

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 429**

51 Int. Cl.:

H01B 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.08.2011 PCT/EP2011/064149**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12048927**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2011 E 11745552 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 2628162**

54 Título: **Composición de polímero semiconductor**

30 Prioridad:

15.10.2010 EP 10187681

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

26.01.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JAMIESON, JOHN;
SMEDBERG, ANNIKA;
SVANBERG, CHRISTER;
ÖSTLUND, JENNY-ANN;
FAGRELL, OLA;
NYLANDER, PERRY;
UEMATSU, TAKASHI;
HJERTBERG, THOMAS y
STEFFL, THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 803 429 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

5 La presente invención se refiere a una utilización de un compuesto orgánico, 4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina, en una composición semiconductor para reducir la resistividad en volumen de una composición de polímero semiconductor.

10 Un cable en aplicaciones de alambre y cable (A+C) comprende típicamente por lo menos un conductor circundado por una o más capas de materiales poliméricos. Los cables se producen habitualmente mediante extrusión de las capas sobre un conductor. A continuación, una o más de dichas capas se entrecruzan para mejorar entre otros factores la resistencia a la deformación a temperaturas elevadas, así como la resistencia mecánica y/o la resistencia química, de la capa o capas del cable.

15 Un cable de alimentación se define como un cable que transfiere energía que opera a cualquier nivel de tensión. La tensión aplicada en el cable de alimentación puede ser alternante (AC), directa (DC) o transitoria (impulsos).

20 Los cables de alimentación de media tensión (MT), alta tensión (AT) y extra-alta tensión (EAT) y, en algunas realizaciones, también los cables de alimentación de BT, comprenden un conductor circundado como mínimo por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en este orden. Los cables de MT y AT operan a cualesquiera niveles de tensión utilizados para aplicaciones diferentes de las de las tensiones bajas. Un cable de AT típico habitualmente opera a tensiones de 3 a 36 kV; un cable de AT típico a tensiones superiores a 36 kV y un cable de EAT a tensiones incluso más altas.

25 Durante la producción de cables de alimentación que contienen una o más capas semiconductoras, se genera una fuerza de cizalla elevada en el extrusor que, a su vez, destruye la red percolante de negro de carbono y, en consecuencia, causa problemas de inestabilidad en la conductividad de la capa o capas semiconductoras formadas. Por ejemplo, la inestabilidad limita la eficiencia de producción del cable de MT debido a la restricción de la velocidad de extrusión. Al incrementar el nivel de carga de negro de carbono para compensar la pérdida de conductividad, se reduce el rendimiento de procesabilidad debido a una viscosidad incrementada.

30 En referencia a los cables de AT y EAT, una estabilidad elevada de la conductividad de la capa semiconductor resulta de gran importancia. Sin embargo, resulta deseable mantener la cantidad de negro de carbono tan baja como sea posible debido a los problemas de procesabilidad anteriormente mencionados y también a fin de proporcionar una propiedad de lisura superficial aceptable, requerida en aplicaciones de alambre y cable.

35 Las difenilaminas y difenilsulfuros son aditivos bien conocidos y utilizados convencionalmente como antioxidantes en aplicaciones de alambre y cable. P.ej., el documento n° WO 2006/007927 de Borealis, se refiere a una composición semiconductor con resistencia SIED (por sus siglas en inglés, degradación electroquímica inducida por estrés) mejorada y que, de esta manera, mejora la resistencia a la arborescencia en agua (RAA), que es un fenómeno no deseado bien conocido en las aplicaciones de alambre y cable. Por consiguiente, dicho documento n° WO 2006/007927 resuelve el problema relacionado con la propiedad SIED mediante la provisión de una determinada composición polimérica. El documento n° WO 2006/007927 indica además que los antioxidantes, en caso de utilizarse, son preferentemente difenilaminas y difenilsulfuros que se utilizan en una cantidad óptima necesaria para minimizar los problemas SIED, aunque sigan proporcionando propiedades de envejecimiento aceptables. Las cantidades óptimas de los antioxidantes utilizados y el negro de carbono son típicas de la técnica anterior.

50 El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición polimérica semiconductor adicional con estabilidad mejorada de la conductividad tras la extrusión de la composición.

Descripción de la invención

55 La invención se refiere a la utilización de un compuesto orgánico (b) que es 4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina para reducir la resistividad en volumen de una composición polimérica para una capa semiconductor de un cable, en la que la composición polimérica comprende:

- una poliolefina (a) que es un homopolímero o copolímero de LDPE, y
- Un negro de carbono que se selecciona de cualquiera de un negro de carbono de horno y negro de carbono de acetileno con un área superficial de nitrógeno (BET) de 5 a 400 m²/g, determinada según la norma ASTM D3037-93,

60 en la que la composición polimérica comprende 9,5% a 49,5% en peso de negro de carbono y 0,35% a 0,9% en peso del compuesto orgánico (b) respecto a la cantidad total de la composición polimérica.

65 La composición polimérica semiconductor se refiere en la presente memoria a que la composición polimérica contiene

negro de carbono en una cantidad semiconductor. La expresión composición polimérica semiconductor es una expresión bien conocida para las composiciones poliméricas utilizadas en aplicaciones semiconductoras, tal como en capas semiconductoras de cables, tal como es bien conocido por el experto en la materia.

5 TMQ polimerizado se refiere a $(C_{12}H_{15}N)_n$ y es un aditivo utilizado frecuentemente en el campo del alambre y cable. La 2,1,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimerizada utilizada en las composiciones poliméricas comparativas en la presente memoria presenta un número de registro CAS 26780-96-1 y un punto de reblandecimiento de 80°C a 135°C al medirlo según la norma DIN 51 920 (Mettler). En dicha aplicación, se utilizó Vulcanox® HS/LG, proveedor Lanxess, con punto de reblandecimiento de 85°C a 95°C, para las comparaciones en la presente memoria. Además,
10 el método de resistividad en volumen utilizado en la determinación de la resistividad en volumen se midió según el procedimiento "The volume resistivity (VR) on cables" (Resistividad en volumen (RV) de cables) tal como se indica posteriormente bajo "Métodos de determinación".

15 El peso molecular se ha proporcionado anteriormente, se proporciona posteriormente o en las reivindicaciones en g/mol.

