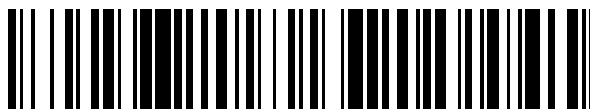


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 712**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
H01B 3/00 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)
H01B 3/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2011** **PCT/US2011/026267**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011** **WO11109243**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2011** **E 11751111 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017** **EP 2543048**

54 Título: **Composición semiconductor mejorada**

30 Prioridad:

05.03.2010 US 718649

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2017

73 Titular/es:

**GENERAL CABLE TECHNOLOGIES
CORPORATION (100.0%)
4 Tesseneer Drive
Highland Heights, KY 41076, US**

72 Inventor/es:

EASTER, MARK, R.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 635 712 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 semiconductor mejorada

Referencia a solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud se refiere al documento N° de Serie americano 09/765.297, del mismo inventor, que fue presentado el 22 de enero de 2001 y expedido como documento de Patente americana N° 6.491.849 el 10 de diciembre de 2002, y el documento N° de Serie americano N° 09/685.574 del mismo inventor, que fue presentado el 11 de octubre de 2000 y expedido como documento de Patente americana N° 6.274.066 el 14 de agosto de 2001.

Antecedentes de la invención

1. Campo técnico de la invención

- 10 Esta invención se refiere a composiciones útiles en la preparación de cubiertas semiconductoras del conductor en cables de corriente y a cubiertas semiconductoras del conductor y cables de corriente que utilizan la composición.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 15 Un cable de corriente eléctrica aislado normal generalmente comprende un conductor en un núcleo del cable que está rodeado por diversas capas de materiales poliméricos que incluyen una capa de cubierta semiconductor interna (cubierta del conductor o hilo), una capa de aislamiento, una capa de cubierta semiconductor externa (cubierta del aislamiento), un alambre metálico o cubierta de cinta usada como fase tierra, y una envoltura protectora. Con frecuencia se incorporan capas adicionales dentro de esta construcción tales como materiales impermeables a la humedad. La invención pertenece a la capa de cobertura semiconductor interna, es decir, a la cubierta del conductor.

- 20 Las cubiertas semiconductoras se han usado en cables de corriente como cubiertas para el conductor del cable y el aislamiento durante muchos años. La cubierta del conductor generalmente se somete a extrusión sobre el conductor del cable para proporcionar una capa de conductividad intermedia entre el conductor y el aislamiento del cable en el cable de corriente. Composiciones convencionales para estas cubiertas del conductor incluyen una base de polímero como componente predominante de la composición compuesto con, negro de carbón para proporcionar
25 conductividad para la composición y diversos aditivos.

El propósito principal de la cubierta semiconductor del conductor entre el conductor y el aislamiento en un cable de corriente eléctrica es asegurar la viabilidad a largo plazo del aislamiento principal. Siempre hay una necesidad de cubierta semiconductor del conductor mejorada que equilibre el coste y el rendimiento.

- 30 Ejemplos de composiciones de polímero usados como cubiertas en cables de corriente se encuentran en las descripciones de los documentos de Patente americana N° 4.612.139 y 4.305.849 de Kawasaki et al., documentos de Patente americana N° 4.857.232 de Burns, Jr., documento de Patente americana N° 3.849.333 de Lloyd et al., documento de Patente americana N° 5.889.117 de Flenniken, y documento de Patente americana N° 6.086.792 de Reid et al.

- 35 El documento de Patente americana 6.491.849 de Easter describe una composición semiconductor que tiene cera de EVA, pero que no contiene polietilenglicol.

Sería deseable tener un material de cubierta del conductor con rendimiento mejorado que no requiera el uso de aditivos caros, formulaciones complejas de polímero, o negro de carbón especialmente preparado, ya que el rendimiento siempre debe estar equilibrado con el coste en la fabricación del cable eléctrico.

Compendio de la invención

- 40 La invención proporciona un material de cubierta del conductor con rendimiento mejorado sin la necesidad de aditivos caros, formulaciones complejas de polímero, o negro de carbón especialmente preparado.

