

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 327**

51 Int. Cl.:

H01B 1/24 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2008 PCT/EP2008/008926**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2009 WO09053042**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2008 E 08842389 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2212892**

54 Título: **Composición de polímero semiconductor**

30 Prioridad:

23.10.2007 EP 07020735

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

11.07.2017

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O.Box 330
06101 Porvoo, FI**

72 Inventor/es:

**NOYENS, KOENRAAD y
DE VLEESSCHAUER, MARC**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 623 327 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

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de polímero semiconductor, a un método para preparar dicha composición de polímero semiconductor, a su uso para la producción de una capa semiconductor para un cable de energía eléctrica, y a un cable de energía eléctrica que comprende al menos una capa semiconductor, cuya capa comprende la composición de polímero semiconductor mencionada más arriba.

Antecedentes de la invención

10 En las aplicaciones de alambres y cables, un cable típico comprende al menos un conductor rodeado de una o más capas de materiales poliméricos. En los cables de energía, que incluyen voltaje medio (MV), alto voltaje (AV) y extra alto voltaje (EAV), dicho conductor está rodeado por varias capas que incluyen una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden. Los cables se producen comúnmente por extrusión de las capas sobre un conductor. Tales capas poliméricas semiconductoras son bien conocidas y su uso está extendido en cables de energía dieléctricos para un voltaje superior a 1 kilo voltio. Estas capas se usan para proporcionar capas de resistividad intermedia entre el conductor y el aislamiento, y entre el aislamiento y el potencial neutro o de tierra.

Estas composiciones se preparan usualmente en forma granular o pellets. Las formulaciones de poliolefina tales como éstas se describen en las patentes de los Estados Unidos 4.286.023; 4.612.139; y 5.556.697; y en la Patente Europea 420 271.

20 Una o más de dichas capas del cable de energía están típicamente reticuladas para conseguir las propiedades deseadas para el cable del producto final. La reticulación de polímeros, es decir, formando principalmente retículos de interpolímero (puentes), es un método de modificación bien conocido en muchas aplicaciones finales de polímeros. La reticulación de polímeros, tales como las poliolefinas, contribuye sustancialmente, entre otros, a la resistencia al calor y a la deformación, a las propiedades de fluencia, a la resistencia mecánica, así como a la resistencia química y a la abrasión de un polímero. En aplicaciones de alambre y cable se usan comúnmente polímeros reticulados, tales como los polietilenos reticulados, como el material de la capa, por ejemplo, en capas de aislamiento, semiconductoras y/o de revestimiento.

30 La reticulación puede realizarse, entre otros por una reacción radicalica usando radiación o agentes generadores de radicales libres, también llamados agentes reticulantes. Ejemplos de dichos agentes generadores de radicales libres son los peróxidos, incluyendo peróxidos inorgánicos y orgánicos. La reticulación mediante el uso de peróxido se conoce como tecnología peróxida. Otro método de reticulación bien conocido es la reticulación de grupos funcionales, por ejemplo por hidrólisis de grupos silano hidrolizables, que están unidos a polímero, y posteriormente condensando los grupos silanol formados, utilizando un catalizador de condensación de silanol, por ejemplo carboxilatos de metales, tales como estaño, zinc, hierro, plomo y cobalto; bases orgánicas; ácidos inorgánicos; y ácidos orgánicos. La reticulación de polímeros a través de sus grupos silano se conoce como tecnología de reticulación de silano, y para grupos de silano hidrolizables también se denominada como tecnología de curado por humedad. Tales técnicas de reticulación de silano se conocen, p. ej. a partir de los documentos US 4.413.066, US 4.297.310, US 4.351.876, US 4.397.981, US 4.446.283 y US 4.456.704. Estos dos tipos de métodos de reticulación se denominarán en lo sucesivo en la presente memoria de forma abreviada como "reticulación por medio de reacción radicalica" y, respectivamente, "reticulación por medio de grupos silano". En el caso de materiales de capa semiconductor reticulables, usando reticulación por reacción radicalica, dicha composición de capa también puede comprender un agente de reticulación, como peróxido, que se añade preferiblemente a los pellets después de producir los pellets de polímero como se describe por ejemplo en el documento W000038895 de Pirelli.

45 El propósito de una capa semiconductor es prolongar la vida útil, es decir, la viabilidad a largo plazo, de un cable de energía, evitando la descarga parcial en la interfaz de capas conductoras y dieléctricas. La suavidad superficial de la capa semiconductor extruida es una propiedad que juega también un papel importante en la prolongación de la vida de la superficie del cable. La suavidad está influenciada entre otros por el negro de carbono usado (CB, por sus siglas en inglés). Una distribución desigual del tamaño de las partículas de negro de carbono, entre otros, puede perjudicar dicha suavidad superficial y provocar una concentración de tensión eléctrica localizada que es un defecto que puede iniciar un fenómeno bien conocido como la arborescencia eléctrica. Además, entre otros, las propiedades de la superficie y el tamaño de partícula como tales del CB pueden afectar a la suavidad de la superficie de la capa semiconductor de un cable de energía. Por ejemplo, se sabe que cuanto más grandes sean las partículas de CB, más suave será la superficie de la capa semiconductor. Sin embargo, el aumento del tamaño de la partícula de un CB para mejorar la suavidad a su vez deteriora, es decir, aumenta, la resistividad del material de la capa semiconductor, por lo que estas propiedades necesitan a menudo ser equilibradas, especialmente en el caso del llamado negro de carbono de horno.

55 El negro de carbono de horno es el término generalmente admitido para el bien conocido tipo de CB que se produce en un reactor de tipo horno por pirólisis de una alimentación de hidrocarburo con gases de combustión calientes. Se

conocen varios métodos de preparación de los mismos y tales negros de carbono de horno se describen en el documento EP629222 de Cabot, en los documentos US 4.391.789, US 3.922.335 y US 3.401.020. El negro de carbono de horno se distingue en esta memoria del negro de carbono de acetileno, que es también un término generalmente admitido para el tipo bien conocido de CB producido por reacción de acetileno e hidrocarburos insaturados, p. ej. como se describe en el documento US 4.340.577.

Como un ejemplo de tipos comerciales de negro de carbono de horno descritos en la norma ASTM D 1765-98b están, entre otros, N351, N293 y N550.

Además, muchos negros de carbono, por ejemplo los negros de carbono de horno mencionados anteriormente, están disponibles comercialmente en forma de aglomerados de "pellet" formados a partir de partículas de CB primarias de los mismos. Estos aglomerados se rompen durante el procesamiento, es decir, la composición, la etapa de la preparación de dicha composición de polímero semiconductor. La descomposición de dichos aglomerados puede así también tener un efecto sobre dicha propiedad de suavidad superficial. Sin apoyarnos en ninguna teoría, parece que una mezcla extensa de una mezcla de polímero semiconductor para obtener una distribución de tamaño de partícula uniforme entre las partículas de CB, puede afectar negativamente a la resistividad de la composición. Por consiguiente, parece haber limitaciones en la ventana de tamaño de partícula para las partículas de CB que permitan la suficiente suavidad y resistividad del producto final.

El documento US2001/0031823A1 describe varios tipos de negro de carbono para usar en combinación con un copolímero de etileno-acrilato de etilo. Un primer negro de carbono es el tipo Elftex 280 - N550 con un índice de yodo de 44 (g/kg) y un tamaño de partícula primaria de 42 nm; un segundo negro de carbono es el tipo Vulcan® PA90 - P, con un índice de yodo de 170 (g/kg) y un tamaño de partícula primaria de 17 nm. Un tercer negro de carbono tiene un índice de yodo de 83 (g/kg) y un tamaño de partícula primaria de 34 nm. Los negros de carbono se mezclan con el copolímero en cantidades de 35% y 38% en peso. La resistividad volumétrica para una mezcla de 38% en peso es de 14,7 Ωcm , 9,3 Ωcm y 3,7 Ωcm para los tres negros de carbono. El tercer negro de carbono mostró la mejor suavidad superficial en comparación con el primer y segundo negro de carbono.