Inesperadamente se ha encontrado que el compuesto orgánico (b) de la composición polimérica incrementa la conductividad, es decir, reduce el valor de la resistividad en volumen de la composición polimérica que comprende una cantidad semiconductor de negro de carbono, sin embargo, sin necesidad de incrementar el contenido de negro
20 de carbono o, preferentemente, incluso permitir reducir la cantidad de negro de carbono. De acuerdo con lo anterior, la mejora de conductividad es marcada, por lo que la cantidad de negro de carbono puede incluso reducirse en comparación con la misma composición polimérica, pero en la que el compuesto (b) se ha sustituido por TMQ. Preferentemente, también se mejora la estabilidad de la conductividad tras aplicar fuerza de cizalla a la composición polimérica en un extrusor. Sin respaldo teórico, se cree que la conjugación anteriormente definida del compuesto (b)
25 contribuye a una propiedad mejorada de conductividad. Además, el peso molecular y temperatura de fusión reducidos del compuesto (b) contribuyen a la propiedad mejorada de conductividad.

Además, se cree que el compuesto orgánico (b) en cantidades inferiores a 0,03% en peso no proporciona un efecto de reducción observable de la resistividad en volumen de la composición polimérica semiconductor. Y en el caso de
30 que se utilice el compuesto orgánico (b) en cantidades superiores a 0,9% en peso, no se observa ninguna reducción adicional de la resistividad en volumen (debido a que la cantidad es superior al nivel de saturación en la composición).

La cantidad del compuesto orgánico (b) para la utilización de la invención es de 0,35% a 0,9% en peso, preferentemente de 0,35% a 0,8% en peso, más preferentemente de 0,3% a 0,75% en peso, respecto a la cantidad
35 de la composición polimérica.

El negro de carbono (NC) para la utilización en la invención se selecciona de cualquiera de negro de carbono de horno y negro de carbono de acetileno. Los términos presentan un significado bien conocido. De esta manera, los negros de carbono de horno y de acetileno excluyen el negro de carbono de Ketjen, expresión también con un significado bien conocido, y presenta una estructura de partículas específica con un área superficial muy elevada.
40

De acuerdo con lo anterior, la utilización del compuesto orgánico (b) está destinada a reducir la resistividad en volumen de la composición polimérica de una capa semiconductor de un cable, en la que la composición polimérica es tal como se define en la reivindicación 1.
45

La composición polimérica tal como se ha definido anteriormente o posteriormente y la composición polimérica semiconductor para la utilización de la invención tal como se ha definido anteriormente o posteriormente se denominan habitualmente en la presente memoria "composición polimérica". El compuesto orgánico (b) tal como se ha definido anteriormente o posteriormente se denomina en la presente memoria también abreviadamente,
50 "compuesto (b)".

Los subgrupos y realizaciones preferentes, posteriormente, de la composición polimérica independiente y los componentes de la misma, así como el cable que comprende dicha composición polimérica, también se aplican a la utilización anterior del compuesto orgánico (b) de la invención.
55

Preferentemente, la composición polimérica comprende el compuesto orgánico (b) en una cantidad de 0,35% a 0,8% en peso, más preferentemente de 0,35% a 0,75% en peso, respecto a la cantidad de la composición polimérica.

De acuerdo con lo anterior, si se desea, la invención permite utilizar negro de carbono, respecto a la cantidad total de la composición polimérica, en por lo menos 0,5% en peso, preferentemente en por lo menos 1% en peso, más preferentemente en por lo menos 5% en peso, menor cantidad que una misma composición polimérica con la misma resistividad en volumen, excepto en que comprende la misma cantidad de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimerizada en lugar del compuesto orgánico (b).
60

Además, si se desea, la invención permite proporcionar una resistividad en volumen que es por lo menos una
65

resistividad en volumen 10% inferior a la de una composición polimérica igual excepto en que comprende la misma cantidad de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimerizada en lugar del compuesto orgánico (b).

5 La composición polimérica puede comprender naturalmente componentes adicionales, tal como uno o más componentes poliméricos adicionales, tales como uno o más termoplásticos miscibles, o uno o más aditivos adicionales, cualquier antioxidante o antioxidantes, uno o más retardantes de llama (RLL), uno o más aditivos retardantes de arborescencia en agua, uno o más potenciadores de entrecruzamiento, uno o más estabilizadores, tales como uno o más estabilizadores de tensión, uno o más aditivos retardantes de llama, ácido, uno o más secuestrantes de llama, uno o más agentes de carga adicionales, uno o más adyuvantes de procesamiento, tales como uno o más lubricantes, uno o más agentes espumantes o uno o más colorantes, tal como es conocido en el campo de los polímeros. Los aditivos dependen del tipo de la capa, p.ej., si es una capa semiconductora o aislante, y puede ser seleccionada por el experto en la materia.

15 La cantidad total de aditivo o aditivos adicionales, en caso de hallarse presentes, es generalmente de 0,01% a 10% en peso, preferentemente de 0,05% a 7% en peso, más preferentemente de 0,2% a 5% en peso, respecto a la cantidad total de la composición polimérica.

20 La cantidad total de componente o componentes poliméricos adicionales, en caso de hallarse presentes, es típicamente de hasta 60% en peso, preferentemente de hasta 50% en peso, preferentemente de hasta 50% en peso, más preferentemente de 0,5% a 30% en peso, preferentemente de 0,5% a 25% en peso, más preferentemente de 1,0% a 20% en peso, respecto a la cantidad total de la composición polimérica.

25 La cantidad de poliolefina (a) en la composición polimérica utilizada en la invención es típicamente de por lo menos 35% en peso, preferentemente de por lo menos 40% en peso, preferentemente de por lo menos 50% en peso, preferentemente de por lo menos 75% en peso, más preferentemente de 80% a 100% en peso y más preferentemente de 85% a 100% en peso, respecto a la cantidad total del componente o componentes poliméricos presentes en la composición polimérica.

