse y generar ácido acético a aproximadamente 150°C. Al mismo tiempo, se forman dobles enlaces en la cadena polimérica. El ácido acético, que es muy corrosivo, especialmente a temperaturas elevadas, ataca el equipo de proceso y conduce a una indeseable corrosión del mismo. Hasta cierto punto, eso se puede contrarrestar mediante la fabricación del equipo con materiales especiales resistentes a la corrosión que, sin embargo, son caros y se añaden al coste de inversión para la fabricación del cable. La liberación de ácido acético es también un factor negativo desde un punto de vista medioambiental. Además, la formación de dobles enlaces en la cadena polimérica en la generación de ácido acético puede conducir a una reticulación no deseada y a la formación de gel en esta etapa de la producción.

Otra desventaja del EVA como material para las capas semiconductoras de cables eléctricos se manifiesta por sí misma cuando se reticulan (vulcanizan) cables. La reticulación se realiza normalmente en un tubo de vulcanización, en el que la reticulación debe tener lugar tan rápidamente y de manera tan completa como sea posible. Para cables convencionales que tienen capas semiconductoras que contienen EVA, la reticulación se lleva a cabo a una temperatura máxima de aproximadamente 270 a 280°C. Se aplica una presión de gas nitrógeno de aproximadamente 8-10 bar en el tubo de vulcanización y contribuye a la prevención de los procesos de oxidación al mantener alejado el oxígeno del aire y reducir la formación de microcavidades, denominados huecos, en las capas de polímeros. Tal como se ha explicado anteriormente en relación con la formación de EVA, la temperatura elevada en la reticulación de EVA también provoca la generación de ácido acético y la formación de gel. La temperatura más elevada en la etapa de reticulación en comparación con la etapa de combinación da lugar a la correspondiente generación incrementada de ácido acético y la formación de gel. El ácido acético generado significa una pérdida de

VA de la capa que contiene EVA y, probablemente relacionado con la misma, una capacidad de pelado reducida cuando se fabrican cables con una capa semiconductor externa pelable que contiene EVA. Además, el ácido acético liberado se condensa en el tubo de vulcanización junto con otras sustancias volátiles y forma un líquido viscoso pegajoso en el fondo del tubo de vulcanización. Este líquido se debe extraer del tubo de vulcanización, ya que de otro modo tiende a adherirse a la superficie del cable y a contaminar la misma. Esto implica interrupciones en la producción y una productividad menor.

Aunque las composiciones de la técnica anterior para capas semiconductoras en cables eléctricos son satisfactorias para muchas aplicaciones, siempre existe el deseo de mejorar sus características y eliminar o reducir cualquier desventaja que pueda tener.

Además, el documento WO 2005/031761 da a conocer una composición de protección aislante reticulable que comprende, como mínimo, un polímero altamente ramificado de cadena corta, como mínimo, un interpolímero de éster insaturado que es un polímero de etileno y, como mínimo, un éster insaturado, seleccionándose el éster insaturado del grupo que consiste en ésteres de vinilo, ésteres de ácido (met)acrílico y mezclas de los mismos, y negro de carbón conductor. Dicho polímero de etileno proporcionará la protección aislante formada de la composición de protección aislante con una fuerza de pelado superior a 1,1 kN/cm a 23°C después de almacenarse a 100°C durante dos semanas cuando se cura y una fuerza de pelado inicial no superior a 8,4 kN/cm a 23°C. En este documento se da a conocer que las composiciones de protección aislante descritas produjeron una capacidad de procesamiento mejorada durante la extrusión del cable, una presión de cabeza y temperatura de fusión reducidas y mostraban una fuerza de pelado del aislante comparativamente baja.

Sin embargo, se sabe adicionalmente que los polímeros de éster del ácido etilenacrílico, aunque muestran un mejor perfil de degradación, es decir, empiezan a degradarse únicamente a una temperatura de 350°C sin formar un ácido, plantean una importante dificultad para producir un polímero EM(M)A, en el que los grupos de (met)acrilato de metilo están distribuidos de manera uniforme sobre la cadena molecular. La utilización de EM(M)A convencional en capas semiconductoras pelables conduce a fuerzas de pelado que son mucho más elevadas en comparación con la misma capa semiconductor pelable que contiene EVA, debido a la estructura en bloques de los grupos de (met)acrilato de metilo dispuestos en el polímero de EM(M)A. Los detalles sobre las diferencias estructurales en copolímeros polares de etileno se pueden encontrar en la bibliografía, por ejemplo, A. Albrecht y otros, Macromol. Chem. Phys. 2008, 209, 1909 o R.T. Chou y otros, ANTEC proceedings 2004, 1851.

Además, el EBA o el EEA no se utilizan normalmente en capas semiconductoras pelables, ya que los grupos butilo y etilo son más grandes y, consecuentemente, se reduce el efecto del grupo polar hacia la capa adyacente (normalmente la capa aislante) conduciendo a una menor eficacia en comparación con los grupos M(M)A en EM(M)A.

El documento WO 98/21278 A1 da a conocer una composición polimérica para cables eléctricos, de manera especial un protector dieléctrico semiconductor en el que se puede ajustar la capacidad de pelado. La composición comprende un polímero base que es un copolímero de etileno con un éster monoinsaturado; negro de carbón conductor; y como aditivo para el ajuste de la adhesión 1-20% en peso del polímero base de un copolímero que puede ser EVA, EMA o EMMA. El aditivo para el ajuste de la adhesión puede ser un polímero que tiene un comonomero polar, tal como acetato de vinilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo o anhídrido maleico. En los ejemplos 22, 23 y F de este documento, el polímero base era Lotryl® 35MA05 que es un copolímero de etileno y acrilato de metilo que tiene un contenido de acrilato de metilo del 35% en peso y un índice de fusión de 5.

El documento EP 1 400 857 A1 se refiere a un proceso para la preparación de placas de impresión que comprenden un elemento de flexo impresión que contiene un copolímero de (met)acrilato de olefina que tiene un contenido de olefina del 50 al 94% molar.

Un objetivo de la presente invención es dar a conocer una nueva composición de polímero semiconductor adecuada para una capa semiconductor de un cable eléctrico que es pelable, proporciona una capacidad de procesamiento superior y que permite un ajuste sencillo de sus características de pelado según las necesidades específicas.

Además, un objetivo adicional de la presente invención es dar a conocer una composición de polímero semiconductor pelable que se puede procesar fácilmente y que permite mayores temperaturas de trabajo en su fabricación, una consistencia de combinación más elevada y con propiedades de manipulación mejoradas.

Los objetivos anteriores se consiguen mediante la presente invención al dar a conocer, en una primera realización, una composición de polímero semiconductor, que comprende:

- un copolímero de etileno (A) que comprende unidades de comonomero de (met)acrilato de metilo, en el que el copolímero de etileno (A) tiene una temperatura de fusión de 80°C o inferior; y
- negro de carbón,
- 5 en el que el copolímero de etileno (A) se produce en un reactor autoclave de alta presión o en un reactor tubular con multialimentación, y
- un polímero (B) que es un copolímero de alfa-olefina, que comprende
- unidades de monómero de alfa-olefina (Q) seleccionadas de una alfa-olefina C₂ a C₁₀; y
 - unidades de monómero (R) seleccionadas de una o más alfa-olefinas diferentes de (Q).
- 10 Los objetivos anteriores también se consiguen en una segunda realización de la presente invención. La segunda realización da a conocer una composición de polímero semiconductor, que comprende
- un copolímero de etileno (A) que comprende unidades de comonomero de (met)acrilato de metilo; y
- negro de carbón,
- 15 en el que el copolímero de etileno (A) se caracteriza porque el hecho de que la fracción obtenida en la primera etapa de fraccionamiento (fracción 1) en el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente documento, está presente en una cantidad no superior al 40% en peso en base a la cantidad total del copolímero de etileno (A), y
- un polímero (B) que es un copolímero de alfa-olefina, que comprende
- 20 • unidades de monómero de alfa-olefina (Q) seleccionadas de una alfa-olefina C₂ a C₁₀; y
- unidades de monómero (R) seleccionadas de una o más alfa-olefinas diferentes de (Q).
- El método de fraccionamiento de copolímero de etileno (A), tal como se describe en la presente invención separa fracciones de copolímero de etileno (A) (componente (A)) dependiendo de su polaridad y el peso molecular,
- 25 mediante el cual la fracción 1 contiene una parte más polar y de peso molecular inferior de la composición de polímero semiconductor que las fracciones posteriores. Los polímeros normalmente no polares, si están presentes en la composición, tales como poliolefinas que no comprenden heteroátomos, están comprendidos únicamente en una cantidad pequeña en la fracción 1 debido a su baja solubilidad en las condiciones aplicadas. Una distribución más en bloques de comonomeros de M(M)A da lugar a una polaridad más elevada del polímero en comparación con
- 30 una distribución de comonomeros más estadística. En el caso de dicha distribución más estadística de los comonomeros de M(M)A, el método de fraccionamiento de copolímero de etileno (A) se separará predominantemente según el peso molecular.
- A menos que se mencione lo contrario, la temperatura de fusión del copolímero de etileno (A) se mide según la
- 35 norma ISO 11357-3, tomándose el resultado del segundo ciclo de calentamiento de la medición con DSC.
- Dicha fracción 1, que se obtiene en la primera etapa de fraccionamiento, es la fracción del copolímero de etileno (A) que tiene la mayor polaridad y el menor peso molecular.
- 40 El negro de carbón es casi insoluble en las condiciones aplicadas en el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A) tal como se describe en el presente documento.
- En la primera realización, de manera preferente, la fracción obtenida en la primera etapa de fraccionamiento (fracción 1) en el método de fraccionamiento de copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente
- 45 documento, está presente en una cantidad no superior al 40% en peso en base a la cantidad total del copolímero de etileno (A).
- En la segunda realización, de manera preferente, el copolímero de etileno (A) tiene una temperatura de fusión de 80°C o inferior.
- 50 De manera preferente, en la segunda realización, el copolímero de etileno (A) se produce en un reactor autoclave a alta presión o en un reactor tubular con multialimentación.
- A menos que se mencione lo contrario, en lo sucesivo, se describen las características preferentes de todas las
- 55 realizaciones según la presente invención.
- Además, la presente invención da a conocer un cable eléctrico que comprende un conductor, una capa aislante y, como mínimo, una capa semiconductora, en el que dicha, como mínimo, una capa conductora comprende la composición de polímero semiconductor mencionada anteriormente.
- 60 En la técnica, es de conocimiento general, que para una capa semiconductora pelable adyacente a una capa aislante se utiliza normalmente una composición polimérica polar que comprende EVA para facilitar el pelado.

Se ha descubierto ahora que contrariamente a lo esperado en la técnica, un copolímero de etileno que comprende unidades de comonómero de (met)acrilato de metilo, tal como se define en la presente invención (en lo sucesivo, abreviado a menudo como "EM(M)A") es muy adecuado en una capa semiconductor de un cable eléctrico para permitir un pelado fácil de dicha capa semiconductor de una capa aislante adyacente. Además, la capacidad de pelado de la composición de polímero semiconductor de la presente invención se puede ajustar fácilmente según, por ejemplo, la diferente normativa de la industria.

El copolímero de etileno (A) de la presente invención es un copolímero polar debido a la incorporación de unidades de (met)acrilato de metilo. La expresión "(met)acrilato de metilo" comprende unidades de acrilato de metilo y/o metacrilato de metilo.

De manera preferente, la temperatura de fusión del copolímero de etileno (A) es de 75°C o inferior, de manera más preferente de 70°C o inferior. Normalmente la temperatura de fusión es, como mínimo, de 55°C, de manera preferente, como mínimo, de 60°C.

El copolímero de etileno (A) puede tener, de manera preferente, una temperatura de cristalización (T_c) de 70°C o inferior, medida mediante la medición con DSC según la norma ISO 11357-3. De manera preferente, la temperatura de cristalización es de 65°C o inferior, de manera más preferente de 60°C o inferior, de manera más preferente de 55°C o inferior, y de manera incluso más preferente, de 50°C o inferior.

Además, el copolímero de etileno (A) puede estar presente en la composición de polímero semiconductor en una cantidad del 65% en peso o inferior, de manera más preferente del 60% en peso o inferior, de manera aún más preferente del 55% en peso o inferior, y de la manera más preferente del 50% en peso o inferior, en base a la composición total. El copolímero de etileno (A) está presente normalmente en la composición de polímero semiconductor en una cantidad, como mínimo, del 20% en peso, de manera preferente, como mínimo, del 30% en peso.

El copolímero de etileno (A) presenta, de manera preferente, un contenido de unidades de comonómero de (met)acrilato de metilo del 5% en peso o superior, de manera más preferente del 15% en peso o superior, de manera incluso más preferente del 20% en peso o superior, y de la manera más preferente del 25% en peso o superior, en base al peso total del copolímero de etileno (A). Además, de manera preferente, el contenido de unidades de comonómero de (met)acrilato de metilo en el copolímero de etileno (A) no es superior al 50% en peso, de manera más preferente, no es superior al 45% en peso, de manera incluso más preferente no es superior al 40% en peso y, de la manera más preferente, no es superior al 35% en peso en base al peso total del copolímero de etileno (A).

Los intervalos preferentes pueden comprender, por ejemplo, del 15 al 50% en peso, del 20 al 45% en peso, del 25 al 40% en peso, o del 25 al 35% en peso, en base al peso total del copolímero de etileno (A). También pueden ser útiles intervalos, tales como del 5 al 35% en peso, o del 20 al 35% en peso.

De manera preferente, el copolímero de etileno (A) tiene un índice de flujo de fusión MFR₂ (2,16 kg/190°C) de 0,1 a 100 g/10 min, de manera más preferente de 1 a 60 g/10 min, de manera incluso más preferente de 5 a 50 g/10 min, y de la manera más preferente de 15 a 50 g/10 min.

De manera preferente, la fracción 1 del copolímero de etileno (A) obtenido mediante el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente documento, está presente en una cantidad no superior al 50% en peso en base a la cantidad total de copolímero de etileno (A), de manera más preferente no superior al 40% en peso, de manera incluso más preferente no superior al 35% en peso y de la manera más preferente no superior al 25% en peso en base a la cantidad total de copolímero de etileno (A). De manera preferente, la fracción 1 del copolímero de etileno (A) obtenido mediante el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente documento, está presente en una cantidad, como mínimo, del 5% en peso en base a la cantidad total de copolímero de etileno (A).

De manera preferente, las fracciones 2 y 3 del copolímero de etileno (A) obtenidas mediante el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente documento, están cada una presentes en una cantidad, como mínimo, del 3% en peso, de manera más preferente, como mínimo, del 6% en peso y de la manera más preferente, como mínimo, del 9% en peso en base a la cantidad total de copolímero de etileno (A). De manera preferente, las fracciones 4 y 5 del copolímero de etileno (A) obtenidas mediante el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente documento, están cada una presentes en una cantidad, como mínimo, del 2% en peso, de manera más preferente, como mínimo, del 5% en peso y de la manera más preferente, como mínimo, del 8% en peso en base a la cantidad total de copolímero de etileno (A). De manera preferente, las fracciones 6 y 7 del copolímero de etileno (A) obtenidas mediante el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente documento, están cada una presentes en una cantidad, como mínimo, del 2% en peso, de manera más preferente, como mínimo, del 5% en

peso y de la manera más preferente, como mínimo, del 8% en peso en base a la cantidad total de copolímero de etileno (A). En el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente documento, las fracciones se numeran en el orden según su obtención. De este modo, la fracción 1 se obtiene en la primera etapa de fraccionamiento, la fracción 2 se obtiene en la segunda etapa de fraccionamiento, etc.

Tal como se mencionó anteriormente, la composición de polímero semiconductor, según la presente invención, difiere de las composiciones semiconductoras anteriores que contienen EVA en que no generan ácido acético a temperaturas elevadas. Esta es una ventaja importante porque significa que la corrosión del equipo cuando se procesa la composición se reducirá ampliamente o se eliminará. Por consiguiente, no es necesario utilizar materiales caros para el equipo que sean altamente resistentes a la corrosión. Además, la ausencia de generación de ácido acético repulsivo significa una mejora sustancial del entorno de trabajo en plantas que producen la composición de polímero semiconductor y los cables eléctricos que la contienen.