El documento EP1548752 describe una composición de polímero semiconductor que contiene un copolímero de etileno y negro de carbono con un índice de yodo de 85-140 (g/kg) y un tamaño de partícula de menos de 29 nm.

El documento US6086792 describe una composición semiconductor que comprende un polímero olefínico y 25-45% en peso de un negro de carbono con un tamaño de partícula de al menos aproximadamente 29 nm, una potencia cromática inferior al 100%, una adsorción de aceite DBP de 80-300 $\text{cm}^3/100\text{g}$, y un índice de adsorción de yodo de 30-300 g/kg.

Por lo tanto, existe una necesidad continua en la técnica anterior de proporcionar nuevas composiciones de polímeros semiconductores con una suavidad mejorada, y al mismo tiempo mantener un equilibrio factible con otras propiedades.

Compendio de la invención

A la vista de lo anterior, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de polímero semiconductor adicional que exhiba una suavidad superficial mejorada, que tenga un buen equilibrio con otras propiedades necesarias para un material de polímero semiconductor.

Este objeto se consigue con un método de preparación de una composición de polímero semiconductor según la reivindicación 1.

Particularmente, el procedimiento comprende las etapas de:

i) introducir el 30-90% en peso de un componente polímero y 0-8% en peso de aditivos en un dispositivo mezclador y mezclar el componente polímero y aditivos a temperatura elevada de tal manera que se obtiene un fundido polimérico, cuyo componente polímero es un polietileno de baja densidad (PEBD) que tiene al menos un comonomero polar;

ii) añadir 10-60% en peso de negro de carbono al fundido polimérico y mezclar adicionalmente el fundido polimérico, cuyo negro de carbón tiene un índice de adsorción de yodo de 130 hasta 300g/kg,

(a) introducir de 30 al 90% en peso de un componente polímero y 0-8% en peso de aditivos en un dispositivo mezclador y mezclar el componente polímero y los aditivos a temperatura elevada de tal manera que se obtiene un fundido polimérico, cuyo componente polimérico es un polietileno de baja densidad (PEBD) que tiene, al menos, un comonomero polar;

(b) añadir de 10 a 60% en peso de negro de carbono al fundido polimérico y mezclar adicionalmente el fundido polimérico, cuyo negro de carbono tiene un índice de adsorción de yodo de 130 a 300 g/kg, el negro de carbono se añade al fundido polimérico en al menos dos etapas de subsiguientes adición, en donde la composición comprende, cuando se mide de acuerdo con el método de Análisis de Suavidad de Superficie (SSA, por sus siglas en inglés),

- menos de 23 partículas por m^2 , con una anchura superior a 150 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta,

- menos de 10 partículas por m^2 , con una anchura de más de 200 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta, y preferiblemente

- 5 - aproximadamente 0 partículas por m^2 con una anchura de más de 500 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta. La cantidad de la composición de polímero total es 100% en peso.

10 Dicho método de Análisis de Suavidad de Superficie (SSA), que utiliza una muestra de cinta preparada por extrusión de dicha composición de polímero semiconductor, hace uso de una extrusora de husillo único (20 mm), una velocidad de husillo de 50 rpm y una abertura de la matriz de la extrusora de 30 mm x 1 mm, teniendo la muestra de cinta un espesor de $500 \pm 20 \mu m$ y una anchura de 18 mm, en cuyo método un área de medición de $1 m^2$ de la superficie de la cinta se escanea con una cámara mientras la cinta se mueve a una velocidad de 50 mm/s, como se describe a continuación bajo "Métodos de Determinación" y es un método bien conocido usado en la técnica anterior para determinar la suavidad superficial de materiales polímeros semiconductores. De acuerdo con la invención, 15 dichas partículas determinadas en el método SSA anterior son partículas de negro de carbono.

20 Este objetivo se consigue adicionalmente en una composición de polímero semiconductor según la reivindicación 12, cuya composición está en forma de pellets y comprende 30-90% en peso de un copolímero de polietileno de baja densidad (PEBD) que tiene al menos un comonomero polar y 10-60% en peso y preferiblemente 30-40% en peso de negro de carbono con un índice de adsorción de yodo de 130 hasta 300 g/kg, cuyo negro de carbono es un negro de carbono de horno suministrado en forma de aglomerados, en donde al menos el 50% en peso de los pellets tiene un tamaño medio de pellet de 0,250-0,500 μm , y en donde las partículas de negro de carbono primario que forman tales aglomerados tienen un tamaño medio de partícula primaria de 10 a 25 nm, ó 23 nm o inferior, en el que la composición de polímero semiconductor es obtenible por el procedimiento de la invención.

25 Sorprendentemente, una composición de polímero semiconductor tiene la distribución de tamaño de partícula específica reivindicada entre las partículas presentes en la misma, cuya distribución de tamaño de partícula proporciona una suavidad superficial marcadamente aumentada cuando se usa como material de la capa semiconductor de un cable de energía, además, sin sacrificar la resistividad de dicho material de la capa semiconductor. Preferiblemente, dicha composición de polímero semiconductor de la invención tiene también una buena propiedad de procesabilidad y, también preferiblemente, puede producirse de una manera industrialmente factible. El excelente equilibrio de propiedades de suavidad y resistividad de la superficie que son alcanzables mediante la distribución de tamaños de partículas específicos es inesperado a la vista de la técnica anterior. Además, dicha composición de polímero semiconductor, con la distribución de tamaño de partícula reivindicada, es incluso obtenible usando un negro de carbono de horno como el componente de negro de carbono (b).

35 Se prefiere que la composición semiconductor comprenda menos de 20, más preferiblemente menos de 15, aún más preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente menos de 8 por m^2 , con una anchura mayor de 150 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta. En aplicaciones finales muy exigentes puede ser incluso preferible que la composición de polímero semiconductor de la invención tenga menos de 5 partículas por m^2 con una anchura de más de 150 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.

40 Preferiblemente, la composición semiconductor comprende menos de 8, más preferiblemente menos de 5, más preferiblemente menos de 3 partículas por m^2 con una anchura mayor de 200 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.

45 En la realización más preferida, el semiconductor comprende menos de 10, preferiblemente menos de 8, partículas por m^2 con una anchura mayor de 150 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta y menos de 5, tal como menos de 3, partículas por m^2 con una anchura superior a 200 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.

La cantidad de negro de carbono (b) de dicha composición de polímero semiconductor es de hasta 60% en peso, adecuadamente de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 45, más preferiblemente de 30 a 40% en peso, más preferiblemente de 35 a 40 % en peso.

50 Preferiblemente, el negro de carbono (b) tiene un valor STSA "STSA inferior a 400 m^2/g , adecuadamente de más de 30, preferiblemente de 40 a 300 m^2/g , más preferiblemente de 50 a 230 m^2/g , más preferiblemente de 60 a 250 m^2/g , incluso más preferiblemente de 75 a 210 m^2/g , o, dependiendo de la realización, incluso puede ser deseable un intervalo específico de 85 a 150 m^2/g ". STSA (por sus siglas en inglés), Área de Superficie Estadística, es una medida de área de superficie externa por adsorción de nitrógeno multipunto y medida según la norma ASTM D5816-96, que corresponde y sustituye al método CTAB utilizado anteriormente según la norma ASTM D3765-98.

55 Dicho CB (b) es negro de carbono de horno tal y como se ha definido anteriormente. La composición de polímero semiconductor de la invención comprende dicho componente de negro de carbono (b) que es un negro de carbono

de horno comercial que se suministra típicamente en forma de pellets, es decir, aglomerados de partículas primarias. Al menos el 50% en peso de dicho pellet tiene un tamaño medio de gránulo de 0,250 - 0,500 μm . El intervalo de tamaños se puede definir usando la clasificación de tamizado de malla respectiva del tamaño de partícula, como se conoce en la técnica. Tales negros de carbono comerciales en forma de pellet se suministran típicamente debido a, entre otras, razones de manipulación. Las partículas primarias de negro de carbono que forman tales aglomerados tienen un tamaño medio de partícula primaria de 10 a 25 nm, cuando se miden según la norma ASTM D3849-95a. El intervalo preferido para el tamaño de partícula primaria medio es de incluso 23 nm o menos en algunas realizaciones. El tamaño medio de partícula primaria se define como el diámetro medio de partícula en número según la norma ASTM D3849-95a. Inesperadamente, el equilibrio ventajoso entre la suavidad superficial y la conductividad (resistividad) de la composición de polímero de la invención está presente incluso cuando el (b) negro de carbono tiene un tamaño de partícula menor. Además, tales composiciones son todavía factibles de procesar en una(s) capa(s) de cable,

El negro de carbono preferido como dicho componente (b) de la invención tiene una potencia cromática medida según la norma ASTM D 3265-97 de desde 30 a 100%, preferiblemente de desde 50 a 100%, más preferiblemente de desde 80% a 100% e incluso más preferiblemente de desde 85% a 98%.