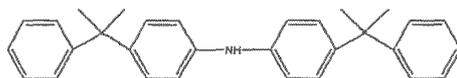
30 La composición polimérica preferente consiste en poliolefina (a) como el único componente polimérico. La expresión se refiere a que la composición polimérica no contiene componentes poliméricos adicionales, excepto la poliolefina (a) como único componente polimérico. Sin embargo, debe entenderse en la presente memoria que la composición polimérica puede comprender uno o más componentes adicionales diferentes del componente poliolefina (a), tal como uno o más aditivos que pueden añadirse opcionalmente en una mezcla con un polímero portador en una denominada mezcla madre. Además, el compuesto (b) o negro de carbono, o ambos, pueden añadirse en forma de una mezcla madre, en la que el medio portador es un polímero. En tales casos también el polímero portador de dicha mezcla madre no se calcula en la cantidad de los componentes poliméricos, sino respecto a la cantidad total de la composición polimérica.

40 La composición polimérica tal como se define en la reivindicación 1 resulta altamente adecuada como material de capa para una capa semiconductora de un cable de alimentación.

45 Las realizaciones, propiedades y subgrupos preferentes siguientes de la poliolefina (a), el negro de carbono, la composición polimérica y del cable son independientemente generalizables, de manera que pueden utilizarse en cualquier orden o combinación para definir adicionalmente las realizaciones preferentes de la composición polimérica y el artículo, preferentemente cable. Además, a menos que se indique lo contrario, resulta evidente que las descripciones de poliolefina proporcionadas se aplican a la poliolefina antes del entrecruzamiento opcional.

Compuesto orgánico (b)

50 El compuesto (b) es 4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina, CAS nº 10081-67-1:



55 Dicho compuesto se encuentra disponible comercialmente, p.ej., bajo el nombre comercial Naugard 445 (suministrado por Chemtura) o Sanox 445 (suministrado por Safic-Alcan).

Poliolefina (a)

60 En donde se hace referencia en la presente memoria a una poliolefina, se hace referencia tanto a un homopolímero como a un copolímero de etileno. El copolímero de poliolefina puede contener uno o más comonómeros.

Un "comonómero" bien conocido se refiere a unidades de comonómero copolimerizables.

El etileno formará el contenido de monómero principal presente en cualquier polímero polietileno.

La poliolefina (a) es un homopolímero o un copolímero de etileno producido en un procedimiento de polimerización a alta presión.

5 La poliolefina (a) es un polietileno producido en un procedimiento de polimerización a alta presión, preferentemente mediante polimerización de radicales en presencia de uno o más iniciadores. La poliolefina (a) es un polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés). Debe indicarse que un polietileno producido a alta presión (AP) se denomina de manera general en la presente memoria LDPE y este término presenta un conocido bien conocido en el campo de los polímeros. Aunque el término LDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad, se entiende que el término no es limitativo del intervalo de densidades, sino que cubre los polietilenos de AP similares a LDPE de densidades bajas, intermedias y más elevadas. El término LDPE describe y distingue sólo la naturaleza del polietileno de AP con características típicas, tales como un grado elevado de ramificación, en comparación con el PE producido en presencia de un catalizador de polimerización olefina.

15 La poliolefina (a) es un polímero LDPE que puede ser un homopolímero de baja densidad de etileno (denominado en la presente memoria homopolímero de LDPE) o un copolímero de baja densidad de etileno con uno o más comonómeros (denominado en la presente memoria copolímero de LDPE). El comonómero o comonómeros, en caso de hallarse presentes, de copolímero de LDPE se seleccionan preferentemente del comonómero o comonómeros polares, comonómero o comonómeros no polares, o de una mezcla de los comonómero o comonómeros polares y comonómero o comonómeros no polares, tal como se define posteriormente. Además, dicho homopolímero de LDPE o copolímero de LDPE a modo de dicha poliolefina puede estar opcionalmente insaturado.

A modo de comonómero polar opcional para el copolímero de LDPE (copolímero de LDPE polar) a modo de la poliolefina (a), puede utilizarse uno o más comonómeros que contienen uno o más grupos hidroxilo, uno o más grupos alcoxi, uno o más grupos carbonilo, uno o más grupos carboxilo, uno o más grupos éter o uno o más grupos éster, o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, el comonómero o comonómeros que contienen uno o más grupos carboxilo y/o éster se utilizan a modo de dicho comonómero polar, en caso de hallarse presentes. Todavía más preferentemente, el comonómero o comonómeros polares opcionales del copolímero de LDPE se seleccionan de los grupos de uno o más acrilatos, uno o más metacrilatos o uno o más acetatos, o cualesquiera mezclas de los mismos. En caso de hallarse presentes en dicho copolímero de LDPE, el comonómero o comonómeros polares se seleccionan preferentemente del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, dicho comonómero o comonómeros polares se seleccionan de acrilatos de alquilo C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo C₁ a C₆ o acetato de vinilo. Todavía más preferentemente, dicho copolímero de LDPE polar es un copolímero de etileno con acrilato de alquilo C₁ a C₄, tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o cualquier mezcla de los mismos, más preferentemente un copolímero de etileno con acrilato de metilo, etilo o butilo, o cualquier mezcla de los mismos.

Como el comonómero o comonómeros no polares opcionales para el copolímero de LDPE a modo de la poliolefina (a) preferente, puede utilizarse uno o más comonómeros diferentes de los comonómeros polares anteriormente definidos. Preferentemente, los comonómeros no polares son diferentes del comonómero o comonómeros que contienen uno o más grupos hidroxilo, uno o más grupos alcoxi, uno o más grupos carbonilo, uno o más grupos carboxilo, uno o más grupos éter o uno o más grupos éster. Un grupo de uno o más comonómeros no polares preferentes comprende, preferentemente consiste en, uno o más comonómeros monoinsaturados (=un doble enlace), preferentemente olefinas, preferentemente alfa-olefinas, más preferentemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno, uno o más comonómeros poliinsaturados (=más de un doble enlace), uno o más comonómeros que contienen un grupo silano, o cualesquiera mezclas de los mismos.