Otra ventaja importante de la presente invención es la estabilidad térmica del copolímero de etileno y (met)acrilato de metilo y, consecuentemente, de la composición que contiene la misma. Esta estabilidad térmica significa que la composición se pueden calentar hasta temperaturas más elevadas, por ejemplo, durante la formación. Cuando se incrementa la temperatura de la composición, se reduce su viscosidad y una viscosidad reducida significa que también se reduce la energía requerida para formar la composición, es decir, se puede formar una mayor cantidad de composición con las misma cantidad de energía en comparación con las composiciones convencionales. Este hecho se puede utilizar como ventaja de dos maneras, a saber se puede combinar la misma cantidad de composición durante el mismo periodo de tiempo con una cantidad menor de energía o se puede combinar una mayor cantidad de composición durante el mismo periodo de tiempo con la misma cantidad de energía, es decir, se incrementa la productividad. En ambos casos, la presente invención conduce a un proceso de la composición más económico y rentable.

Como una ilustración de lo anterior, se combina EVA a una temperatura de aproximadamente 175-180 °C, mientras que el EM(M)A se puede combinar a una temperatura aproximadamente 25°C más elevada gracias a su resistencia superior a la degradación termooxidativa. Esto significa que la "ventana" de procesamiento es mucho más amplia para el EM(M)A que para el EVA y también que la productividad se puede incrementar para el EM(M)A en comparación con el EVA.

Como una ilustración adicional, las composiciones de EVA de la técnica anterior que se reticulan a aproximadamente 260-280°C, de manera preferente aproximadamente 270-280 °C, y temperaturas por encima de aproximadamente 280°C no se utilizan debido a la generación en exceso de ácido acético. En comparación, la composición que contiene EM(M)A de la presente invención es más estable y no genera ninguna sustancia que provoque corrosión.

La presente invención se caracteriza adicionalmente mediante la utilización de un reactor autoclave de alta presión o un reactor tubular con multialimentación en la preparación del copolímero de etileno (A). Sorprendentemente, se descubrió que utilizando este tipo de etapas de proceso se proporciona una aleatoriedad superior en grupos de (met)acrilato de metilo en las cadenas poliméricas, independientemente de la longitud de cadena. Mediante el incremento de la aleatoriedad y la disminución de las unidades de bloque en el polímero EM(M)A, sorprendentemente se podían disminuir de manera sustancial las fuerzas de pelado cuando se extrae la capa semiconductor de la capa o capas aislantes.

La aleatoriedad superior incrementada en grupos de (met)acrilato de metilo en las cadenas poliméricas se puede observar a partir del punto de fusión comparativamente inferior y los resultados del método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A) tal como se describe en la parte experimental.

El proceso con autoclave se puede realizar, por ejemplo, en un reactor autoclave con agitador. El reactor autoclave con agitador está dividido normalmente en zonas separadas. El principal patrón de flujo es de la zona o zonas superiores a la zona o zonas inferiores, pero se permite, y a veces se desea, el retromezclado. De manera preferente, el agitador se diseña para producir un mezclado eficaz y patrones de flujo a una velocidad adecuada de rotación seleccionada por un experto en la materia. La mezcla comprimida se enfría y se alimenta normalmente a una o más de las zonas del reactor. Los iniciadores de radicales también se pueden inyectar a una o más zonas a lo largo del reactor. Como iniciador de radicales, se puede utilizar cualquier compuesto o una mezcla de los mismos que se descomponga en radicales a una temperatura elevada. Los indicadores de radicales útiles están disponibles comercialmente, por ejemplo, peróxido de di-*tert*-butilo. La reacción de polimerización es exotérmica y después del inicio (a temperatura elevada, por ejemplo, de 80 a 150°C para crear los primeros radicales), el calor exotérmico generado sostiene la reacción. La temperatura en cada zona está controlada por la mezcla de alimentación de entrada enfriada, enfriando el recipiente de reacción y la cantidad de iniciador de radicales inyectados. Las temperaturas adecuadas varían de 80 a 300°C y las presiones de 100 a 300 MPa. La presión se puede medir, como mínimo, en la etapa de compresión y después del reactor autoclave. La temperatura se mide habitualmente para

cada zona del reactor autoclave. Los diferentes perfiles de temperatura, por ejemplo, perfil plano, es decir temperatura constante sobre todas las zonas, o temperatura creciente sobre las zonas seleccionadas por el experto en la materia, permitirán el control de la estructura de la cadena polimérica, es decir, la ramificación con cadenas largas y la ramificación con cadenas cortas, densidad, factor de ramificación, distribución de comonomeros, MFR, viscosidad, distribución del peso molecular, etc. El MFR del copolímero de etileno (A) se puede ajustar utilizando, por ejemplo, un agente de transferencia de cadenas durante la polimerización o mediante el ajuste de la temperatura o presión de reacción.

El reactor presenta habitualmente una válvula terminal. La válvula regula la presión del reactor y despresuriza la mezcla de reacción de presión de reacción a presión de separación.

En cambio, un reactor de polimerización tubular a alta presión tiene habitualmente una proporción de longitud-diámetro superior a 10000 y no tiene lugar el retromezclado debido al flujo taponado a través del reactor tubular. El calor generado por la reacción de polimerización se extrae a través de las paredes de los tubos mediante un medio de enfriamiento, por ejemplo, agua o vapor de agua. La mezcla comprimida de etileno, modificadores y comonomeros opcionales se calienta habitualmente entre 140 a 180°C en una sección de precalentamiento y, a continuación, se inyectan iniciadores de radicales en el reactor tubular para iniciar la polimerización. La reacción alcanza una temperatura máxima, tras lo cual no tiene lugar más polimerización y la mezcla se enfría. La temperatura adecuada varía entre 150 y 330°C y la presión de 200 a 350 MPa. La presión se mide habitualmente, como mínimo, en la etapa de compresión y después del reactor tubular. La temperatura se mide habitualmente en múltiples puntos en el reactor tubular.

Un reactor tubular con multialimentación difiere de dicho reactor tubular convencional en que la alimentación de M(M)A se divide y se alimenta, junto con etileno y de manera opcional otros componentes, a, como mínimo 3 zonas de reacción a lo largo del reactor tubular.

Las zonas de reacción pueden tener proporciones individuales de longitud-diámetro que comprendan el incremento gradual en el flujo de volumen sobre el reactor. Este tipo de reactor permite menos variaciones en el contenido de M(M)A a lo largo del reactor y, de este modo, proporciona una distribución más uniforme del comonomero de M(M)A en el polímero.

La composición de polímero semiconductor, según la presente invención, comprende un polímero (B) que es un copolímero de alfa-olefina, que comprende:

- unidades de monómero de alfa-olefina (Q) seleccionadas de una alfa-olefina C₂ a C₁₀; y
- unidades de monómero (R) seleccionadas de una o más alfa-olefinas diferentes de (Q).

De manera preferente, las unidades de monómeros de alfa-olefinas (Q) se seleccionan de una de alfa-olefinas C₃ a C₁₀, de manera más preferente se seleccionan de una de alfa-olefinas C₃ a C₆, de manera incluso más preferente se seleccionan de una de alfa-olefinas C₃ o C₄ y de la manera más preferente son monómeros de propileno.

Las unidades de monómero de alfa-olefina (R) se seleccionan de manera preferente de una o más unidades de monómero de alfa-olefina C₂ a C₁₀, de manera más preferente seleccionadas de una o más unidades de monómero de alfa-olefina C₂ a C₆, de manera incluso más preferente seleccionadas de unidades de monómero de alfa-olefina C₂ y/o C₄ y de la manera más preferente, unidades de monómero de alfa-olefina (R) son unidades de monómero de 1-buteno.

De este modo, el polímero (B) también puede contener tres o más unidades de alfa-olefina monoméricas diferentes. Normalmente, el polímero (B) no contiene más de cinco unidades monoméricas diferentes. Por ejemplo, el polímero (B) puede ser un terpolímero, tal como poli(etileno-propileno-butileno), por mencionar sólo un ejemplo.

Para clarificación, cabe indicar que en el caso de que una de las unidades de monómero (R) sea etileno, las unidades de monómero (Q) no pueden ser etileno debido a la definición anterior de que (Q) y (R) son diferentes.

De manera preferente, la cantidad total de comonomeros (R) en base al peso total de polímero (B) es del 50% en peso o inferior, de manera aún más preferente del 30% en peso. De manera más preferente, la cantidad total de comonomeros (R) en base al peso total de polímero (B) es del 3% en peso o superior.