- En particular, la composición de la invención, cubiertas del conductor y cables realizados con cubiertas del conductor según la invención presentan rendimiento superior con el paso del tiempo como se demuestra por el ensayo de vida acelerada del cable (ACLT, del inglés "Accelerated Cable Life Testing") en comparación con composiciones
45 convencionales de cubierta del conductor de alto rendimiento.

- En particular, la invención proporciona una cubierta del conductor que comprende un polímero base seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno y un éster mono-insaturado, copolímeros de etileno y una o más alfa olefinas que tienen tres a seis átomos de carbono, cauchos de EPR y EDPM, polietileno de baja densidad y polietileno de baja densidad lineal; negro de carbón conductivo; un polietilenglicol; y de 0,5 % a 5,0 % en peso de la
50 composición de una cera de etileno vinil acetato.

La invención también proporciona una cubierta del conductor que consiste básicamente en un polímero base seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno y un éster mono-insaturado, copolímeros de etileno y una o más alfa olefinas que tienen tres a seis átomos de carbono, cauchos EPR y EDPM, polietileno de baja densidad y polietileno de baja densidad lineal; negro de carbón conductivo; un polietilenglicol; y un aditivo ceroso seleccionado del grupo que consiste en al menos una cera de amida, al menos una cera de etileno vinil acetato y mezclas de al menos una cera de amida y al menos una cera de etileno vinil acetato.

Además del asunto de la composición, la invención incluye una cubierta semiconductora para el conductor o el aislamiento en un cable de corriente formado por extrusión de la composición sobre el conductor o el aislamiento del cable de corriente y el cable de corriente resultante que emplea la composición como una cubierta del conductor.

10 Descripción detallada de la invención

El polímero base de la composición de la invención se puede seleccionar a partir de una diversidad de polímeros que incluyen diversos homopolímeros, copolímeros y terpolímeros conocidos en la técnica, basándose la selección en el uso deseado final de la composición de polímero. Por ejemplo, los polímeros usados en las composiciones poliméricas de la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, homopolímeros, copolímeros y polímeros de injerto de etileno donde los comonómeros se seleccionan entre buteno, hexeno, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, anhídrido maleico, semiésteres de anhídrido maleico, monóxido de carbono y similares; elastómeros seleccionados entre caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, caucho de butadieno-estireno aleatorio, policloropreno, cauchos de nitrilo, copolímeros de etileno-propileno y terpolímeros y similares; homopolímeros y copolímeros de estireno, incluyendo estireno-butadieno, polímeros lineales y ramificados de estireno-butadieno-estireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, estireno-acrilonitrilo y similares; polioles de poliéter o poliéster lineal y ramificado; poliésteres y poliamidas cristalinas y amorfas; resinas alquídicas, ácidos de colofonia o ésteres de colofonia; resinas de hidrocarburo producidas a partir de la polimerización térmica o de Friedal Crafts de monómeros de dieno cíclico tales como dicitropentadieno, indeno, cumeno y similares; copolímeros de etileno/silano; terpolímeros de etileno/.alfa.-olefina/dieno tales como etileno/propileno/1,4-hexadieno, etileno/1-buteno/1,4-hexadieno y similares; mezclas de los mismos y similares. Además, el polímero usado en composiciones de la presente invención puede incluir copolímeros y terpolímeros que contienen los polímeros anteriormente identificados como componentes principales del copolímero o terpolímero.

Preferiblemente, el polímero base de la composición de la invención se selecciona a partir de una diversidad de polímeros que incluyen copolímeros de etileno y un éster mono-insaturado tales como etileno-acrilato de etilo, etileno-acrilato de metilo, etileno-metacrilato de metilo y etileno-vinil acetato, copolímeros de etileno y una o más alfa olefinas que tienen tres a seis átomos de carbono, así como cauchos de EPR y EDPM, polietileno de baja densidad (LDPE, del inglés "Low Density PolyEthylene") y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, del inglés "Linear Low Density PolyEthylene"). De estos copolímeros, se prefiere más el etileno-vinil acetato (EVA). Más particularmente, el EVA que tiene un contenido de acetato de vinilo entre 18 y 20 % es el más preferido para su uso como polímero base de la invención. El polímero base de la composición de la invención está presente en cantidades de aproximadamente 30 % a aproximadamente 99,4 % en peso, basado en el peso de la composición total.