De acuerdo con lo anterior, la poliolefina (a) puede estar opcionalmente insaturada, es decir, el polímero de LDPE puede comprender dobles enlaces carbono-carbono (-C=C-). En el caso de que el homopolímero de LDPE se encuentre insaturado, la insaturación puede proporcionarse, p.ej., mediante un agente de transferencia de cadena (ATC), tal como propileno y/o mediante las condiciones de polimerización. En el caso de que el copolímero de LDPE se encuentre insaturado, la insaturación puede proporcionarse mediante uno o más de los medios siguientes: mediante un agente de transferencia de cadena (ATC), mediante uno o más comonómeros poliinsaturados o mediante las condiciones de polimerización. Los comonómeros poliinsaturados adecuados para la poliolefina insaturada opcional (a) preferentemente consiste en una cadena de carbonos lineal con por lo menos 8 átomos de carbono y por lo menos 4 carbonos entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales por lo menos uno es terminal, más preferentemente dicho comonómero poliinsaturado es un dieno, preferentemente un dieno que comprende por lo menos ocho átomos de carbono, en donde el primer doble enlace carbono-carbono es terminal y el segundo doble enlace carbono-carbono no está conjugado con el primero. Los dienos preferentes se seleccionan de dienos no conjugados C₈ a C₁₄ o mezclas de los mismos, más preferentemente se seleccionan de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno o mezclas de los mismos. Todavía más preferentemente, el dieno se selecciona de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno o cualquier mezcla de los mismos.

En el caso de que el polímero de LDPE utilizado como la poliolefina (a) sea un copolímero, preferentemente comprende hasta 70% en peso, preferentemente hasta 60% en peso, preferentemente 0,001% a 50% en peso, más

preferentemente 0,05% a 40% en peso, todavía más preferentemente menos de 35% en peso, todavía más preferentemente menos de 30% en peso, más preferentemente menos de 25% en peso de uno o más comonómeros.

5 Típicamente, y preferentemente en aplicaciones de alambre y cable (A+C), la densidad de la poliolefina (a) es superior a 860 kg/m³. Preferentemente, la densidad del homopolímero o copolímero de LDPE no es superior a 960 kg/m³ y preferentemente es de 890 a 945 kg/m³.

10 El MFR₂ (2,16 kg, 190°C) de la poliolefina (a) depende de la aplicación de utilización final deseada, tal como es bien conocido por el experto en la materia. Preferentemente, el MFR₂ (2,16 kg, 190°C) de la poliolefina (a), preferentemente del LDPE preferente, es preferentemente de hasta 1200 g/10 min, tal como de hasta 1000 g/10 min, preferentemente de hasta 500 g/10 min, preferentemente de hasta 400 g/10 min, preferentemente de hasta 300 g/10 min, preferentemente de hasta 200 g/10 min, preferentemente de hasta 150 g/10 min, preferentemente de 0,01 a 100, preferentemente de 0,05 a 75 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 60 g/10 min, preferentemente de 0,5 a 55 g/10 min, preferentemente de 1 a 30 g/10 min.

15 La temperatura de fusión de la poliolefina (a) es superior a 50°C, más preferentemente es superior a 60°C y todavía más preferentemente es de 80°C o superior. La temperatura de fusión de la poliolefina (a) es preferentemente inferior a 125°C, más preferentemente inferior a 120°C, más preferentemente inferior a 115°C.

20 En la realización más preferente de la composición polimérica, la poliolefina (a) es un copolímero de LDPE polar de etileno con por lo menos uno o más comonómeros polares, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones.

25 De acuerdo con lo anterior, la poliolefina (a) utilizada en la invención es un polímero de LDPE, más preferentemente un copolímero de LDPE polar, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones, y preferentemente se produce a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales libres (denominada polimerización de radicales a alta presión (AP)). El reactor de AP puede ser, p.ej., un reactor tubular o autoclave bien conocido, o una combinación de los mismos, preferentemente es un reactor tubular. La polimerización a alta presión (AP) y el ajuste de las condiciones del procedimiento para el ajuste adicional de las otras propiedades de la poliolefina dependiente de la aplicación final deseada son bien conocidos y se han descrito en la literatura, y pueden ser fácilmente utilizadas por el experto en la materia. Las temperaturas de polimerización adecuadas pueden llegar a 400°C, preferentemente son de 80°C a 350°C y una presión de 70 MPa, preferentemente de 100 a 400 MPa, más preferentemente de 100 a 350 MPa. La presión puede medirse por lo menos después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura puede medirse en varios puntos durante todas las etapas.

35 Después de la separación, el LDPE obtenido típicamente se encuentra en forma de polímero fundido que normalmente se mezcla y peletiza en una sección de peletización, tal como un extrusor peletizador, dispuesto en conexión con el sistema de reactor de AP. Opcionalmente, el aditivo o aditivos, tal como antioxidante o antioxidantes, pueden añadirse en dicho mezclador de una manera conocida.

40 Puede encontrarse información adicional sobre la producción de (co)polímeros de etileno mediante polimerización radical a alta presión entre otros en Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6, páginas 383 a 410, 1986, y Enciclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann and F.-O. Mähling, páginas 7181 a 7184, 2001.

45 Negro de carbono

Puede utilizarse cualquier negro de carbono de horno o de acetileno que sea eléctricamente conductor y proporcione la propiedad de semiconducción necesaria para la capa semiconductor.

50 El negro de carbono presenta un área superficial de nitrógeno (BET) de 5 a 400 m²/g, preferentemente de 10 a 300 m²/g, más preferentemente de 30 a 200 m²/g, determinada según la norma ASTM D3037-93. Más preferentemente, el negro de carbono presenta una o más de las propiedades siguientes: i) un tamaño de partícula primaria de por lo menos 5 nm que se define como el diámetro medio de las partículas en número según la norma ASTM D3849-95a, procedimiento D, ii) un número de absorción de yodo (NAY) de por lo menos 10 mg/g, preferentemente de 10 a 300 mg/g, más preferentemente de 30 a 200 mg/g, determinado según la norma ASTM D-1510-07, y/o iii) un número de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) de 60 a 300 cm³/100 g, preferentemente de 70 a 250 cm³/100 g, más preferentemente de 80 a 200, preferentemente de 90 a 180 cm³/100 g, medido según la norma ASTM D 2414-06a. Más preferentemente, el negro de carbono presenta un área superficial de nitrógeno (BET) y las propiedades (i), (ii) y (iii) definidas anteriormente.

60 La cantidad de negro de carbono es por lo menos suficiente para obtener una composición semiconductor. Dependiendo de la utilización deseada, la conductividad del negro de carbono y la conductividad de la composición, la cantidad de negro de carbono puede variar dentro del intervalo reivindicado.

65 El compuesto (b) tal como se ha definido anteriormente reduce el valor de la resistividad en volumen (es decir,

incrementa la conductividad) de la composición polimérica y permite la utilización de negro de carbono en una cantidad de por lo menos 0,5% en peso, preferentemente de por lo menos 1% en peso, más preferentemente de por lo menos 5% en peso; una cantidad más baja que una composición polimérica igual con la misma resistividad en volumen pero que comprende 1% en peso o menos de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimerizada, tal como se ha definido anteriormente, en lugar del compuesto (b).