Las unidades de monómeros de alfa-olefina (Q) pueden estar contenidas, de manera preferente, en el polímero (B) en una cantidad el 50% en peso o superior, de manera más preferente en una cantidad del 70 al 90% en peso, en base al peso total del polímero (B).

En una realización preferente, (Q) son unidades de monómeros de propileno.

En esta realización, uno o más comonómeros (R) están presentes en el polímero (B).

5 En esta realización, de manera preferente, uno de los comonómeros (R) se selecciona entre etileno o 1-buteno, de manera preferente 1-buteno.

De manera preferente, en esta realización, el polímero (B) comprende no más de dos comonómeros (R), de manera más preferente, un comonómero (R).

10 Sin embargo, en el caso de que el polímero (B) comprenda dos comonómeros (R), de manera preferente estos dos comonómeros son etileno y 1-buteno.

15 Por lo tanto, de manera preferente, el polímero (B) es un copolímero aleatorio de propileno o un copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una fase matriz de propileno que es un homopolímero o un copolímero aleatorio de propileno y una fase de caucho dispersado, tal como un caucho de propileno y alfa-olefina, del que un ejemplo es un caucho de propileno y buteno. El copolímero de propileno de esta realización también puede comprender un terpolímero de base olefina, tal como un terpolímero de propileno-etileno-alfa-olefina. Un ejemplo es un terpolímero de propileno-etileno-buteno que puede tener propiedades elastoméricas.

20 El punto de fusión del polímero (B) es, de manera preferente, 110°C o inferior, de manera más preferente 100°C o inferior, de manera más preferente 90°C o inferior, de manera incluso más preferente 85°C o inferior y de la manera más preferente 80°C o inferior. El punto de fusión del polímero (B) debe ser, de manera preferente, no inferior a 50°C.

25 De manera preferente, la composición polimérica semiconductora comprende polímero (B) en una cantidad del 1% en peso o superior, de manera más preferente del 3% en peso o superior, de manera incluso más preferente del 5% en peso o superior, y de la manera más preferente del 10% en peso o superior.

30 Además, la composición de polímero semiconductor comprende, de manera preferente, polímero (B) en una cantidad del 45% en peso o inferior, de manera más preferente del 35% en peso o inferior, y de la manera más preferente del 25% en peso o inferior. Según realizaciones preferentes de la presente invención, el polímero (B) puede estar contenido en una cantidad del 10 al 45% en peso, o del 5 al 15% en peso del peso total de la composición de polímero semiconductor.

35 El índice de flujo de fusión MFR₂, medido a 230°C, del polímero de olefina (B) es de 0,5 a 50 g/10 min, de manera más preferente es de 3 a 35 g/10 min.

40 El homopolímero o copolímero de alfa-olefina (B) pueden tener, de manera preferente, una densidad de 910 kg/m³ o inferior, de manera más preferente 900 kg/m³ o inferior, determinada según la norma ASTM D792.

45 Un catalizador adecuado para la polimerización del homopolímero o copolímero de alfa-olefina (B) es cualquier catalizador de sitio único estereoespecífico para la polimerización de olefinas que sea capaz de polimerizar el polímero de olefina a una temperatura de 40 a 110°C y a una presión de 10 a 100 bar. Entre los catalizadores de sitio único adecuados se encuentran catalizadores de sitio único de metalloceno tal como se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1741725 A1 y EP 0943631 A1. Sin embargo, también se pueden utilizar catalizadores Ziegler Natta.

50 Con la utilización de un catalizador de polimerización de sitio único de metalloceno es posible mejorar el perfil de propiedades de la composición de polímero semiconductor pelable de la presente invención. Por lo tanto, es preferente un catalizador de polimerización de sitio único de metalloceno. En particular, la ventana de temperaturas de procesamiento de la fabricación del cable es superior cuando se utiliza un catalizador de metalloceno. De este modo, la temperatura de procesamiento puede ser suficientemente baja para evitar la generación de quemaduras superficiales debido a la descomposición de peróxidos y suficientemente elevada para proporcionar una homogenización superior de la fusión para garantizar una fusión moldeable elástica que proporciona una uniformidad excelente de superficie a la composición de polímero semiconductor.

60 Un catalizador de sitio único de metalloceno disminuye adicionalmente el punto de reblandecimiento Vicat del homopolímero o copolímero de alfa-olefina (B) obtenidos, asegura una distribución uniforme de comonómeros y una distribución estrecha de pesos moleculares (Mw/Mn), cuyos parámetros contribuyen al perfil de propiedades mejoradas descrito anteriormente.

Adicionalmente, la composición de polímero semiconductor de la presente invención puede comprender un componente elastomérico (C). El componente elastomérico (C) puede comprender o consistir en un caucho de nitrilo-dieno, habitualmente, pero no necesariamente, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR). Como dieno, también se puede utilizar isopreno.

El componente elastomérico (C) puede estar contenido, de manera preferente, en la composición de polímero semiconductor de la presente invención en una cantidad no superior al 20% en peso, de manera más preferente no superior al 15% en peso, de manera incluso más preferente no superior al 10% en peso, en base al peso total de la composición de polímero semiconductor. En el caso de que esté presente el componente (C), normalmente está presente en una cantidad, como mínimo, del 3% en peso en base al peso total de la composición de polímero semiconductor.

Si el componente elastomérico (C) está contenido en la composición de polímero semiconductor de la presente invención, de manera preferente también incorpora un compatibilizante, un lubricante del tipo cera, estearato o silicona, etc., y/o un agente de separación (agente antiaglomerante) para mejorar la homogeneidad y las propiedades de fluidez de la composición.

La composición de polímero semiconductor comprende además, de manera preferente, negro de carbón.

La cantidad de negro de carbón es, como mínimo, tal que se obtiene una composición de polímero semiconductor. Dependiendo del tipo de negro de carbón utilizado y la utilización y conductividad deseadas de la composición, puede variar la cantidad de negro de carbón.

De manera preferente, la composición de polímero semiconductor comprende del 10 al 50% en peso de negro de carbón, en base al peso de la composición de polímero semiconductor total. De manera más preferente, la cantidad de negro de carbón es del 10 al 45% en peso, de manera aún más preferente del 15 al 45% en peso o del 20 al 45% en peso, de manera aún más preferente del 30 al 45%, de manera aún más preferente del 30 al 40% en peso.

Se puede utilizar cualquier negro de carbón que sea eléctricamente conductor. Entre los ejemplos de negros de carbón adecuados se incluyen negros de carbón de horno y negros de carbón de acetileno. Como negro de carbón, es especialmente preferente el negro de carbón de horno.

Los negros de carbón de horno apropiados pueden tener un tamaño de partícula primario superior a 28 nm, medido según la norma ASTM D-3849. Muchos negros de carbón de horno adecuados de esta categoría se caracterizan por número de yodo entre 30 y 200 mg/g según la norma ASTM D-1510 y un número de absorción de aceite entre 80 y 300 ml/100 g según la norma ASTM D-2414.

Otros negros de carbón adecuados se pueden producir mediante cualquier otro proceso o se pueden tratar posteriormente.

Los negros de carbón para capas de cables semiconductores se caracterizan, de manera preferente, por su limpieza. Por lo tanto, los negros de carbón preferentes presentan un contenido en ceniza inferior al 0,2% en peso medido según la norma ASTM-1506, un residuo de tamiz de malla 325 inferior a 30 ppm según la norma ASTM D-1514 y presentan menos del 1% en peso de azufre total según la norma ASTM-1619.

Los más preferentes son negros de carbón de horno extralimpios que presentan un contenido en ceniza inferior al 0,05% en peso medido según la norma ASTM-1506, un residuo de tamiz de malla 325 inferior a 15 ppm según la norma ASTM D-1514 y presentan menos del 0,05% en peso de azufre total según la norma ASTM-1619.

Según una realización preferente, la composición de polímero semiconductor comprende además un agente de reticulación.

En el contexto de la presente invención, se define un agente de reticulación como cualquier compuesto que puede iniciar la reticulación de radicales. Un agente de reticulación puede ser un compuesto capaz de generar radicales cuando se descompone, pero también comprende los radicales obtenidos después de la descomposición. De manera preferente, el agente de reticulación contiene, como mínimo, un enlace -O-O- o, como mínimo, un enlace -N=N-. De manera más preferente, el agente de reticulación es un peróxido y/o un radical obtenido a partir del mismo después de la descomposición térmica.