Según la invención, el negro de carbono (b) tiene un índice de adsorción de yodo de 130 a 300 g/kg, preferiblemente de 130 a 180 g/kg, cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1510-98 y un índice de Adsorción de Aceite de hasta 300 $\text{cm}^3/100\text{ g}$, preferiblemente de desde 90 y 130 $\text{cm}^3/100\text{ g}$, cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2414.

En una realización más preferida de la composición de polímero semiconductor de la invención, el componente de negro de carbono (CB) (b) es un negro de carbono de horno bien conocido, ya que ahora se obtiene una suavidad superficial muy buena a costes relativamente bajos. Como se ha mencionado anteriormente, dicho negro de carbono de horno es un tipo generalmente conocido de CB y un término generalmente admitido para diferenciar este tipo de CB de los negros de carbono de acetileno, tales como el negro Denka, suministrado por Denka, que se produce utilizando un proceso diferente. Las referencias de ambos tipos se dan anteriormente en relación con los antecedentes de la técnica.

Como el componente polímero (a), es un copolímero de polietileno de baja densidad (PEBD) que tiene al menos un comonomero polar, la cantidad de dicho componente polímero (a) de dicha composición de polímero semiconductor de la invención es preferiblemente de desde 40 a 75% en peso, más preferiblemente de desde 50 a 70% en peso. Dicho componente polímero (a), de dicha composición de polímero semiconductor, es un polímero de una alfa-olefina que incluye un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con uno o más comonomeros, que se seleccionan entre un homo- o copolímero de polietileno ramificado producido a alta presión por polimerización iniciada por radicales libres (denominada polimerización radicalica a alta presión) y bien conocido como copolímero de polietileno de baja densidad (PEBD), que se denomina en la presente memoria copolímero de PEBD, o un homo- o copolímero de polietileno lineal producido por polimerización a baja presión usando un catalizador de coordinación, tal como el bien conocido polietileno lineal de muy baja densidad (PELMBD), polietileno lineal de baja densidad (PELBD), polietileno de densidad media (PEDM) o polietileno de alta densidad (PEAD), que se denomina en la presente memoria "homo- o copolímero de PE lineal", o una mezcla de tales polímeros.

El polietileno, como se define anteriormente, adecuado como dicho componente polímero (a) puede ser dicho copolímero PE lineal, que es preferiblemente polímero PEMBD, PELBD, PEMD o PEAD. Pueden producirse de una manera conocida en un procedimiento de una o múltiples etapas, p. ej. polimerización en suspensión, polimerización en disolución, polimerización en fase gaseosa, y en caso de proceso de múltiples etapas en cualquier combinación(combinaciones) de las mismas, en cualquier orden, usando uno o más de, p. ej. catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de sitio único, incluyendo metalocenos y no metalocenos, y catalizadores de Cr. La preparación de un polímero de etileno lineal es, y los catalizadores usados son, muy bien conocidos en el campo, y como ejemplo solamente, se hace referencia, entre otros, a un proceso de múltiples etapas descrito en el documento EP517868.

El componente polímero (a) de la invención puede tener opcionalmente una insaturación que puede proporcionarse preferiblemente copolimerizando etileno con al menos un comonomero poliinsaturado, como se ha definido anteriormente, y/o utilizando un agente de transferencia de cadena, como propileno. Estos polímeros son bien conocidos y se describen p. ej. en los documentos WO 93/08222, EP 1695996 o W02006/131266. Típicamente, dichas poliolefinas insaturadas tienen un contenido de dobles enlaces de más de 0,1 enlaces dobles/1000 átomos de carbono.

Además, el copolímero PEBD es más preferiblemente un copolímero PEBD de etileno con uno o más comonomeros que incluyen un copolímero polar. Los grupos polares de dicho comonomero polar se seleccionan preferiblemente de grupos siloxano, amida, anhídrido, carboxílico, carbonilo, hidroxilo, éster y epoxi.

El copolímero puede contener además uno o más comonomeros seleccionados entre:

- comonomero(s) de olefina C3 o superior, preferiblemente comonomero(s) de alfa-olefina (C3-C30), más

preferiblemente comonomero(s) de alfa-olefina (C3-C i2);

- comonomero(s) de silano o

- comonomero(s) poliinsaturado(s), p. ej. un comonomero con al menos dos enlaces dobles, tales como los comonomeros de dieno;

5 o una mezcla de los comonomeros mencionados anteriormente, y en los que el copolímero de PEBD puede tener opcionalmente una insaturación adicional proporcionada por el uso de un agente de transferencia de cadena, tal como propileno, y cuyo copolímero de PEBD se refiere en esta memoria como copolímero de PEBD. Los comonomeros mencionados anteriormente, así como los agentes de transferencia de cadena son bien conocidos en la técnica.

10 Según la invención, el componente polímero (a) de dicha composición de polímero semiconductor es dicho copolímero PEBD, más preferiblemente es un copolímero PEBD, en donde el comonomero se selecciona de uno o más comonomero(s) polar(es) y puede comprender opcionalmente una insaturación proporcionada preferiblemente copolimerizando etileno con al menos un comonomero o poliinsaturado y/o utilizando un agente de transferencia de cadena, tal como propileno, como se ha definido anteriormente, cuyo copolímero de PEBD se denomina en la
15 presente memoria como copolímero PEBD de etileno con al menos un comonomero polar, y más preferiblemente un copolímero PEBD de etileno y al menos un comonomero polar. Más preferiblemente, dicho(s) comonomero(s) polar(es), en dicho copolímero PEBD de etileno con al menos comonomero polar para dicha composición de polímero semiconductor que se selecciona/son seleccionados entre: ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo,
20 (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de hidroxietilo, ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, derivados de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, éteres de vinilo, tales como vinil metil éter y vinil fenil éter.

Más preferiblemente, dicho copolímero PEBD de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) es un copolímero PEBD de etileno con uno o más ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tal como acetato de vinilo o de (met)acrilatos de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, o de una mezcla de los mismos, preferiblemente de acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo o (met)acrilato de butilo. El subgrupo preferido de dicho copolímero PEBD de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) es un copolímero PEBD de etileno con al menos acetato de vinilo, copolímero PEBD de etileno con al menos acrilato de metilo, un copolímero PEBD de etileno con al menos acrilato de etilo o un copolímero de PEBD de etileno con al
30 menos acrilato de butilo, o cualquier mezcla de los mismos.

El término "ácido (met)acrílico" y "(met)acrilato" pretenden abarcar tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico y, respectivamente, "metacrilato" y "acrilato".