El negro de carbono de horno es un término generalmente reconocido de un tipo bien conocido de negro de carbono que se produce en un reactor de tipo horno. A título de ejemplos de negros de carbono, el procedimiento de preparación de los mismos y los reactores, puede hacerse referencia a, p.ej., la patente nº EP629222 de Cabot, y las patentes nº US 4.391.789, nº US 3.922.335 y nº US 3.401.020. El negro de carbono de horno se distingue en la presente memoria del negro de carbono de acetileno que se produce mediante reacción de acetileno e hidrocarburos insaturados, p.ej., tal como se indica en la patente nº US 4.340.577.

El negro de acetileno es un término generalmente reconocido y es muy bien conocido y es suministrado por, p.ej., Denka. Se produce en un procedimiento de negro de acetileno.

Preferentemente, la composición polimérica presenta una resistividad en volumen, medida a 90°C según la norma ISO 3915 (1981), de menos de 500.000 Ohm cm, más preferentemente inferior a 100.000 Ohm cm, todavía más preferentemente inferior a 50.000 Ohm cm. La resistividad en volumen se encuentra en una relación inversa con la conductividad eléctrica, es decir, a menor resistividad, mayor es la conductividad.

La composición polimérica de la presente invención comprende, dependiendo del negro de carbono utilizado, 9,5% a 49,5% en peso, preferentemente 9,5% a 49% en peso, más preferentemente 9,5% a 45% en peso de negro de carbono, respecto al peso de la composición polimérica. Sin embargo, la cantidad del negro de carbono utilizada es siempre menor que la cantidad necesaria en el caso de que se utilice el TMQ polimerizado tal como se ha definido anteriormente en lugar del compuesto (b).

Composición polimérica

La composición polimérica puede ser no reticulable, es decir, no se entrecruza con ningún agente reticulante añadido, o reticulable, y preferentemente es reticulable. Resulta preferente que la poliolefina (a) sea un homopolímero o copolímero de LDPE reticulable, más preferentemente un copolímero de LDPE polar reticulable, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones, y se entrecruza antes de la utilización final.

El entrecruzamiento puede llevarse a cabo mediante cualesquiera medios viables, p.ej., mediante reacción de radicales libres mediante irradiación o preferentemente utilizando un agente reticulante que es un agente generador de radicales libres, o mediante la incorporación de cualesquiera tipos de grupos reticulables en uno o más componentes poliméricos, tales como grupos de silano hidrolizable, en el componente o componentes poliméricos de la composición polimérica, tal como es conocido de la técnica.

En el caso de que la composición polimérica sea reticulable mediante grupos de silano hidrolizable, los grupos de silano hidrolizable pueden introducirse en la poliolefina (a) mediante copolimerización de olefina, preferentemente etileno, uno o más monómeros con comonómeros que contienen grupo silano o mediante injertación de la poliolefina (a) con compuestos que contienen grupos silano, es decir, mediante modificación química de la poliolefina (a) mediante adición de grupos silano, principalmente en una reacción radical. Dichos comonómeros y compuestos que contienen grupos silano son bien conocidos en el campo y, p.ej., se encuentran disponibles comercialmente. Los grupos de silano hidrolizable a continuación típicamente se entrecruzan mediante hidrólisis y posterior condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y H₂O de una manera conocida de la técnica. Además, la técnica de entrecruzamiento de silano es bien conocida de la técnica. En el caso de que se utilicen grupos reticulantes de silano, entonces estos se utilizan típicamente en una composición semiconductor.

En una realización preferente, el polímero de LDPE, más preferentemente el copolímero de LDPE polar, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones, es reticulable y se entrecruza mediante reacción de radicales libres mediante la utilización, preferentemente, de un peróxido.

El agente reticulante preferente es el peróxido. Son ejemplos no limitativos de peróxidos orgánicos, tales como di-terc-amilperóxido, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, terc-butilcumilperóxido, di(terc-butil)peróxido, dicumilperóxido, butil-4,4-di(terc-butilperoxi)-valerato, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, terc-butilperoxibenzoato, dibenzoilperóxido, di(terc-butilperoxi-isopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano, o cualesquiera mezclas de los mismos. Preferentemente, el peróxido se selecciona de 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(terc-butilperoxi-isopropil)benceno, dicumilperóxido, terc-butilcumilperóxido, di(terc-butil)peróxido o mezclas de los mismos.

La composición polimérica puede producirse antes o después, preferentemente antes, de la utilización en la línea de producción de cables.

Utilización final de la composición polimérica

5 La invención proporciona además la utilización de un compuesto orgánico (b) que es 4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina para reducir la resistividad en volumen de una composición polimérica para una capa semiconductor de un cable, en la que la composición polimérica comprende:

- una poliolefina (a) que es un homopolímero o copolímero de LDPE, y
- 10 – un negro de carbono que se selecciona de cualquiera de un negro de carbono de horno y negro de carbono de acetileno con un área superficial de nitrógeno (BET) de 5 a 400 m²/g, determinada según la norma ASTM D3037-93,

15 en la que la composición polimérica comprende 9,5 a 49,5% en peso de negro de carbono y 0,35% a 0,9% en peso del compuesto orgánico (b) respecto a la cantidad total de la composición polimérica, en la que la composición polimérica forma parte de un cable que se selecciona de:

- un cable (A) que comprende un conductor circundado por como mínimo una capa semiconductor que comprende, preferentemente que consiste en, la composición polimérica, o
- 20 – un cable (B) que comprende un conductor circundado por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, en el que por lo menos una de la capa semiconductor interna o una capa semiconductor externa comprende, preferentemente consiste en, la composición polimérica.

25 El término “conductor” se refiere anteriormente y posteriormente en la presente memoria a que el conductor comprende uno o más alambres. Además, el cable puede comprender uno o más de dichos conductores. Preferentemente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más alambres metálicos.

30 La expresión “capa semiconductor” se refiere en la presente memoria a que dicha capa está formada de una composición polimérica que comprende negro de carbono y la composición polimérica presenta una resistividad en volumen inferior a 500.000 Ωcm, medida a 90°C según la norma ISO 3915 (1981), más preferentemente inferior a 100.000 Ωm, todavía más preferentemente inferior a 50.000 Ωcm.