El agente de reticulación, por ejemplo, un peróxido, se añade, de manera preferente, en una cantidad inferior al 3,0% en peso, de manera más preferente del 0,2 al 2,6% en peso, de manera incluso más preferente del 0,3 al 2,2% en peso, en base al peso de la composición de polímero semiconductor. Para tener un buen equilibrio entre la quemadura superficial y la eficacia de la reticulación, puede ser preferente añadir el agente de reticulación, en

particular un peróxido, en una cantidad del 0,4 al 1,5% en peso, de manera incluso más preferente del 0,8 al 1,2% en peso, en base al peso de la composición de polímero semiconductor.

5 El agente de reticulación se puede añadir a la composición de polímero semiconductor durante la etapa de combinación o después de la etapa de combinación en un proceso separado, o mientras se extruye la composición de polímero reticulado semiconductor, o después de la extrusión, por ejemplo, mediante difusión de los radicales de reticulación de otra capa de cable a la capa semiconductora.

10 Como peróxidos utilizados para la reticulación, se pueden mencionar los siguientes compuestos: di-terc-amilperóxido, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, terc-butilcumilperóxido, di(terc-butil)peróxido, dicumilperóxido, di(terc-butilperoxi-isopropil)benceno, butil-4,4-bis(terc-butilperoxi)valerato, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, terc-butilperoxibenzoato, dibenzoilperóxido.

15 De manera preferente, el peroxide se selecciona entre 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-hexano, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, di(terc-butilperoxi-isopropil)benceno, dicumilperóxido, terc-butilcumilperóxido, di(terc-butil)peróxido, o mezclas de los mismos. De la manera más preferente, el peróxido es terc-butilcumilperóxido y 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino.

20 La composición de polímero semiconductor puede comprender aditivos adicionales. Como posibles aditivos adicionales, se pueden mencionar antioxidantes, retardantes de combustión, aceleradores de la reticulación, estabilizantes, coadyuvantes de proceso, lubricantes, compatibilizantes, agentes de separación, agentes antiaglomerantes, aditivos retardantes de llama, secuestrador de ácidos, agentes de relleno inorgánicos, estabilizantes del voltaje, aditivos para mejorar la resistencia a la arborescencia en agua, o mezclas de los mismos.

25 También es posible incluir una pequeña cantidad, de manera preferente el 15% o inferior, de otro agente de relleno además del negro de carbón para mejorar propiedades, tales como el comportamiento al rasgado, etc. Entre los ejemplos de dichos agentes de relleno adicionales se encuentran el carbonato de calcio, talco, sílice, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, wollastonita, sulfato de bario, calcita e hidrotalcita.

30 En la producción de un cable eléctrico que comprende un conductor, una capa aislante y, como mínimo, una capa semiconductora, la composición de polímero semiconductor de la presente invención puede estar contenida, como mínimo, en una de dichas capas semiconductoras.

35 El cable eléctrico que comprende la composición de copolímero semiconductor de la presente invención puede comprender además capas adicionales, tales como capas de barrera al agua y una capa de protección.

40 Tal como se menciona anteriormente, se puede añadir un agente de reticulación, de manera preferente un peróxido, a la composición de polímero semiconductor. El punto en el tiempo para la adición del agente de reticulación puede variar. Como ejemplo, el agente de reticulación se puede añadir a la composición de polímero reticulado semiconductor cuando la poliolefina se mezcla con el negro de carbón en una etapa de combinación, o después de la etapa de combinación en una etapa del proceso separada. Además, el agente de reticulación se puede añadir durante la extrusión de la composición de polímero reticulado semiconductor.

45 Normalmente, la composición de polímero semiconductor se extruye a una temperatura, como máximo, de 140°C, de manera más preferente a una temperatura, como máximo, de 135°C. Dicho intervalo de temperaturas también se utiliza, de manera preferente, cuando la composición de polímero semiconductor se extruye en la capa de un cable.

50 Además, la temperatura durante la combinación de la composición de polímero semiconductor no supera los 210°C.

La presente invención también se refiere a un cable eléctrico que comprende una capa semiconductora formada por la composición de polímero semiconductor tal como se ha describe anteriormente.

55 Normalmente, las capas semiconductoras están contenidas en cables de voltaje medio a elevado, en las que el núcleo conductor, por ejemplo, cobre o aluminio, está rodeado, como mínimo, por una capa semiconductora interna, una capa aislante y, como mínimo, una capa semiconductora externa. De manera opcional, pueden estar presentes capas de protección adicionales y/o una envolvente del cable.

60 De manera preferente, como mínimo, una capa semiconductora de un cable eléctrico, de manera más preferente la capa semiconductora externa adyacente a la capa aislante está formada por la composición que se describe anteriormente.

Además, de manera preferente, la capa aislante comprende un homopolímero o copolímero de etileno, que, de manera preferente, está reticulado.

Los aislamientos pueden consistir en polímeros extruidos que incluyen polietileno, tal como LDPE y HDPE, polietileno reticulado (XLPE), que pueden ser resistentes a la arborescencia en agua (WTR-XLPE) y caucho de etileno y propileno (EPR). Los polímeros extruidos pueden ser termoplásticos o reticulados. El material termoplástico se deformará después del calentamiento posterior, mientras que el material reticulado tenderá a mantener su forma a temperaturas de operación más elevadas.

Finalmente, la presente invención se refiere a la utilización de una composición de polímero semiconductor, tal como se describe anteriormente, para la producción de una capa semiconductora pelable de un cable eléctrico, de manera preferente un cable eléctrico de voltaje medio a elevado.

EJEMPLOS

La presente invención se describirá a continuación con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Las partes y el % son una base en peso, si no se especifica lo contrario.

1. Métodos de análisis

A menos que se indique lo contrario en la descripción o las reivindicaciones, se utilizaron los siguientes métodos para medir las propiedades definidas anteriormente en general y en las reivindicaciones y en los ejemplos siguientes. Las muestras se prepararon según las normas indicadas, a menos que se afirme lo contrario.

(a) Índice de flujo de fusión

El índice de flujo de fusión se determinó según la norma ISO 1133 para copolímeros de propileno a 230°C, a una carga de 2,16 kg (MFR₂) y para copolímeros de etileno a 190°C, a una carga de 2,16 kg (MFR₂).

(b) Densidad

La densidad del polímero se midió según las normas ISO 1183-2/1872-2B y se indica en kg/m³.

(c) Temperatura de fusión y temperatura de cristalización del copolímero de etileno (A) y del polímero de etileno (B)

Se realizó una DSC según la norma ISO11357-3. Se midieron las curvas de DSC en un aparato Mettler TA820, con las temperaturas calibradas con n-hexano e indio y la entalpía calibrada con indio y zinc; indio (T_f = 156,6°C, dH = 28,45 J·g⁻¹), n-hexano (T_f = -95,6°C), zinc (dH = 107,5 J·g⁻¹).

Se colocaron 3 mg ± 0,5 mg de la muestra en una bandeja de aluminio para mediciones. Se aplicó a la muestra un rastreo por calentamiento, enfriamiento y un segundo calentamiento a las velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10K/min en el intervalo de temperaturas entre -80°C y +120°C. Los resultados del segundo ciclo de calentamiento se utilizaron para determinar la temperatura de fusión (T_f). Las temperaturas de fusión y cristalización (T_c) se tomaron como los picos principales de las curvas resultantes.

(d) Método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A)

Las mediciones se realizaron mediante fraccionamiento preparativo (PREP) en un instrumento de fraccionamiento semiautomático, PREP-mc2 de Polymer-Char, España. Se disolvió 1 g de una muestra en un volumen total de disolvente de 180 ml. Como disolventes se utilizaron xileno y 2-propanol (isopropanol), contenido ambos Irganox® 1010 600 mg/l como estabilizante. La muestra se disolvió en el recipiente del instrumento en xileno (4% del volumen total de disolvente) bajo una agitación suave discontinua. La agitación se realizó de manera discontinua a 200 rpm, conectando el agitador durante 10 segundos, y desconectando durante 5 segundos. El perfil de temperaturas fue el siguiente: calentar hasta una temperatura de 120°C (velocidad de calentamiento de 30 K/min) durante 60 minutos, enfriamiento hasta 75°C (velocidad de enfriamiento de 30 K/min) manteniendo la solución a 75°C durante 20 minutos antes de enfriar adicionalmente hasta 70°C (velocidad de enfriamiento de 0,5 K/min). Se añadió 2-propanol (96% del volumen total de disolvente) a la solución, la cual se agitó de forma discontinua durante 60 minutos a 70°C. Se dejó enfriar la solución hasta 25°C y se sacó mediante presión a través de un filtro colocado en el interior del recipiente utilizando una sobrepresión de nitrógeno. Esta solución contenía la fracción 1. Las siguientes etapas se aplicaron posteriormente y se repitieron para cada etapa de fraccionamiento para producir las fracciones 2 a 9. Las proporciones de las mezclas de disolventes se indica a continuación, el volumen total de disolvente en cada etapa fue de 180 ml.