En la presente invención, se añade negro de carbón convencional comercialmente disponible a las composiciones de polímero para impartir propiedades semiconductoras a la composición. La capacidad de usar tales negros de carbón convencionales comercialmente disponibles para conseguir resultados de ACLT mejorados da como resultado una ventaja de la invención. El negro de carbón añadido al polímero puede ser uno de los diversos negros de carbón convencionales disponibles, incluyendo carbono finamente dividido tal como negro de lámpara, negro de horno o negro de acetileno, es decir, negro de carbón realizado por pirolización de acetileno. Se puede usar negro de Ketjin en las composiciones de la invención, así como muchos de los grados de negro de carbón comerciales descritos en ASTM D 1765 98b, por ejemplo, N351, N293 y N550. Preferiblemente para evitar los problemas asociados con el polvo de negro de carbón, el negro de carbón se aglomera, aunque el negro de carbón no aglomerado, tal como en su forma esponjosa, también se puede usar con igual éxito. El negro de carbón generalmente está presente en la composición en la cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 65 % en peso de la composición de polímero. Preferiblemente el negro de carbón está presente en una cantidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 50 % en peso, basado en el peso de la composición total.

Se ha sugerido un tremendo número de compuestos para su uso como aditivos en composiciones de la cubierta semiconductora. Generalmente, estos compuestos caen en la categoría de antioxidantes, agentes de curado, agentes de vulcanización, agentes reticulantes, elevadores de la tensión eléctrica y retardantes, ayudantes del procesamiento, pigmentos, tintes, colorantes, rellenos, agentes de acoplamiento, absorbentes del ultravioleta o estabilizadores, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, agentes antideslizantes, plastificantes, lubricantes, agentes de control de la viscosidad, agente de pegajosidad, agentes antibloqueantes, tensioactivos, aceites extendedores, secuestrantes de ácido y desactivadores del metal.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que la combinación de ciertas ceras polares con polietilenglicol (PEG) produce una composición de la cubierta que tiene rendimiento de envejecimiento eléctrico aumentado medido por el ensayo de vida acelerada del cable (ACLT). Las ceras polares de la invención, es decir, el aditivo ceroso, se seleccionaron del grupo que consiste en cera de amida, cera de etileno vinil acetato o ceras de

copolímeros de etileno y un éster monoinsaturado tales como etileno-acrilato de etilo, etileno-acrilato de metilo, etileno-metacrilato de metilo y etileno-vinil acetato, copolímeros de etileno y una o más alfa olefinas que tienen tres a seis átomos de carbono y mezclas de estas ceras.

- 5 En realizaciones preferidas de la invención, el aditivo ceroso es una cera de etileno vinil acetato (EVA) y tiene un peso molecular de aproximadamente 5.000 Daltons a aproximadamente 40.000 Daltons y un contenido de acetato de vinilo de aproximadamente 2 % a aproximadamente 28 %, preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 20 %. En realizaciones más preferidas, la cera de EVA tiene un peso molecular de aproximadamente 5.000 Daltons a aproximadamente 30.000 Daltons y un contenido de acetato de vinilo de aproximadamente 8 % a aproximadamente 15 %. El aditivo ceroso puede ser al menos una cera de amida, al menos
10 una cera de EVA, o una mezcla de al menos una cera de amida y al menos una cera de EVA. El aditivo ceroso es de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5,0 % en peso de la composición, preferiblemente de aproximadamente 0,8 % a aproximadamente 2,0 % en peso de la composición.

- El polietilenglicol (PEG) de la invención puede ser un PEG que tiene una masa molecular de aproximadamente 300 g/mol a aproximadamente 35.000 g/mol y puede ser polidisperso o monodisperso. También puede ser un polímero
15 bloque con polipropilenglicol. Ejemplos de PEG adecuados para su uso con la presente invención incluyen los vendidos bajo la marca comercial CARBOWAX por Dow Chemical (Midland MI). En ciertas realizaciones, el PEG es un sólido con una masa molecular de 5.000 a 20.000 g/mol.