35 El cable preferentemente es un cable de alimentación seleccionado de un cable de BT, MT, AT o EAT. El cable (A) es preferentemente un cable de BT o un cable de MT. El cable (B) es preferentemente un cable de MT, un cable de AT o un cable de EAT.

La capa semiconductor externa del cable (B) puede estar pegada o ser desprendible, es decir, pelable, términos que presentan un significado bien conocido.

40 El cable preferente comprende una capa de una composición de polímero reticulable.

Las capas aislantes para los cables de alimentación de media o alta tensión generalmente presentan un grosor de por lo menos 2 mm, típicamente de por lo menos 2,3 mm y el grosor se incrementa a mayor tensión para la que está diseñado el cable.

45 Tal como es bien conocido, el cable puede comprender opcionalmente capas adicionales, p.ej., capas circundantes a la capa aislante o, en caso presente, las capas semiconductoras externas, tales como una o más pantallas, una o más capas de camisa, otra u otras capas protectoras o cualesquiera combinaciones de los mismos.

50 Tal como ya se ha mencionado, el cable es reticulable. De acuerdo con lo anterior, más preferentemente el cable es un cable reticulado (A), en el que por lo menos una capa semiconductor comprende composición polimérica reticulable de utilización en la invención que se entrecruza antes de la posterior utilización final, o, y preferentemente, un cable reticulado (B), en el que por lo menos una de las capas semiconductoras internas o externas, más preferentemente por lo menos la capa semiconductor interna, comprende composición polimérica reticulable de utilización en la invención que se entrecruza antes de la posterior utilización final.

55 El cable más preferente es el cable (B), que es un cable de alimentación y preferentemente reticulable. En dicho cable (B), por lo menos la capa semiconductor interna comprende la composición polimérica, tal como se ha definido anteriormente o posteriormente, o en las reivindicaciones, incluyendo las realizaciones preferentes de la misma. En dicha realización preferente de cable, la capa semiconductor externa puede comprender opcionalmente composición polimérica de utilización en la invención que puede ser idéntica o diferente de la composición polimérica de la capa semiconductor interna. Además, por lo menos la composición polimérica de la capa semiconductor interna es reticulable, preferentemente reticulable con peróxidos, y se entrecruza antes de la posterior utilización final. Preferentemente, también la capa aislante es reticulable y se entrecruza antes de la posterior utilización final. La capa semiconductor externa puede ser opcionalmente reticulable y, de esta manera, estar no reticulada o reticulada, según
60 la aplicación final deseada.
65

Se da a conocer además un procedimiento para producir:

(i) un cable (A) tal como se ha definido anteriormente, en el que el procedimiento comprende las etapas de:

- (a1) proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar en fundido en un extrusor, la composición polimérica tal como se ha definido anteriormente,
- (b1) aplicar una mezcla fundida de la composición polimérica obtenida de la etapa (a1), preferentemente mediante (co)extrusión, sobre un conductor para formar por lo menos una capa semiconductora, y
- (c) opcionalmente, y preferentemente, el entrecruzamiento de la capa o capas semiconductoras en presencia del agente reticulante, o

(ii) un cable (B) tal como se ha definido anteriormente que comprende un conductor circundado por una capa semiconductora interna, una capa aislante y una capa semiconductora externa, en este orden, en el que el procedimiento comprende las etapas de:

- (a1)
 - o proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar en fundido en un extrusor, una primera composición semiconductora que comprende un polímero, un negro de carbono y opcionalmente uno o más componentes adicionales para la capa semiconductora interna,
 - o proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar en fundido en un extrusor, una composición polimérica para la capa aislante,
 - o proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar en fundido en un extrusor, una segunda composición semiconductora que comprende un polímero, un negro de carbono y opcionalmente uno o más componentes adicionales para la capa semiconductora externa,
- (b1)
 - o aplicar sobre un conductor, preferentemente mediante coextrusión,
 - o una mezcla fundida de la primera composición semiconductora obtenida en la etapa (a1) para formar la capa semiconductora interna,
 - o una mezcla fundida de composición polimérica obtenida en la etapa (a1) para formar la capa aislante, y
 - o una mezcla fundida de la segunda composición semiconductora obtenida en la etapa (a1) para formar la capa semiconductora externa,

en la que por lo menos una de la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna obtenida y la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora externa obtenida, preferentemente por lo menos la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna obtenida, comprende, preferentemente consiste en, una composición polimérica tal como se ha definido anteriormente, y (c1) opcionalmente, y preferentemente, entrecruzar por lo menos una de la capa semiconductora interna o externa, preferentemente por lo menos la capa semiconductora interna, que comprende la composición polimérica utilizada en la invención en la presencia de un agente reticulante.

El término “(co)extrusión” se refiere en la presente memoria a que, en el caso de dos o más capas, dichas capas pueden extruirse en etapas separadas, o por lo menos dos o la totalidad de dichas capas puede extruirse en una misma etapa de extrusión, tal como es bien conocido de la técnica. El término “(co)extrusión” se refiere en la presente memoria también a que la totalidad o parte de la capa o capas se forma simultáneamente utilizando uno o más cabezales de extrusión.

Tal como es bien conocido, una mezcla fundida de la composición polimérica o uno o más componentes de la misma se aplica para formar una capa. La mezcla en fundido se refiere a la mezcla a una temperatura superior al punto de fusión de por lo menos el componente o componentes poliméricos principales de la mezcla obtenida y se lleva a cabo, por ejemplo, aunque sin limitación, a una temperatura por lo menos 10°C a 15°C superior al punto de fusión o reblandecimiento del componente o componentes poliméricos. La etapa de mezcla (a1) puede llevarse a cabo en un extrusor de cables. La etapa de mezcla en fundido puede comprender una etapa de mezcla separada en un mezclador separado, p.ej. un amasador, dispuesto en conexión y precediendo al extrusor de cables de la línea de producción de cables. La mezcla en el mezclador separado precedente puede llevarse a cabo mediante la mezcla con o sin calentamiento externo (calentamiento con una fuente externa) del componente o componentes.