El recipiente se calentó hasta 75°C (velocidad de enfriamiento de 20 K/min). Se añadió xileno y se agitó de manera discontinua durante 25 min. A continuación, se enfrió hasta 70°C (velocidad de enfriamiento de 0,5 K/min). Se añadió 2-propanol y se agitó de manera discontinua durante 30 min. Se calentó hasta 75°C (velocidad de enfriamiento de 20 K/min), y la temperatura se mantuvo a 75°C durante 5 minutos. A continuación, se enfrió hasta 70°C (velocidad de enfriamiento de 0,5 K/min), y la temperatura se mantuvo a 70°C durante 30 minutos. A continuación, la solución se filtró utilizando una sobrepresión de nitrógeno.

Cantidades de disolvente (% en volumen) de 2-propanol para el fraccionamiento:

Fracción 1	96%
Fracción 2	85%
Fracción 3	79,5%
Fracción 4	77%
Fracción 5	75,5%
Fracción 6	73%
Fracción 7	60%
Fracción 8	0%
Fracción 9	0%

Después de añadir 200 ml de acetona a cada una de las soluciones de fracción obtenidas (fracción 1 a 9), se dejaron precipitar durante la noche a 7°C y se filtraron a continuación a través de filtros de PTFE de 5 micrómetros mediante filtración con vacío. Después de secar con vacío a 55°C, se pesaron las fracciones en una balanza de precisión.

El fraccionamiento de las composiciones de polímero siempre conduce a pérdidas menores de material, lo que normalmente se refleja en que la suma de todas las fracciones retenidas produce una cantidad menor de material que el peso de la muestra original. Siempre que se recupere, como mínimo, el 94% en peso del peso original, esto se puede despreciar. En caso de una pérdida más elevada, es necesario repetir el fraccionamiento.

(e) Fuerza de pelado

Se cortaron muestras de cable de 10 cm hasta 13,5 cm de longitud y 10 mm de ancho en dirección transversal a partir de un cable de prueba que tenía una capa semiconductora interna con un grosor de $0,8 \pm 0,05$ cm, una capa aislante con un grosor de $5,5 \pm 0,1$ mm y una capa semiconductora externa con un grosor de $1 \pm 0,1$ mm. Los cables de prueba se prepararon según el método "Cable de prueba y método de preparación del mismo", descrito a continuación, utilizando el material de la capa semiconductora interna y el material de la capa aislante proporcionado para la muestra de prueba y utilizando la composición de poliolefina a analizar como dicho material de la capa semiconductora externa. La prueba de la fuerza de pelado se puede realizar para el cable de prueba en la que dicha muestra está en forma no reticulada o reticulada. Las muestras se acondicionaron durante 16 horas a 2 semanas a 23°C y una humedad relativa del 50%. La separación de la capa semiconductora externa de la capa aislante se inició de forma manual. El cable se fijó al instrumento de prueba de esfuerzo de tracción Alwetron TCT 25 (disponible comercialmente en Alwetron). La parte separada de forma manual se fijó sobre un dispositivo con ruedas que está fijado a una mordaza desplazable de dicho instrumento. El movimiento de la máquina de prueba de esfuerzo de tracción provoca que tenga lugar la separación de dicha capa semiconductora de dicha capa aislante. El pelado se llevó a cabo utilizando un ángulo de pelado de 90° y la velocidad de pelado fue de 500 mm/min. Se registró la fuerza requerida para pelar dicha capa semiconductora externa de la capa aislante y se repitió la prueba, como mínimo, seis veces para cada muestra de capa de prueba. Se tomó la fuerza promedio dividida por la anchura (10 mm) de la muestra como dicha fuerza de pelado y los valores obtenidos (kN/m a 90°) representan la fuerza de pelado promedio de las muestras de prueba, obtenidas de, como mínimo, seis muestras.

(f) Número de adsorción de aceite, (ftalato de dibutilo)

El número de adsorción de DBP de las muestras de negro de carbón se midió según la norma ASTM D2414-06a.

(g) Número de yodo

El número de yodo de las muestras de Negro de carbón se midió según la norma ASTM D1510-07.

(h) Determinación del contenido de comonomero**Determinación del contenido de comonomero polar (FTIR)****5 Contenido en comonomero de comonomeros polares****(1) Polímeros que contienen más del 6% en peso de unidades de comonomero polar**

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de una manera conocida basada en la determinación mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Para la medición con FTIR, se preparó una película de 0,5 - 0,7 mm de grosor. Después del análisis con FTIR, se extrajeron las líneas base en modo absorbancia para analizar los picos. El pico de absorbancia para el comonomero se normalizó con el pico de absorbancia de polietileno (por ejemplo, la altura del pico para acrilato de butilo o acrilato de etilo a 3450 cm^{-1} se dividió por la altura del pico de polietileno a 2020 cm^{-1}). El procedimiento de calibración con espectroscopia RMN se llevó a cabo de la manera convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers ("Espectroscopia de polímeros"), J.L.Koenig American Chemical Society, Washington DC, 1992. Para la determinación del contenido de acrilato de metilo, se preparó una muestra de película de 0,10 mm de grosor. Después del análisis, a la absorbancia máxima para el pico para el acrilato de metilo a 3455 cm^{-1} se le restó el valor de absorbancia para la línea base a 2475 cm^{-1} ($A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2475}$). A continuación, al pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno a 2660 cm^{-1} se le restó el valor de absorbancia para la línea base a 2475 cm^{-1} ($A_{2660} - A_{2475}$). A continuación, se calculó de la manera convencional la proporción entre ($A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2475}$) y ($A_{2660} - A_{2475}$), tal como se describe en Spectroscopy of Polymers ("Espectroscopia de polímeros"), J.L.Koenig American Chemical Society, Washington DC, 1992

25 (2) Polímeros que contienen el 6% en peso o menos de unidades de comonomero polar

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de una manera conocida basada en la determinación mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Para la medición con FT-IR, se preparó una película de 0,05 a 0,12 mm de grosor. Después del análisis con FT-IR, se extrajeron las líneas base en modo absorbancia para analizar los picos. A la absorbancia máxima para el pico para el comonomero (por ejemplo, para metacrilato a 1164 cm^{-1} y acrilato de butilo a 1165 cm^{-1}) se le restó el valor de absorbancia para la línea base a 1850 cm^{-1} ($A_{\text{comonomero polar}} - A_{1850}$). A continuación, al pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno a 2660 cm^{-1} se le restó el valor de absorbancia para la línea base a 1850 cm^{-1} ($A_{2660} - A_{1850}$). A continuación, se calculó la proporción entre ($A_{\text{comonomero}} - A_{1850}$) y ($A_{2660} - A_{1850}$). El procedimiento de calibración con espectroscopia RMN se llevó a cabo de la manera convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers ("Espectroscopia de polímeros"), J.L.Koenig American Chemical Society, Washington DC, 1992.

Cuantificación del contenido de comonomero mediante espectroscopia RMN (polímero (B))

El contenido de comonomero de polímero (B) se determinó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa después de la asignación básica (por ejemplo, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives" ("Espectros RMN de polímeros y aditivos de polímeros"), A. J. Brandolini y D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Nueva York). Los parámetros experimentales se ajustaron para asegurar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course" ("200 y más experimentos de RMN: Un curso práctico"), S. Berger y S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Las cantidades se calcularon de una manera conocida en la técnica utilizando proporciones corregidas simples de las integrales de las señales de los sitios representativos.

50 2. Materiales

Los ingredientes indicados en la siguiente tabla 1 se utilizaron para la preparación de las composiciones de polímero. Todas las cantidades se indican en partes en peso.