El contenido de comonomero polar en dicho copolímero PEBD de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) como se ha definido anteriormente, que es lo más preferible como dicho componente polímero (a) no está limitado y puede ser de hasta 70% en peso, preferiblemente de 0,5 a 35% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 35% en peso, de la cantidad total de dicho copolímero de PEBD.
35

La polimerización a alta presión para producir dicho homopolímero o copolímero de PEBD y los subgrupos definidos anteriormente, es una tecnología bien conocida en el campo de los polímeros y puede efectuarse en un reactor tubular o de autoclave, preferiblemente, en un reactor tubular. La polimerización a alta presión se lleva a cabo adecuadamente de una manera conocida, p. ej. a un intervalo de temperatura de entre 80 y 350°C y presión de 100 a 400 MPa típicamente en presencia de un iniciador de la reacción de radicales libres/polimerización. Otros detalles sobre la polimerización radicalica a alta presión se dan en el documento WO 93/08222. La polimerización del proceso a alta presión se realiza generalmente a presiones de desde 1200 a 3500 bares y temperaturas de 150 a 350°C.
40

MFR₂, de dicha composición de polímero puede ser típicamente al menos 0,01 g/10 min, adecuadamente al menos 0,5 g/10 min, preferiblemente al menos 1,0 g/10 min, más preferiblemente al menos 2,0 g/10 min, incluso más preferiblemente al menos 3,0 g/10 min, cuando se mide según la norma ISO1133, carga de 2,16 kg, 190°C.
45

El límite superior MFR₂ de dicha composición de polímero no está limitado y puede ser p. ej. de hasta 50 g/10 min, tal como hasta 30 g/10 min, preferiblemente hasta 20 g/10 min, más preferiblemente hasta 15 g/10 min, cuando se determina como se ha definido anteriormente.
50

Según la invención, dicha composición de polímero semiconductor está en forma de pellets. El término pellets incluye en esta memoria gránulos y pellets de cualquier forma y tipo y son bien conocidos y pueden ser producidos de una manera conocida usando el equipo convencional de pelletización.

En otra realización preferida, la composición de polímero semiconductor es reticulable mediante reacción radicalica o reticulación a través de grupos silano.
55

En caso de que dicha composición de polímero semiconductor sea reticulable a través de grupos silano, dichos grupos silano pueden introducirse en la estructura del polímero 1) mediante copolimerización de monómeros, tales como monómeros de olefina, con comonómeros portadores de grupos silano, o 2) injertando restos que contienen restos de silano reticulables, tales como compuestos silano insaturados con grupo(s) silano hidrolizables, en un polímero. Ambos métodos son bien conocidos en la técnica. El injerto se realiza usualmente por reacción radical utilizando agentes generadores de radicales libres. Tanto para los métodos de copolimerización como de injerto, un compuesto de silano insaturado que está representado por la fórmula $RSiR'_nY_{3-n}$ en donde R es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo etilénicamente insaturado, R' es un grupo hidrocarbilo saturado alifático, Y es un grupo orgánico hidrolizable, y n es 0, 1 ó 2. Si hay más de un grupo Y, estos grupos no tienen que ser idénticos. Ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado son aquellos en los que R es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexenilo o gamma-(met)acriloxipropilo, Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino y R' es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto de silano insaturado especialmente preferido está representado por la fórmula $CH_2=CHSi(OA)_3$, en la que A es un grupo hidrocarbilo con 1-8 átomos de carbono, preferiblemente 1-4 átomos de carbono. Los compuestos más preferidos son viniltrimetoxisilano, vinildimetoxietoxisilano, viniltriethoxisilano, gamma-(met)acriloxipropilsilano y viniltriacetoxisilano.

La composición de polímero semiconductor reticulable preferida de la invención es reticulable mediante reacción radical, por lo que dicha composición de polímero semiconductor comprende un agente reticulante, preferiblemente peróxido que preferiblemente constituye entre 0-8% en peso, preferiblemente de desde 0,1 a 5% en peso de la composición de polímero semiconductor. Los peróxidos preferidos utilizados para la reticulación son el peróxido de di-terc-amilo, el 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, el 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di(terc-butilo), peróxido de dicumilo, di(terc-butilperoxi-isopropil)benzeno, butil-4,4-bis(terc butilperoxi)valerato, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, terc-butilperoxibenzoato, peróxido de dibenzoilo. Además, la adición del agente de reticulación se efectúa preferiblemente después de una etapa de proceso posterior opcional de formación de pellet, como se describe más adelante.

Dicha composición de polímero semiconductor puede comprender otros componentes, típicamente aditivos, tales como antioxidantes, reforzadores de reticulación, retardantes del pre-vulcanizado, auxiliares de procesamiento, cargas, agentes de acoplamiento, absorbedores de ultravioleta, estabilizadores, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento, plastificantes, lubricantes, agentes de control de la viscosidad, agentes de pegajosidad, agentes antibloqueo, tensioactivos, aceites diluyentes, eliminadores de ácidos y/o desactivadores de metales.

Ejemplos de tales antioxidantes son los siguientes, pero no se limitan a: fenoles impedidos tales como tetrakis[metil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidro-cinamato)]metano; bis[(beta-(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencil)-metilcarboxietil)]sulfuro, 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tiobis(2-terc-butil-5-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol), y bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)hidrocinnamato de tiodietileno; fosfitos y fosfonitos tales como tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito y di-terc-butilfenil-fosfonito; compuestos tio tales como tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimiristilo y tiodipropionato de diestearilo; diversos siloxanos; 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada, n,n'-bis(1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamina), difenilaminas alquiladas, 4,4'-bis(alfa, alfa-desmetilbencil)difenilamina, difenil-p-fenilendiamina, di-aril-p-fenilendiaminas mixtas, y otros antidegradantes o estabilizadores de amina impedidos. Los antioxidantes se pueden usar en cantidades de entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

En la realización más preferida, la composición de polímero semiconductor comprende

- menos de 10 partículas con una anchura de más de 150 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.
- menos de 5 partículas por m^2 con una anchura de más de 200 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.
- aproximadamente 0 partículas por m^2 con una anchura de más de 500 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta y donde el negro de carbono es preferiblemente negro de carbono de horno y el componente de polímero es un copolímero de polietileno. El negro de carbono de horno usado en esta realización como componente de negro de carbono (b) tiene preferiblemente una o más, en cualquier combinación, o preferiblemente todas las propiedades preferidas como se ha definido anteriormente.

La composición de polímero de la invención puede comprender otros componentes, p. ej. aditivos y/o componentes de polímero adicionales. Ejemplos de otras cargas como aditivos son los siguientes: arcillas, sílice precipitada y silicatos, sílice pirógena, carbonato de calcio, minerales triturados y otros negros de carbono. Las cargas se pueden usar en cantidades de menos de aproximadamente 0,1 a más de aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

Preferiblemente, el negro de carbono se añade al fundido polimérico en al menos dos etapas de adición subsiguientes, en donde en la primera etapa de adición se añade al fundido al menos 2/3 de la cantidad total de

negro de carbono y en la segunda etapa de adición el restante de la cantidad total de negro de carbono se añade al fundido. Mediante la realización del procedimiento según la invención de este modo se obtiene una distribución de tamaños de partícula y mezcla del negro de carbono en la mezcla polimérica muy ventajosa,.

5 Se prefiere, cuando la composición semiconductor, dependiendo de la aplicación final deseada, comprende menos de 20, más preferiblemente menos de 15, aún más preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente menos de 8, y en aplicaciones finales muy exigentes incluso menos de 5 partículas por m^2 con una anchura mayor de 150 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.

10 Se prefiere que la composición semiconductor comprenda menos de 8, más preferiblemente menos de 5, lo más preferiblemente menos de 3 partículas por m^2 , con una anchura mayor a 200 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.

15 En la realización más preferida, el semiconductor comprende menos de 10 partículas por m^2 , con una anchura mayor a 150 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta, y menos de 5 (tal como menos de 3) partículas por m^2 con una anchura superior a 200 μm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta. En este caso, el negro de carbono es negro de carbono de horno y el componente de polímero es un copolímero de polietileno.

20 A este respecto, se observa además que en el método según la invención, el negro de carbono, el componente de polímero y los aditivos pueden ser, y lo más preferiblemente son, como se han descrito anteriormente en relación con la composición del polímero. La mezcla después de introducir el componente de polímero (a) y los aditivos opcionales en el proceso de preparación, se efectúa a temperatura elevada y resulta típicamente en mezcla fundida, típicamente más de 10°C por encima, preferiblemente más de 25°C, por encima del punto de fusión del (de los) polímero(s) y por debajo de la temperatura de degradación indeseada de los componentes, preferiblemente por debajo de 250°C, más preferiblemente por debajo de 220°C, más preferiblemente de desde 155 a 210°C, dependiendo del material de polímero usado.