La composición polimérica puede producirse antes o durante el procedimiento de producción de cables. Además, la composición o composiciones poliméricas de la capa o capas puede comprender, cada uno independientemente, parte o la totalidad de los componentes de la composición final, antes de proporcionarla a la etapa de mezcla (en fundido) (a1) del procedimiento de producción de cables. A continuación, se proporciona el componente o componentes restantes antes o durante la formación del cable.

De acuerdo con lo anterior, puede mezclarse negro de carbono y el compuesto orgánico (b) con la poliolefina (a), p.ej., mediante mezcla en fundido, y la mezcla en fundido obtenida se peletiza formando pellets para la utilización en la producción de cable. Los pellets se refieren en la presente memoria de manera general a cualquier producto polimérico

que se forma a partir de polímero preparado en reactor (obtenido directamente del reactor) mediante modificación después del reactor formando partículas poliméricas sólidas. Los pellets pueden ser de cualquier tamaño y forma. A continuación, los pellets obtenidos se utilizan para la producción de cables.

5 Alternativamente, la totalidad o parte de la poliolefina (a), negro de carbono y el compuesto (b) utilizados en la invención pueden proporcionarse por separado a la línea de producción de cables. P.ej., puede proporcionarse negro de carbono y/o el compuesto (b) utilizado en la invención en una mezcla madre bien conocida, en la etapa de mezcla (a1) del procedimiento de producción de cables, y combinarse con el componente polimérico durante el procedimiento de producción.

10 La totalidad o parte del otro u otros componentes opcionales, tales como uno o más componentes poliméricos adicionales o uno o más aditivos, puede encontrarse presente en la composición polimérica antes de proporcionarla a la etapa de mezcla (a1) del procedimiento de preparación de cables, o puede añadirse, p.ej., por el productor de cables, durante la etapa de mezcla (a1) del procedimiento de producción de cables.

15 En el caso de que, y de manera preferente, la composición polimérica se entrecruce después de la formación de cables, el agente reticulante es preferentemente un peróxido, que puede mezclarse con los componentes de la composición polimérica antes o durante la etapa de mezcla (a1). Preferentemente, el agente reticulante, preferentemente peróxido, se impregna en los pellets de polímero sólidos de la composición polimérica. Los pellets obtenidos se proporcionan a continuación a la etapa de producción de cables.

Más preferentemente, la composición polimérica utilizada en la invención se proporciona a la etapa de mezcla (a1) del procedimiento de producción de cables en una forma de producto adecuada, tal como un producto pellet.

25 En el caso de que la composición polimérica sea reticulable con silano, el agente reticulante típicamente no se encuentra presente en la composición polimérica antes de la formación del cable, sino que el agente reticulante habitualmente se añade a la composición de la capa aislante y después de formar el cable, el agente reticulante migra durante la etapa de entrecruzamiento a la capa semiconductora que comprende la composición polimérica de utilización en la invención.

30 En el procedimiento de producción de cables preferente, el cable (A) o cable (B) obtenido se entrecruza en la etapa (c1).

35 Tal como se ha mencionado, la composición polimérica preferentemente es reticulable y preferentemente los pellets de la composición polimérica comprenden también el peróxido antes de proporcionarla a la línea de producción de cable.

Tal como anteriormente, el procedimiento de producción de cable preferente es para producir un cable de alimentación (B).

40 Más preferentemente, el cable, preferentemente el cable de alimentación (B), se entrecruza después de la formación de las capas del cable. En dicha realización preferente del procedimiento de producción de cable, se produce un cable de alimentación (B), en el que por lo menos la capa semiconductora interna de cable (B) comprende la composición polimérica tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones y en el que la capa semiconductora interna, opcionalmente, y preferentemente, la capa aislante y opcionalmente la capa semiconductora externa del cable (B) se entrecruzan en la etapa de entrecruzamiento mediante reacción de radicales, preferentemente en presencia de un agente reticulante que es preferentemente un peróxido.

50 En el caso de que la capa semiconductora externa se entrecruce, dicha capa comprende, preferentemente consiste en, la composición polimérica tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones. En dicha realización, la composición polimérica de la capa semiconductora interna y externa puede ser idéntica o diferente.

55 En la etapa (c1) del procedimiento de entrecruzamiento anterior, las condiciones del entrecruzamiento pueden variar según, entre otros, el método de entrecruzamiento utilizado y el tamaño del cable. El entrecruzamiento se lleva a cabo, p.ej., de una manera conocida, preferentemente a una temperatura elevada. El experto en la materia podrá seleccionar las condiciones de entrecruzamiento adecuadas, p.ej., para el entrecruzamiento mediante reacción de radicales o mediante grupos de silano hidrolizable. A título de ejemplo no limitativo de un intervalo de temperaturas de entrecruzamiento adecuado, p.ej., por lo menos 150°C y típicamente no superior a 360°C.

60 Métodos de determinación

A menos que se indique lo contrario, los métodos de determinación, posteriormente, se utilizaron para determinar las propiedades definidas generalmente en la parte de descripción y reivindicaciones y en la parte experimental.

65 % en peso se refiere al peso en %.

Índice de fluidez: El índice de fluidez (IF) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El IF es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, la procesabilidad, del polímero. A mayor índice de fluidez, menor viscosidad del polímero. El IF se determina a 190°C para el polietileno y a 230°C para el polipropileno. El IF puede determinarse a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (IF₂) o 21,6 kg (IF₂₁).

Densidad: polietileno de baja densidad (LDPE): se midió la densidad según la norma ISO 1183-2. La preparación de muestras se ejecutó según la norma ISO 1872-2, Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

Polietileno de procedimiento a baja presión: Se midió la densidad del polímero según la norma ISO 1183/1872-2B.