- Ejemplos de antioxidantes son los siguientes, pero no se limitan a: fenoles impedidos tales como tetrakis[metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidro-cinamato)]metano; bis[(beta-(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencil)-
20 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-hidroxihidrocinamato de tiodietileno; fosfitos y fosfonitos tales como tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito y di-terc-butilfenil-fosfonito; tiocompuestos tales como dilauryltiodipropionato, dimiristiltiodipropionato, y diesteariltiodipropionato; diversos siloxanos; 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimerizada, n,n'-bis(1,4-dimetilpentil-p-fenilenodiamina), difenilaminas sometidas a alquilación, 4,4'-bis(alfa, alfa-
25 dimetilbencil)difenilamina, difenil-p-fenilenodiamina, di-aril-p-fenilenodiaminas mezcladas, y otros antidegradantes o estabilizadores de amina impedida. Los antioxidantes se pueden usar en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición.

- Ejemplos de agentes de curado/reticulantes son los siguientes: dicumil peróxido; bis(alfa-t-butil peroxiisopropil)benceno; isopropilcumil t-butil peróxido; t-butilcumilperóxido; di-t-butil peróxido; 2,5-bis(t-butilperoxi)2,5-dimetilhexano; 2,5-bis(t-butilperoxi)2,5-dimetilhexano-3; 1,1-bis(t-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano; isopropilcumil cumilperóxido; di(isopropilcumil)peróxido; o mezclas de los mismos. Los agentes de curado de peróxido se pueden usar en cantidades de aproximadamente 0,1 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la
30 composición.

- Las composiciones de polímero de la presente invención se pueden fabricar usando maquinaria y métodos convencionales para producir el producto final de polímero. Las composiciones se pueden preparar por procesos de mezclado por lotes o continuos tales como los bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede usar el equipo tal como las mezcladoras Bandury, amasadoras conjuntas Buss y extrusores de doble husillo para mezclar los ingredientes de la formulación. Los componentes de las composiciones de polímero de la presente invención se pueden mezclar y formar en gránulos para su futuro uso en la fabricación del cable eléctrico.
35

- La composición de la invención, y las cubiertas conductoras y cables realizados con cubiertas del conductor según la invención presentan rendimiento superior con el tiempo como se demuestra por el ensayo de vida acelerada del cable (ACLT) en comparación con las composiciones convencionales de cubierta del conductor de alta resolución. Específicamente, como se describe más adelante en el Ejemplo, la composición de la invención cuando se usa en una cubierta del conductor tiene un valor de Weibull Beta del ensayo de vida acelerada del cable de 1,5 o más,
45 preferiblemente 3,0 o más. Aunque la conexión entre la homogeneidad de la cubierta del conductor puede o no puede estar relacionada con los valores del ACLT mejorados, sin embargo, la composición de la invención cuando se usa en una cubierta del conductor puede alcanzar un recuento de imperfecciones de superficie/m² de 500 o menos, preferiblemente un recuento de imperfecciones de superficie/m² de 200 o menos.

- Para ilustrar más las características ventajosas de la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes.
50

Ejemplos

Ejemplo 1

Ensayo de vida acelerada del cable (ACLT)

- Se prepararon tres cables de corriente. Los cables tenían un conductor de aluminio de un hilo de alambre 1/0 19 rodeado por 381 µm (15 mils) de una cubierta del conductor que tenía una composición como se especifica en la Tabla 1 (representando las partes en peso), rodeada por 4,44 mm (175 mils) de aislamiento de polietileno retardante a la arborescencia reticulado (Dow 4201 y Dow 4202) que contenía PEG rodeado por 889 µm (35 mils) de cubierta
55

- semiconductora de aislamiento LS 567 (LS 567 es un producto diseñado de General Cable). A continuación, se envolvió una malla de cobre alrededor de la cubierta del aislamiento para proporcionar la trayectoria a tierra para la interrupción de la corriente en el ensayo. La cubierta del conductor primero se sometió a extrusión y, a continuación, los componentes del aislamiento y la cubierta externa se sometieron a extrusión sobre el conductor en un momento en un extrusor en tándem de Davis Standard y se curó en seco bajo nitrógeno presurizado en un tubo de vulcanización catenarío continuo y se enfrió en agua. La Tabla 1 proporciona la composición de la cubierta del conductor en cada uno de los tres cables ensayados.