25 Preferiblemente, dicho procedimiento de preparación de la invención comprende además una etapa de peletización de la mezcla polimérica obtenida. La peletización puede efectuarse de una manera bien conocida, usando un equipo de peletización convencional, tal como preferiblemente una extrusora de peletización convencional que está integrada en dicho dispositivo mezclador. El procedimiento de la invención puede operarse en discontinuo o de manera continua.

30 Los aparatos utilizados para llevar a cabo el método de la invención son, por ejemplo, un mezclador de husillo único o de husillos gemelos o un extrusor de amasado, o una combinación de los mismos, que se integra preferiblemente a un dispositivo de peletización. El (los) aparato(s) puede(n) operar en discontinuo o, preferiblemente, de forma continua. El proceso puede comprender una etapa de tamizado posterior adicional antes de una etapa de peletización preferible que también se usa convencionalmente en la técnica anterior en la preparación de composiciones de polímero semiconductor para limitar el número de partículas grandes. Dicha etapa de tamizado no tiene normalmente ningún efecto o tiene un efecto menor sobre la distribución del tamaño de partícula tal y como se proporciona ahora por la presente invención.

35 La invención se refiere además al uso de la composición de polímero semiconductor en forma de pellet para la producción de una capa semiconductor de un cable de energía eléctrica. Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un cable de energía eléctrica que comprende al menos una capa semiconductor, cuya capa se obtiene por extrusión o coextrusión de la composición de polímero semiconductor como se ha descrito anteriormente.

40 Preferiblemente, el cable de energía puede comprender un conductor, una capa semiconductor interna (a), una capa aislante (b) y una capa semiconductor externa (c), cada una revestida sobre el conductor en este orden, en la que al menos una de la(s) capa(s) semiconductor(s) externa(s) e interna(s) (a; c) comprende una composición de poliolefina semiconductor de acuerdo con la presente invención como se ha descrito anteriormente.

45 En otra realización preferida del cable de energía inventivo, tanto las capas semiconductoras internas (a) como externas (c) comprenden, más preferiblemente consisten en, la composición de poliolefina semiconductor según la presente invención.

50 En otra realización preferible, al menos una de las capas semiconductoras internas y externas (a; c) es reticulable, preferiblemente ambas capas semiconductoras interna (a) y externa (c) son reticulables.

55 Según otra realización del cable de energía inventivo, la capa semiconductor externa (c) puede ser desprendible o no desprendible, preferiblemente no desprendible, es decir unida. Estos términos son conocidos y describen la propiedad de desprendimiento de la capa, que puede ser deseada o no, dependiendo de la aplicación final. En el caso de la capa semiconductor desprendible, el polímero (a) de la invención es más polar con un contenido de comonomeros polares al menos 20,0% en peso, tal como al menos 25,0% en peso, preferiblemente al menos 26,0% en peso, más preferiblemente 27,0 a 35,0% en peso, basado en dicho polímero (a), y puede contener más componentes polímeros polares para contribuir a la capacidad de desprendimiento. Preferiblemente, el

semiconductor externo, si está presente, no es desprendible y tiene un contenido de comonomeros polares de menos de 25,0% en peso, preferiblemente menos de 20,0% en peso, más preferiblemente de 10,0 a 18,0% en peso. En algunas realizaciones se puede desear un contenido de comonomero polar tan bajo como de 6,0 a 15,0% en peso basado en dicho polímero (a). Tanto en los casos desprendibles como en los no desprendibles, la capa es preferiblemente reticulable.

La capa aislante (b) es bien conocida en el campo de los cables de energía y puede comprender cualquier material polimérico adecuado y/o utilizado convencionalmente para dicha capa aislante. La capa aislante (b) es también preferiblemente reticulable.

Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para producir un cable de energía, en el que el proceso comprende mezclar la composición de poliolefina semiconductor de la invención, como se ha definido anteriormente, incluyendo cualquier subgrupo de la misma, opcionalmente con otros componentes poliméricos y opcionalmente con aditivos, por encima del punto de fusión de, al menos, el componente(s) polimérico(s) principal(es) de la mezcla obtenida, y extruir la mezcla fundida obtenida sobre un conductor para formar al menos una capa de polímero semiconductor sobre un conductor para un cable de energía. Las temperaturas de procesamiento y los dispositivos son bien conocidos en la técnica. Preferiblemente, dicha composición de poliolefina de la invención se utiliza en forma de pellet que se añade en la etapa de mezcla y se mezcla en estado fundido.

Preferiblemente, la composición de poliolefina semiconductor se coextruye sobre el conductor junto con una o más capas de cable adicionales que forman una o más composiciones poliméricas, proporcionando así un cable de energía de múltiples capas, preferiblemente un cable de energía de múltiples capas como se ha definido anteriormente. Después de proporcionar la estructura del cable de energía en capas, preferiblemente el cable de energía de capas múltiples como se ha definido anteriormente, el cable obtenido se reticula después en la etapa de reticulación posterior, es decir, dicho proceso de preparación de cable comprende una etapa adicional de reticulación del cable de energía obtenido como se ha definido anteriormente, poniendo en contacto al menos una capa semiconductor que comprende dicha composición de polímero semiconductor como se ha definido anteriormente y cuya capa es reticulable, con un agente de reticulación, que es preferiblemente un catalizador de condensación de silanol, en presencia de agua en el caso de reticulación a través de grupos silano, o con un agente reticulante que es preferiblemente un peróxido en el caso preferible de reticulación mediante reacción radical.

Preferiblemente, al menos una capa semiconductor de cable se reticula durante el proceso de preparación de dicho cable a través de reacción radical, usando peróxido como agente de reticulación.

Dicha etapa de reticulación se efectúa preferiblemente como una etapa posterior integrada del proceso de preparación del cable en una zona de reticulación. La reticulación con peróxido preferida puede efectuarse a una temperatura al menos por encima de 160°C, preferiblemente por encima de 170°C, como es bien conocido. El cable reticulado se recupera después y se procesará adicionalmente si fuera necesario.

En la reticulación alternativa a través de grupos silano, dichas capas, que comprenden dicha composición de polímero semiconductor de la invención, se reticulan preferiblemente usando un catalizador de condensación de silanol que se selecciona preferiblemente de carboxilatos de metales, tales como estaño, zinc, hierro, plomo y cobalto; o de bases orgánicas; a partir de ácidos inorgánicos; y de ácidos orgánicos; más preferiblemente de carboxilatos de metales tales como estaño, zinc, hierro, plomo y cobalto, o de ácidos orgánicos, preferiblemente de un ácido sulfónico orgánico de fórmula $Ar(SO_3H)_x$ (II)

en la que Ar es un grupo arilo que puede estar sustituido o sin sustituir, y x que es al menos 1, o un precursor del ácido sulfónico de fórmula (II) que incluye un anhídrido de ácido del mismo o un ácido sulfónico de fórmula (II) que se ha proporcionado con un grupo o grupos protectores hidrolizables, p. ej. un grupo acetilo que es eliminable por hidrólisis. Dichos ácidos sulfónicos orgánicos se describen p. ej. en el documento EP736065, o alternativamente, en los documentos EP 1 309 631 y en la EP 1 309 632.

La reticulación a través de grupos silano se efectúa a una temperatura elevada, típicamente por debajo de 100°C, preferiblemente por debajo de 80°C, más preferiblemente entre 60°C y 80°C. Si se usa dicho catalizador de condensación de silanol preferible como se ha definido anteriormente, dicha etapa de reticulación se lleva a cabo en presencia de agua líquida o vapor, es decir, vapor de agua o ambos, preferiblemente al menos vapor de agua, como es bien conocido en la técnica. Dicha reticulación de silano puede efectuarse de una manera convencional usando un equipo convencional.

La reticulación preferida del cable es la reticulación mediante reacción radical, empleando un peróxido como se definió anteriormente.

Por lo que también se proporcionan dichos cables reticulados obtenibles por el método de reticulación anterior mediante grupos silano o, preferiblemente mediante reacción radical.

Métodos de determinación

Si no se han especificado las propiedades definidas anteriormente en la descripción general anterior, en los

ejemplos y reivindicaciones que aparecen a continuación se analizan utilizando los métodos siguientes.