55 (a) Composición de la capa semiconductora externa

Los componentes de la composición de la capa semiconductora externa fueron los de la composición de poliolefina bajo análisis. Las composiciones de poliolefina de prueba en la presente parte experimental fueron composiciones de poliolefina de los ejemplos de la invención 1 a 3 y las composiciones de polímero de los ejemplos comparativos 1 y 2 indicados en las tablas siguientes.

La preparación de la composición de la capa semiconductora externa se realizó mediante la combinación de los componentes en un mezclador Buss. Por consiguiente, las operaciones de combinación se realizaron en un

mezclador Buss continuo de 46 mm. Se cargaron el copolímero de etileno (A), y el polímero (B), y aditivos, si los había, en la primera tolva del mezclador. Se cargó un negro de carbón de tipo relleno en la segunda tolva posterior y se continuó la mezcla a 170-190°C, seguido de peletización. Cuando se utilizó, el componente de peróxido se cargó en los pélets en una etapa de procesamiento separada.

5

(b) Producción de cables de prueba

Los cables de prueba se prepararon utilizando la denominada “configuración de extrusores 1 más 2”, en un extrusor Maillefer, suministrado por Maillefer. De este modo, la capa semiconductora interna se extruyó en el conductor primero en un cabezal extrusor separado y, a continuación, la capa aislante y la capa semiconductora externa se extruyen conjuntamente en la capa semiconductora interna en un cabezal extrusor doble. El husillo del extrusor de las capas semiconductoras interna y externa tenían un diámetro de 45 mm/24D y el husillo de la capa aislante tenía un diámetro de 60 mm/24D.

15 Cada cable de prueba se reticuló en nitrógeno en un tubo de vulcanización CV.

Cada cable de prueba presentaba las siguientes propiedades:

	Construcción del cable de prueba
Diámetro del conductor	50 mm ² Al
Capa semiconductora interna, grosor	0,8 ± 0,05 mm
Capa aislante, grosor	5,5 ± 0,1 mm
Capa semiconductora externa, grosor	1 ± 0,1 mm

20 Los detalles de los polímeros utilizados se indican en la tabla 1 en la siguiente página.

Los cables se produjeron a una velocidad de 1,6 m/min. Se utilizaron 2 zonas (zona 1 y zona 2) de 3 metros cada una en el tubo de vulcanización con las siguientes temperaturas: Zona 1, 400°C, y Zona 2, 375°C. A continuación, se enfriaron los cables utilizando agua. Finalmente, se guardaron los cables durante 24 a 48 horas antes del análisis.

Tabla 1		Polímero	Contenido de comonomero, % en peso	MFR 2,16 kg 190°C	Densidad	Punto de fusión
Nombre comercial			Determinación de FTIR	ISO 1133	ISO 1183-2	ISO 11357
		método	método en la página 25	g/10 min]	kg/m ³	°C
Elvaloy [®] 1330 EAC	EMA1/proceso en tubo	EMA1	MA=30	3	50	84
Lotryl [®] 29 MA03	EMA2/proceso en autoclave	EMA2	MA=27-31	3	950	61
Lotryl [®] 28 MA07	EMA3/proceso en autoclave	EMA3	MA=26-30	7	950	32
Tafmer [®] XM 5070MP	Copolímero 1	Copolímero de PP-PB		17 (230°C)		
Negro de carbón						
Nombre comercial		Tipo			Número de adsorción de aceite (ml/100 g)	Número de yodo (mg/g)
					ASTM D2414	ASTM D1510
Conductex [®] 7051	CB	Negro de horno			115-127	38-48
Aditivos						
		Tipo (número CAS)				
(TMQ)	Estabilizante	TMQ (26780-96-1)				
	Peróxido 1	2,5-DIMETIL-2,5-DI-(TERC-BUTIL-PEROX I)HEXINO-3 (1066-27-5)				
					MFR 2,16 kg 190°C	Densidad
LE4201	Aislamiento	Peróxido de LDPE			2	923
LE0592	Semiconductor interno	EBA			20 g/10 min (MFR ₂₁)	1150
Elvaloy [®] es una marca registrada de E.I. DuPont de Nemours and Company Lotryl [®] es una marca registrada de Arkema Inc. Tafmer [®] es una marca registrada de Mitsui Co., Ltd. Conductex [®] es una marca registrada de Columbian Chemicals Company LE4201 y LE0592 son productos aislantes y semiconductores disponibles comercialmente producidos por Borealis						

La siguiente tabla 2 muestra un copolímero de etileno y metacrilato, según la presente invención, (EMA3) y un copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA1) comparativo junto con las temperaturas de fusión y las temperaturas de cristalización determinadas.

5

Tabla 2

Resultados de las temperaturas de fusión y cristalización medidas mediante DSC según la norma ISO 11357-3 (véase anteriormente)		
	Temperatura de cristalización (°C)	Temperatura de fusión (°C)
Elvaloy[®] 1330 EAC (tubo) (EMA 1 - comparativo)	66	88
Lotryl[®] 28 MA 07 (Autoclave) (EMA 3 - invención)	48	62

Se puede observar claramente a partir de los resultados de la anterior tabla 2 que el copolímero de etileno, según la presente invención, muestra una temperatura de cristalización y una temperatura de fusión significativamente reducidas que son debido a grupos MA distribuidos de manera más uniforme en las cadenas poliméricas de la presente invención.

10

La siguiente tabla 3 muestra el copolímero de etileno y acrilato de metilo, según la presente invención, (Lotryl[®] 28MA07 - EMA 3), y el copolímero de etileno y acrilato de metilo comparativo, (Elvaloy[®] 1330 EAC - EMA 1) juntos con los resultados de fraccionamiento determinados (rendimientos de la fracción). F1 a F9 significan las

15

fracciones 1 a 9 obtenidas mediante el método de fraccionamiento de copolímero de etileno (A) realizado tal como se describe en detalle anteriormente. La fracción 1 constituye la parte del polímero que presenta una estructura mayoritariamente en bloques (las secuencias más polares) y determina el menor grado de aleatoriedad. La aleatoriedad inferior de la distribución de comonomeros (una estructura mayoritariamente en bloques) conduce a una mayor cristalinidad ya que, en una estructura en bloques, la parte deficiente de acrilato de metilo de la cadena de polietileno cristaliza fácilmente. A su vez, la mayor cristalinidad conduce a un mayor punto de fusión y una mayor temperatura de cristalización.

Tabla 3

Fracción	Rendimiento de la fracción	
	Lotryl 28MA07 (EMA 3)	Elvaloy 1330 (EMA 1)
Fracción 1	13%	86%
Fracción 2	13%	7%
Fracción 3	18%	1%
Fracción 4	15%	0%
Fracción 5	10%	0%
Fracción 6	13%	0%
Fracción 7	14%	0%
Fracción 8	1%	0%
Fracción 9	0%	0%
recuperación	97%	94%
E (fracción 2 a fracción 9)	84%	8%

Los resultados en la tabla 3 muestran que el EMA, dentro del ámbito de la invención, muestra un grado elevado de aleatoriedad (Σ (fracción 2 a fracción 9): 84%) debido a la preparación mediante el proceso autoclave, mientras que la muestra de EMA comparativa muestra una naturaleza sustancialmente en bloques (fracción 1: 86%) debido a la preparación en un proceso tubular convencional.

La siguiente tabla 4 muestra composiciones, según la presente invención, y composiciones comparativas junto con las fuerzas de pelado medidas en composiciones no reticuladas.

Tabla 4

Fuerzas de pelado en cables reticulados			
	EC1	Ej. 1	Ej. 2
EMA 1 [% en peso]	47,3		
EMA 2 [% en peso]		47,3	
EMA 3 [% en peso]			47,3
Conductex [®] 7051 [% en peso]	37	37	37
TMQ [% en peso]	0,7	0,7	0,7
Tafmer [®] XM5070 [% en peso]	15	15	15
Fuerza de pelado 90° (kN/m)	5	2,4	2,9
Desviación estándar	0,9	0,46	0,4
Número de pruebas	9	6	6
Arrancado	no	no	no

EC: ejemplo comparativo; Ej.: Ejemplo según la presente invención

Es evidente a partir de la tabla 4 anterior que los grupos MA distribuidos de manera más uniforme en las cadenas poliméricas reducen de manera significativa la fuerza de pelado de una composición de polímero semiconductor externo (ejemplos 1 y 2) en comparación con una composición de EMA distribuido de una manera mayoritariamente en bloques (EC 1).