Tabla 1 – Composiciones ensayadas de la cubierta del conductor y resultados del ensayo

	Ejemplo inventivo	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
EVA (18 a 20 % AV)	59	60	59
Negro de acetileno	38	38	38
TMQ	1	1	1
Cera de EVA	1,5	0	2
Dicumil peróxido	1	1	1
PEG	0,75	0,75	0
Tiempos de fallo en días	1.126	1.241	679
	1.112	842	679
	1.188	1.214	715
	1.710	1.342	785
	a los 2.000 días de ensayo	1.379	1.046
	a los 2.000 días de ensayo	1.410	1.337
	a los 2.000 días de ensayo	1.468	1.472
Vida en días (α)	1.882 (previsto)	1.382	1.156

- 10 La cera de EVA usada tenía un Peso Molecular de aproximadamente 5.000 Daltons, un contenido de EVA del 13 %, y es vendida por Honeywell Corporation de Morristown, N.J. bajo la denominación de AC400. La resina base de EVA usada está disponible en E.I. DuPont de Nemours de Wilmington, Del. bajo la denominación de ELVAX 450. El negro de acetileno usado está disponible en Denka Denki Kagaku Kogyo de Tokyo, Japón bajo la denominación de Denka Granule. La TMQ usada está disponible en RT Vanderbilt Company, Inc. de Norwalk, Conn bajo la denominación Agerite Resin D.

- 15 Se prepararon para el ensayo cinco muestras del cable del ejemplo comparativo y cable realizado según la invención. Las muestras se acondicionaron previamente durante 72 horas a una temperatura de conductor de 90 °C al aire libre. El centro de cada muestra se sumergió en agua a 50 °C. La temperatura del conductor del cable en el agua se controló a 75 °C durante 8 horas cada periodo de 24 horas. Para las 16 horas restantes, se cortó la corriente de calentamiento. Se dio corriente a las muestras en cuatro momentos de estrés de voltaje normal (34,6 kv) hasta que todas las muestras fallaron.

- 20 Los tiempos de fallo se analizaron usando estadísticas de distribución de valor extremo (Weibull) para valorar la equivalencia de la vida media comparativa o mejoramientos frente a control(es). Para la distribución de Weibull el parámetro de distribución es ETA. (α) El parámetro de escala mide el alcance relativo o la amplitud de la variable en cuestión. El cable que utiliza la composición inventiva tiene una vida muy mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de cubierta del conductor que comprende:
 - un polímero base seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno y un éster mono-insaturado, copolímeros de etileno y una o más alfa olefinas que tienen tres a seis átomos de carbono, cauchos de EPR, polietileno de baja densidad y polietileno de baja densidad lineal;
 - 5 negro de carbón conductivo;
 - polietilenglicol; y
 - de 0,5 % a 5,0 % en peso de la composición de una cera de etileno vinil acetato.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho etileno vinil acetato tiene un peso molecular de 5.000 Daltons a 40.000 Daltons y un contenido de acetato de vinilo del 2 % al 28 %.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que dicha al menos una cera de etileno vinil acetato tiene un contenido de acetato de vinilo del 8 % al 20 %.
4. La composición de la reivindicación 2, en la que dicha al menos una cera de etileno vinil acetato tiene un peso molecular de 10.000 Daltons a 25.000 Daltons y un contenido de acetato de vinilo del 12 % al 15 %.
- 15 5. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero base es un copolímero de etileno vinil acetato.
6. La composición de la reivindicación 5, en la que dicho polímero base tiene un contenido de acetato de vinilo entre 18 % y 20 %.
7. La composición de la reivindicación 1, en la que el polietilenglicol tiene un peso molecular de 5.000 a 25.000 Daltons.
- 20 8. La composición de la reivindicación 1 que tiene un valor de Weibull Alfa del ensayo de vida acelerada del cable de 1.500 o más.