Wt% = porcentaje en peso

5 El MFR₂ se midió según la norma ISO1133, 2,16 kg de carga, a 190°C para polietileno. Contenido de comonomero (NMR): El contenido de comonomero se basó en las unidades de comonomero polimerizables y se determinó usando ¹³C -NMR. Los espectros de ¹³C -NMR se registraron en el espectrómetro Bruker 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 en peso).

10 En un método alternativo y comparable para el contenido de comonomero (% en peso): se determinó de una manera conocida basada en la Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) calibrada con ¹³C -NMR. El pico para el comonomero se comparó con el pico de polietileno (p. ej. el pico de acrilato de butilo a 3450 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2020 cm⁻¹, y el pico para silano a 945 se comparó con el pico de polietileno a 2665 cm⁻¹. La calibración con ¹³C-NMR se efectúa de una manera convencional que está bien documentada en la bibliografía. El % en peso se convirtió por cálculo en % molar.

MÉTODO DE ANÁLISIS DE SUAVIDAD DE LA SUPERFICIE (SSA)

15 Las definiciones generales de las propiedades de suavidad de la superficie de la composición de polímero semiconductor de la invención, tal y como se define anterior y posteriormente en las reivindicaciones, así como se dan en los ejemplos siguientes, se determinaron usando la muestra y el método de determinación como se describe a continuación.

20 A efectos ilustrativos, se proporciona una descripción esquemática del aparato de ensayo en la Figura 1. En la presente memoria, una cinta 1 que consiste en la composición de polímero semiconductor pasa sobre un vástago 2 a una velocidad dada, y un haz luminoso 3 procedente de la fuente de luz 4 pasa sobre la cinta 1, siendo este haz luminoso 3 capturado por la cámara 5. Cuando haya una partícula 7 que sobresalga de la superficie de la cinta 1, se alterará el haz luminoso 3, esta alteración será registrada por la cámara 5. A partir de esta grabación de la cámara 5 es posible calcular la altura y la anchura de la partícula que sobresalga de la superficie de la cinta. De esta manera se puede medir la cantidad, la altura y la anchura de las partículas presentes en la cinta.

25 Este método se usa para determinar la suavidad de la superficie, es decir, determinar las partículas que sobresalen hacia fuera desde la superficie que provocan la rugosidad de la superficie de la cinta. Indica la suavidad de una capa de polímero en un cable producido por extrusión o por coextrusión. El método detecta y mide la anchura de una partícula que sobresalga a la mitad de altura de dicha protuberancia desde la superficie de la cinta. El sistema de ensayo se describe de una forma más general p. ej. en el documento W00062014 de Semyre.

30 Preparación de las muestras de cinta

35 Se tomaron aproximadamente 4 kg de pellet de una composición polimérica semiconductor y se extruyeron en forma de una muestra de cinta utilizando un husillo simple Collin de 20 mm y una extrusora 25D (proveedor Collin), siguiendo los ajustes de temperatura en diferentes secciones, y partiendo de la entrada del extrusor: 95°C, 120°C, 120°C y 125°C para obtener una temperatura de 125°C del fundido polimérico. La presión antes de la placa de extrusión es típicamente de 260 bares, el tiempo de permanencia se mantiene entre 1 y 3 minutos y la velocidad típica del husillo es 50 rpm, dependiendo del material polimérico, como es conocido por un experto en la técnica.

Abertura de la matriz de la extrusora: 30 mm x 1 mm

Espesor de la cinta: 500 ± 20 μm

Ancho de la cinta: 18 mm

40 La cinta se enfría con aire para solidificarla completamente antes de someterla a una zona de escaneo de cámara (detección) del instrumento SSA, que se coloca a una distancia de 50 cm de la salida de la matriz. El área de medición: La cámara del instrumento SSA escanea la superficie de la cinta mientras la cinta se mueve con una velocidad dada. El ancho de exploración se establece para excluir el área de borde de la cinta. El escaneo se efectúa a lo largo de la cinta hasta cubrir un área de medición de 1 m². Se proporcionan más detalles a continuación.

45 Determinación SSA de la muestra de cinta

50 El ensayo se basa en una inspección óptica de la cinta extrudida obtenida que se pasa delante de un escáner óptico capaz de escanear incluso una superficie grande a alta velocidad y con buena resolución. El instrumento SSA está totalmente informatizado y durante la operación almacena automáticamente información sobre posiciones y tamaños de pips encontrados para la evaluación estadística. "Pip" significa en la presente memoria la unidad más pequeña con una altura de al menos un orden de magnitud mayor que la rugosidad de fondo circundante. Permanece solo y el número por área superficial es limitado.

La altura es la distancia entre la línea de base (= superficie de la cinta) y el punto más alto de un pip. La media altura se define como la anchura del pip al 50% de su altura (W50) medida desde la línea de base. Para la medición de la

media altura, la superficie de la muestra de cinta se toma como la línea de base. Pip se refiere en la presente memoria a una "partícula que sobresalga de la superficie de la cinta". Y de este modo, la "media altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta", tal y como se utiliza en la presente memoria en la descripción y en las reivindicaciones, es dicha anchura de media altura (W50).

- 5 El instrumento fue un instrumento de análisis SSA de Semyre Photonic Systems AB, Suecia. La prestación del servicio corrió a cargo de la empresa Padax AB, Suecia. El nuevo proveedor es OCS GmbH en Alemania.

Hardware: PC vía Preprocesador de imagen

Software: NOPINIT

- 10 Tipo de cámara: Cámara espectrofotográfica de Dalsa con 2048 píxeles. Se trataba de una cámara on-line con una frecuencia de línea de 5000.

Fuente de luz: LED rojo regulado por intensidad.

La resolución de anchura del pip (partícula): 10 µm

La resolución de altura del pip (partícula): 1,5 µm

Velocidad de cinta en el instrumento SSA: 50 mm/s

- 15 El horizonte de la superficie de la cinta se crea de un eje metálico giratorio (fig 1: barra 2). La fuente de luz y la cámara están alineadas directamente sin ángulo con un punto focal en el horizonte.

Los resultados de escaneo son para 1 m² de área de cinta y expresados como

-número de partículas por m² con una anchura superior a 150 µm a media altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la cinta (= línea de base),

- 20 -número de partículas por m² con una anchura superior a 200 µm a media altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la cinta (= línea de base), y

-número de partículas por m² con una anchura superior a 500 µm a media altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la cinta (= línea de base),

- 25 Los valores dados representan un número promedio de partículas obtenidas a partir de 10 muestras de cinta preparadas y analizadas para una composición semiconductor bajo determinación.

Se cree que cuando se usan los principios anteriores, el método SSA se puede realizar usando otra cámara y sistema de montaje, siempre que se puedan detectar los tamaños de partícula dados en la descripción y las reivindicaciones y la altura a media anchura determinada con la exactitud correspondiente, los resultados serán como en el método SSA de referencia anterior.

- 30 Resistividad volumétrica (VR): La VR se midió según la norma ISO 3915, usando un método de cuatro puntos y muestras de cinta que consistían en la composición de polímero de ensayo. La cinta de ensayo se preparó en la presente memoria tal y como se definió anteriormente en el ensayo de "Suavidad superficial". La resistividad se midió usando una instalación convencional de dos electrodos, en el que la cinta está dispuesta entre los electrodos.

La resistividad volumétrica se calculó como sigue:

- 35 Resistividad Volumétrica (VR, ohm. cm)= $\frac{R \times B \times D}{L}$ en donde,

L

R= resistividad, ohm

B = anchura de la cinta, cm

D= espesor de la cinta, cm

- 40 L= distancia entre los dos electrodos, cm.

En el método utilizado en la presente memoria, la distancia era L = 2,54 cm

La presente invención se ilustrará adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1: Composición de polímero semiconductor de la invención.