Si se consideran las temperaturas de fusión de los polímeros (tabla 2), se puede observar que EMA 3 tiene una Tf relativamente baja en comparación con EMA 1. Esto es una prueba de la aleatoriedad del copolímero. Esta Tf baja se traduce en valores bajos de la fuerza de pelado tal como se puede observar en la tabla 4 anterior.

La siguiente tabla 5 muestra una composición, según la presente invención, y composiciones comparativas junto con las fuerzas de pelado en composiciones reticuladas.

Tabla 5

5

Fuerzas de pelado en cables reticulados		
	EC 2	Ej. 3
EMA 1 [% en peso]	46,8	
EMA 2 [% en peso]		46,8
Conductex[®] 7051 [% en peso]	37	37
TMQ [% en peso]	0,7	0,7
Tafmer[®] XM5070 [% en peso]	15	15
2,5-DIMETIL-2,5-DI-(TERC-BUTIL-PEROXI)-HEXINO -3 [% en peso]	0,5	0,5
Fuerza de pelado 90° (kN/m)	Unido	7
Desviación estándar		0,46
Número de pruebas	9	6
Arrancado		No
EC: ejemplo comparativo; Ej.: Ejemplo según la presente invención		

Es evidente a partir de la tabla 5 que el EMA 2 reticulado (de la invención) consigue una fuerza de pelado comparativamente baja en una capa semiconductora externa, mientras que el EMA 1 reticulado (comparativo) proporcionaba una capa semiconductora externa no pelable (unida).

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero semiconductor, que comprende:

- 5 - un copolímero de etileno (A) que comprende unidades de comonómero de (met)acrilato de metilo, en el que el copolímero de etileno (A) tiene una temperatura de fusión de 80°C o inferior; y
 - negro de carbón,
 en el que el copolímero de etileno (A) se produce en un reactor autoclave de alta presión o en un reactor tubular con multialimentación, y
 10 - un polímero (B) que es un copolímero de alfa-olefina, que comprende:
 • unidades de monómero de alfa-olefina (Q) seleccionadas de una alfa-olefina C₂ a C₁₀; y
 • unidades de monómero (R) seleccionadas de una o más alfa-olefinas diferentes de (Q).

2. Composición de polímero semiconductor, que comprende:

- 15 - un copolímero de etileno (A) que comprende unidades de comonómero de (met)acrilato de metilo; y
 - negro de carbón,
 en el que el copolímero de etileno (A) se caracteriza por el hecho de que la fracción obtenida en la primera etapa de fraccionamiento (fracción 1) en el método de fraccionamiento del copolímero de etileno (A), tal como se describe en el presente documento, está presente en una cantidad no superior al 40% en peso en base a la cantidad total del copolímero de etileno (A), y
 20 - un polímero (B) que es un copolímero de alfa-olefina, que comprende:
 • unidades de monómero de alfa-olefina (Q) seleccionadas de una alfa-olefina C₂ a C₁₀; y
 • unidades de monómero (R) seleccionadas de una o más alfa-olefinas diferentes de (Q).

3. Composición de polímero semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de etileno (A) tiene una temperatura de cristalización no superior a 70 °C.

4. Composición de polímero semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de etileno (A) está presente en la composición en una cantidad del 20% en peso o superior y del 65% en peso o inferior, en base al peso total de la composición de polímero semiconductor.

5. Composición de polímero semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de etileno (A) tiene un contenido de unidades de comonómero de (met)acrilato de metilo del 5% en peso o superior, en base al peso total del copolímero de etileno (A).

6. Composición de polímero semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de etileno (A) tiene un contenido de unidades de comonómero de (met)acrilato de metilo del 20% en peso o superior, en base al peso total del copolímero de etileno (A).

7. Composición de polímero semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades de monómero de alfa-olefina (Q) se seleccionan de una de las alfa-olefinas C₃ a C₁₀.

8. Composición de polímero semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades de monómero de alfa-olefina (R) se seleccionan de una o más de las unidades de monómero de alfa-olefina C₂ a C₁₀.

9. Composición de polímero semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un agente de reticulación.

10. Cable eléctrico que comprende un conductor, una capa aislante y, como mínimo, una capa semiconductor que comprende una composición de polímero semiconductor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Cable eléctrico, según la reivindicación 10, en el que la capa aislante comprende un homopolímero o copolímero de etileno.

12. Utilización de una composición de polímero semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la preparación de una capa semiconductor pelable de un cable eléctrico.

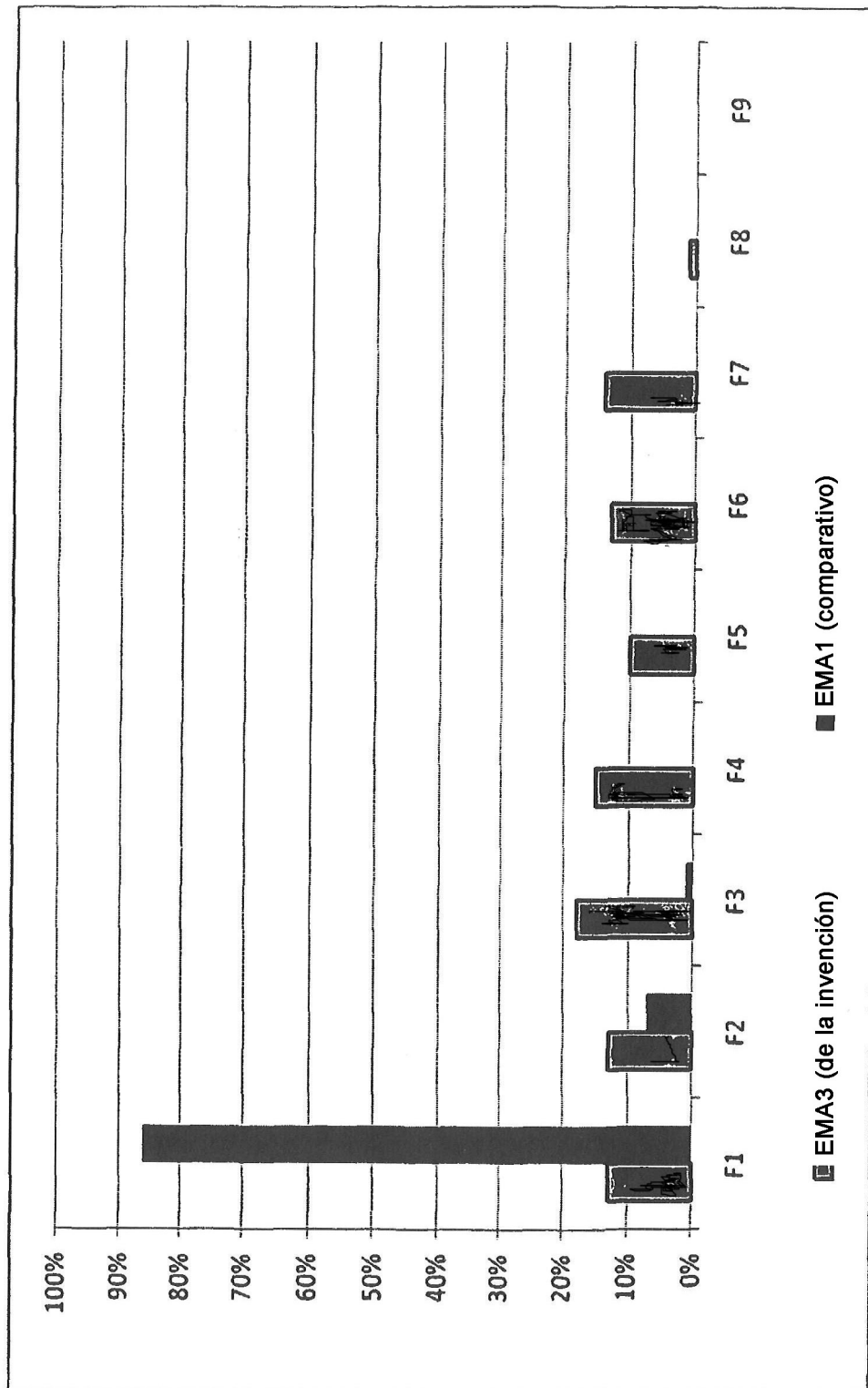


Fig. 1