61,70% en peso de copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA) convencional producido mediante polimerización

radical a alta presión y que tiene las siguientes propiedades: MFR₂ de 6,0-9,0 g/10 min (norma ISO 1133, carga 2,16, 190 °C), contenido de comonomero de acrilato de etilo (EA) de 14,0-16,0% en peso, temperatura de fusión de 110°C, densidad 928,0-932,0 kg/m³ (norma ASTM D792), se alimentó junto con 0,80% en peso de antioxidante disponible comercialmente (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada) a la primera tolva de un mezclador Buss, MDK/E 200, (comercial, proveedor Buss). El componente de polímero se mezcló mientras se calentaba en una etapa de fundido. El perfil de temperatura en dicho mezclador, para este ensayo, fue el medido a partir de la mezcla de polímero fundido como sigue: primera sección 104°C; segunda sección 117°C, tercera sección 159°C, cuarta sección 201°C y quinta sección 208°C.

El negro de carbono (b) utilizado para preparar la composición semiconductor de este ejemplo era un negro de carbono de horno disponible comercialmente, con una potencia cromática de 88-96% (ASTM D-3265), un índice de adsorción de yodo de 150-170 g/kg (ASTM D-1510), un índice de adsorción de aceite de 106-116 ml/100 g (ASTM D-2414), un tamaño medio de partícula primaria de 11-20 nm (ASTM D-3849); suministrado por Cabot en forma de pellet en el que más del 50% en peso de dicho pellet de negro de carbono tenía un tamaño medio de aglomerado de 0,250 a 0,500 µm, cuando se determinó usando tamizado de malla. El negro de carbono se añadió en dos etapas. La primera parte de 27,50% en peso del negro de carbono se introdujo en el mezclador antes de dicha segunda sección de 117°C y el resto, segunda parte, de dicho negro de carbono 10,0% en peso antes de dicha tercera sección de 159°C. El rendimiento total del mezclador fue de 1200 kg/h y la velocidad del husillo del mezclador se ajustó a 121 rpm. La mezcla de polímero fundido obtenida a partir del mezclador se transfirió entonces a una extrusora Berstorff comercial, disponible en Berstorff, que funcionaba como una unidad integrada con dicho mezclador para proporcionar una presión de 150 bares para filtrar el polímero fundido a través de un filtro de malla de 150 µm de una manera conocida. La temperatura de funcionamiento de dicha extrusora fue de aprox. 165°C. Después de la filtración, el polímero se prensó a fondo en una placa de extrusión para formar sus pellets de una manera convencional. Después de la peletización, el pellet se seca y se extraen algunos pellets de aproximadamente 4 kg para preparación de muestras de cinta para el análisis de SSA, como se ha definido anteriormente en "Métodos de Determinación" para determinar la suavidad superficial del material obtenido.

Referencia (muestra comparativa): era una composición semiconductor disponible comercialmente a base de polímero de etileno-acrilato de etilo preparada por alta presión mediante polimerización radical y vendida por Borealis bajo el nombre comercial LE5861. Tenía un MFR₂ de 5,0 - 7,0 dg/min (norma ISO 1133, carga 2,16, 190°C), un contenido de comonomero de acrilato de etilo (EA) de 13,5 - 16,0% en peso, temperatura de fusión de 110°C, densidad 928,0 - 932,0 kg/m³ (norma ASTM D792). La combinación para producir dicha composición se efectuó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1, usando las mismas cantidades de polímero y las mismas cantidades y tipo de CB y antioxidante, excepto porque se añadió todo el CB al mismo tiempo en la primera etapa de adición de CB anterior.

Resultados del análisis de la suavidad de superficie (prueba SSA):

Los valores indicados a continuación representan los valores medios obtenidos de las mediciones de 10 muestras de ensayo realizadas tanto para el material de referencia (ejemplo comparativo) como para el ejemplo 1 de la invención de material de polímero semiconductor.

Composición de polímero semiconductor de referencia: comprendía menos de (en promedio) 25,3 partículas por m², con una anchura de más de 150 µm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga, y se midió, a partir de la superficie de la cinta tomada como la línea de base; menos de 7,2 partículas por m² con una anchura de superior a 200 µm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga, y se midió, desde la superficie de la cinta tomada como la línea de base; y 0 partículas por m² con una anchura superior a 500 µm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga, y se midió, desde la superficie de la cinta tomada como la línea de base, midiéndose según lo enunciado anteriormente en "Métodos de Determinación" dados por los análisis SSA.

La composición de polímero semiconductor de la invención del ejemplo 1: comprendía menos de 5,4 partículas por m², con una anchura de más de 150 µm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga, y se midió, desde la superficie de la cinta tomada como la línea de base; con un tamaño de partícula mayor de 150 µm, menos de 1,0 partículas por m² con una anchura de más de 200 µm a media altura de dicha partícula que sobresalga, y se midió, desde la superficie de la cinta como línea de base, y 0 partículas por m² con una anchura de más de 500 µm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga, y se midió, a partir de la superficie de la cinta como la línea de base, midiéndose según lo enunciado anteriormente en "Métodos de Determinación" dados por los análisis SSA.

La resistividad volumétrica de la composición fue de 3,26 ohm/cm

Ejemplo 2: Composición de polímero semiconductor de la invención.

El ejemplo 1 se repitió usando el mismo polímero y CB en las mismas cantidades que en el ejemplo 1 (el 0,8% en peso que suma hasta el 10% en peso de la mezcla total compuesta de aditivos convencionales en cantidades convencionales), excepto que

- las temperaturas de las 5 secciones en el mezclador fueron: primera sección 105°C, segunda sección 113°C, tercera sección 168°C, cuarta sección 212°C, y en la quinta sección 216°C;

ES 2 623 327 T3

-la primera parte (27,50% en peso) de CB se introdujo en la segunda sección a 113°C y la segunda parte (10,0% en peso) en la tercera sección a 168°C;

-la temperatura de operación de dicha extrusora fue de aprox. 165°C; y

- la velocidad del mezclador fue de 144 rpm.

- 5 Análisis de suavidad de la superficie como se ha descrito anteriormente para el ejemplo 2: 5,1 partículas > 150 µm, 1,3 partículas > 200 µm, 0 partículas > 500 µm

La resistividad volumétrica del ejemplo 2 fue de 5,9 ohm/cm

Ejemplo 3: Composición del polímero semiconductor de la invención.

- 10 El ejemplo 1 se repitió usando el mismo polímero y CB, en las mismas cantidades que en el ejemplo 1 (el 0,8% en peso que suma hasta el 10% en peso de la mezcla total compuesta de aditivos convencionales en cantidades convencionales), excepto que

- las temperaturas de las 5 secciones en el mezclador fueron: primera sección 108°C, segunda sección 120°C, tercera sección 176°C, cuarta sección 225°C, y en la quinta sección 221°C;

- 15 -la primera parte (27,50% en peso) de CB se introdujo en la segunda sección a 113°C y la segunda parte (10,0% en peso) en la tercera sección a 168°C; y

- la temperatura de operación de dicha extrusora fue de aprox. 170°C;

Análisis de suavidad de la superficie como se ha descrito anteriormente para el ejemplo 3: 5,7 partículas > 150 µm, 2,1 partículas > 200 µm, 0 partículas > 500 µm

La resistividad volumétrica del ejemplo 3 fue de 5,7 ohm/cm.

- 20 Los resultados del ensayo muestran la suavidad notablemente mejorada obtenida con la composición semiconductor de la invención sobre la referencia de la técnica anterior. Además, dicha composición semiconductor de la invención tenía una buena resistividad y era fácilmente procesable.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición de polímero semiconductor, que comprende las etapas de
- 5 i) introducir 30-90% en peso de un componente polímero y 0-8% en peso de aditivos en un dispositivo mezclador y mezclar el componente polímero y los aditivos a temperatura elevada de tal manera que se obtiene un fundido polimérico, cuyo componente polímero es un polietileno de baja densidad (PEBD) que tiene al menos un comonomero polar;
- 10 ii) añadir del 10 al 60% en peso de negro de carbono a fundido polimérico y mezclar adicionalmente el fundido polimérico, cuyo negro de carbono tiene un índice de adsorción de yodo de 130 hasta 300 g/kg, en el que el negro de carbono se añade al polímero fundido en al menos dos etapas de adición subsiguientes, de manera que una capa semiconductor de un cable de energía obtenido por extrusión o coextrusión de dicha composición de polímero semiconductor comprende, cuando se mide de acuerdo con el método de Análisis de Suavidad de la Superficie (SSA), usando una muestra de cinta preparada por extrusión de dicha composición de polímero semiconductor, utilizando una extrusora de husillo único (20 mm), una velocidad del husillo de 50 rpm y una abertura de matriz de la extrusora de 30 mm x 1 mm, teniendo la muestra de cinta un espesor de $500 \pm 20 \mu\text{m}$ y una anchura de 18 mm, en cuyo método un área de medición de 1 m^2 de la superficie de la cinta se escanea con una cámara mientras la cinta se mueve a una velocidad de 50 mm/s,
- 15 - menos de 23 partículas, preferiblemente menos de 20, más preferiblemente menos de 15, incluso más preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente menos de 8 por m^2 con una anchura de más de $150 \mu\text{m}$ a media altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta; y
- 20 - menos de 10 partículas, preferiblemente menos de 8, más preferiblemente menos de 5, lo más preferiblemente menos de 3 por m^2 con una anchura de más de $200 \mu\text{m}$ a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta; y preferiblemente
- 0 partículas por m^2 con una anchura de más de $500 \mu\text{m}$ a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.
- 25 2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la cantidad de dicho negro de carbono (b) es de 20 a 45% en peso, preferiblemente de 30 a 40% en peso, más preferiblemente de 35 a 40% en peso.
3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el negro de carbono que se añade en la etapa (ii) es un negro de carbono de horno.
- 30 4. El proceso según la reivindicación 3, en el que el negro de carbono de horno se suministra en forma de aglomerados, en el que preferiblemente al menos 50% en peso del pellet tiene un tamaño medio de gránulo de 0,250 a 0,500 μm , en donde preferiblemente las partículas primarias de negro de carbono que forman tales aglomerados tienen un tamaño medio de partícula primaria de 5 a 70 nm, preferiblemente de 10 a 35 nm, de 10 a 25 nm, ó 23 nm o inferior.
- 35 5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el negro de carbono (b) tiene una o más de las siguientes características:
- una potencia cromática de 30 a 100%, preferiblemente de 50 a 100%, más preferiblemente de 80% a 100%, e incluso más preferiblemente de 85% a 98%
- un índice de adsorción de yodo de 130 a 180 g/kg, y
- un índice de Adsorción de Aceite de entre 90 y 130 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$.
- 40 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho(s) comonomero(s) polar(es) se selecciona(n) entre
- ésteres de carboxilato de vinilo,
- (met)acrilatos,
- ácidos carboxílicos insaturados olefínicamente,
- 45 - derivados de ácido (met)acrílico, y/o
- éteres de vinilo
7. El proceso según la reivindicación 6, en donde dicho copolímero PEBD de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) es un copolímero PEBD de etileno con uno o más ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tal como acetato de vinilo o (met)acrilato de etilo o (met)acrilato de butilo, en el que un subgrupo preferido de dicho copolímero PEBD de etileno con al menos
- 50

comonomero(s) polar(es) es un copolímero PEBD de etileno. con al menos acetato de vinilo, copolímero PEBD de etileno con al menos acrilato de metilo, un copolímero PEBD de etileno con al menos acrilato de etilo o un copolímero PEBD de etileno con al menos acrilato de butilo, o cualquier mezcla de los mismos.

5 8. El proceso según la reivindicación 6 ó 7, en donde el contenido de comonomero polar en dicho copolímero PEBD de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) preferible como dicho componente polímero (a) es hasta 70% en peso, preferiblemente de 0,5 a 35% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 35% en peso, de la cantidad total de dicho copolímero PEBD.

10 9. El proceso según la reivindicación 1, en donde al menos 2/3 de la cantidad total de negro de carbono se añade al fundido en la primera etapa de adición, y el resto de la cantidad total de negro de carbono se añade en la segunda etapa de adición

15 10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla, después de introducir el componente polímero (a) y aditivos opcionales en el proceso de preparación, se mezcla fundido y se efectúa a temperatura elevada, típicamente más de 10°C por encima, preferiblemente más de 25°C, por encima del punto de fusión del componente o componentes polímeros y por debajo de la indeseada temperatura de degradación de los componentes, preferiblemente por debajo de 250°C.

11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa de peletización de la mezcla de polímero obtenida.

20 12 Composición de polímero semiconductor en forma de pellet, que comprende de 30 al 90% en peso de un copolímero de polietileno de baja densidad (PEBD), que tiene al menos un comonomero polar y 10-60% en peso y preferiblemente 30-40% en peso de negro de carbono con un índice de adsorción de yodo de 130 a 300 g/kg, cuyo negro de carbono es un negro de carbono de horno suministrado en forma de aglomerados, en el que al menos el 50% en peso del pellet tiene un tamaño medio de gránulo de 0,250 a 0,500 µm, y las partículas primarias de negro de carbono que forman tales aglomerados tienen un tamaño medio de partícula primaria de 10 a 25 nm, ó 23 nm o inferior, en el que la composición de polímero semiconductor se obtiene por el método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

25 13. Uso de una composición de polímero semiconductor según la reivindicación 12 para la producción de una capa semiconductor de un cable de energía eléctrica.

30 14. El uso según la reivindicación 13, en el que dicho uso comprende mezclar la composición de poliolefina semiconductor en forma de pellet por encima del punto de fusión de, al menos, el componente o componentes de polímero(s) principal(es) de la mezcla de fusión obtenida, y extruir la mezcla de fusión obtenida sobre un conductor junto con al menos otra capa de cable que forme una composición polimérica.

15. El uso según la reivindicación 13, en el que la composición de poliolefina semiconductor se coextruye sobre el conductor junto con una o más capas de cable adicionales que forman composiciones poliméricas.

35 16. El uso según la reivindicación 15, que comprende una etapa adicional de reticulación del cable de alimentación, que pone en contacto al menos una de dichas capas semiconductoras con un agente de reticulación de silano o peróxido.

17. Un cable de energía que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en el que al menos una de dichas capas o más de ellas es una capa semiconductor, obtenida por extrusión o coextrusión de la composición de polímero semiconductor según la reivindicación 12, que comprende

40 (a) de 30 a 90% en peso de un componente polímero, que es un copolímero de polietileno de baja densidad (PEBD) que tiene al menos un comonomero polar,

(b) del 10 al 60% en peso de negro de carbono con un índice de yodo de 130-300 g/kg, preferiblemente un negro de carbono de horno, y

45 (c) de 0 a 8% en peso de aditivos, basado en la composición de polímero semiconductor total, y en el que la capa comprende, cuando se mide de acuerdo con el método de Análisis de Suavidad de la Superficie (SSA), usando una muestra de cinta preparada por extrusión de dicha composición de polímero semiconductor, usando una extrusora de husillo único (20 mm), una velocidad de husillo de 50 rpm y una abertura de matriz de extrusora de 30 mm x 1 mm, que tiene la muestra de cinta un espesor de 500 ± 20 µm y una anchura de 18 mm, en cuyo método, un área de medición de 1 m² de la superficie de la cinta se escanea con una cámara mientras la cinta se mueve a una velocidad de 50 mm/s,

- menos de 23 partículas, preferiblemente menos de 20, más preferiblemente menos de 15, aún más preferiblemente menos de 10, lo más preferiblemente menos de 8 por m², con una anchura de más de 150 µm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta, y

- menos de 10 partículas, preferiblemente menos de 8, más preferiblemente menos de 5, lo más

preferiblemente menos de 3 por m², con una anchura de más de 200 µm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta; y preferiblemente

- alrededor de 0 partículas por m², con una anchura de más de 500 µm a la mitad de altura de dicha partícula que sobresalga de la superficie de la muestra de cinta.

- 5 18. El cable de alimentación según la reivindicación 17, que comprende un conductor, una capa semiconductor interna (a), una capa aislante (b) y una capa semiconductor externa (c), cada una recubierta sobre el conductor en este orden, en la que al menos una de la capa o capas semiconductoras interna y externa (a, c) comprende la capa semiconductor según la reivindicación 16.