Contenido de comonomero

a) Contenido de comonomero en copolímero aleatorio de polipropileno:

Se utilizó la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) para cuantificar la cantidad de comonomero. Se llevó a cabo la calibración mediante correlación con el contenido de comonomero determinado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

El procedimiento de calibración basado en los resultados obtenidos en la espectroscopía cuantitativa de RMN-¹³C se llevó a cabo de la manera convencional, bien documentada en la literatura. Se determinó la cantidad de comonomero (N) en porcentaje en peso (% en peso), mediante:

$$N = k_1 (A / R) + k_2$$

en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonomero; R es la absorbancia máxima definida como la altura del pico de referencia y en donde k₁ y k₂ son las constantes lineales obtenidas mediante calibración. La banda utilizada para la cuantificación del contenido de etileno se seleccionó según si el contenido de etileno era aleatorio (730 cm⁻¹) o de tipo bloque (tal como en el copolímero de PP heterofásico) (720 cm⁻¹). La absorbancia a 4324 cm⁻¹ se utilizó como una banda de referencia.

b) Cuantificación del contenido de alfa-olefina en polietilenos de baja densidad lineales y polietilenos de baja densidad mediante espectroscopía de RMN:

se determinó el contenido de comonomero mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C cuantitativa tras la asignación básica (J. Randall JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2 y 3), 201-317, 1989). Se ajustaron los parámetros experimentales para garantizar la medición de los espectros cuantitativos para la presente tarea específica.

Se utilizó la espectroscopía de RMN específicamente en estado de solución utilizando un espectrómetro Bruker Avance III 400. Se prepararon muestras homogéneas mediante disolución de aproximadamente 0,200 g de polímero en 2,5 ml de tetracloroetano deuterado en tubos para muestra de 10 mm utilizando una unidad térmica y horno tubular giratorio a 140°C. Se registraron los espectros de RMN de pulso único de ¹³C con desacoplamiento de protones con NOE (según potencia) utilizando los parámetros de adquisición siguientes: ángulo de inclinación de 90 grados, 4 barridos sin adquisición, 4096 transitorios un tiempo de adquisición de 1,6 s, una anchura espectral de 20 kHz, una temperatura de 125°C, un esquema de desacoplamiento de protones WALTZ binivel y un retardo de relajación de 3,0 s. El FID resultante se procesó utilizando los parámetros de procesamiento siguientes: rellenado con ceros a 32k de puntos de datos y apodización utilizando una función de ventana gaussiana; corrección automática de fase de orden cero y de primer orden y corrección automática de línea base utilizando un polinomio de orden cinco restringido a la zona de interés.

Se calcularon las cantidades utilizando proporciones corregidas simples de las integrales de la señal de sitios representativos basándose en métodos bien conocidos de la técnica.

c) Contenido de comonomero de comonomeros polares en polietileno de baja densidad

(1) Polímeros que contienen >6% en peso de unidades de comonomero polar

Se determinó el contenido de comonomero (% en peso) de una manera conocida basada en la determinación mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Posteriormente se ejemplifica la determinación del contenido de comonomeros polares del acrilato de etileno, acrilato de etileno butilo y acrilato de etileno metilo. Se prepararon muestras de película de los polímeros para la medición de FTIR. Se utilizó el grosor de 0,5 a 0,7 mm para el acrilato de etileno butilo y el acrilato de etileno metilo y un grosor de película de 0,10 mm para el acrilato de etileno metilo en una cantidad >6% en peso. Las películas se prensaron utilizando una prensa de película Specac a 150°C,

aproximadamente con 5 toneladas, 1 a 2 minutos, y después se enfriaron con agua fría de una manera no controlada. Se midió el grosor exacto de las muestras de película obtenidas.

5 Tras el análisis mediante FTIR, se extrajeron las líneas de base en modo de absorbancia para los picos que debían analizarse. El pico de absorbancia para el comonomero se normalizó respecto al pico de absorbancia del polietileno (p.ej., la altura del pico para el acrilato de butilo o el acrilato de etilo a 3450 cm^{-1} se dividió por la altura de pico del polietileno en 2020 cm^{-1}). El procedimiento de calibración de la espectroscopía de RMN se llevó a cabo de la manera convencional, que se encuentra bien documentada en la literatura, explicada posteriormente.

10 Para la determinación del contenido de acrilato de metilo, se preparó una muestra de película de 0,10 mm de grosor. Tras el análisis, se restó la absorbancia máxima para el pico del metacrilato en 3455 cm^{-1} respecto del valor de absorbancia para la línea base en 2475 cm^{-1} ($A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2475}$). A continuación, el pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno en 2660 cm^{-1} se restó del valor de la absorbancia para la línea base en 2475 cm^{-1} ($A_{2660} - A_{2475}$). La proporción entre ($A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2475}$) y ($A_{2660} - A_{2475}$) a continuación se calculó de la manera convencional, que se encuentra bien documentada en la literatura.

15 El % en peso puede convertirse en % molar mediante cálculo. Se encuentra bien documentado en la literatura.

20 Cuantificación del contenido de copolímero mediante espectroscopía de RMN. Se determinó el contenido de comonomero mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa tras la asignación básica (p.ej., "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. J. Brandolini y D. D. Hills, Marcel Dekker, Inc. New York, 2000). Se ajustaron los parámetros experimentales para garantizar la medición de los espectros cuantitativos para dicha tarea específica (p.ej., "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger y S. Braun, Wiley-VCH, Weinheim, 2004). Se calcularon las cantidades utilizando proporciones corregidas simples de las integrales de señal de sitios representativos de una manera conocida de la técnica.

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

30 Se determinó el contenido de comonomero (% en peso) de una manera conocida basada en la espectroscopía de resonancia magnética nuclear con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Posteriormente se ejemplifica la determinación del contenido de comonomero polar de acrilato de etileno-butilo y acrilato de etileno-metilo. Para la medición de Ft-IR, se prepararon muestras de película de 0,05 a 0,12 mm de grosor tal como se ha indicado anteriormente, en el método 1). Se midió el grosor exacto de las muestras de película obtenidas.

35 Tras el análisis mediante FT-IR, se extrajeron las líneas bases en modo de absorbancia para los picos que debían analizarse. La absorbancia máxima para el pico del comonomero (p.ej., para acrilato de metilo en 1164 cm^{-1} y acrilato de butilo en 1165 cm^{-1}) se restó del valor de absorbancia para la línea base en 1850 cm^{-1} ($A_{\text{comonomero polar}} - A_{1850}$). A continuación, el pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno en 2660 cm^{-1} se restó del valor de la absorbancia para la línea base en 1850 cm^{-1} ($A_{2660} - A_{1850}$). Seguidamente se calculó la proporción entre ($A_{\text{comonomero}} - A_{1850}$) y ($A_{2660} - A_{1850}$). Se llevó a cabo el procedimiento de calibración de espectroscopía de RMN de la manera convencional, que se encuentra bien documentado en la literatura, tal como se ha indicado anteriormente en método 1).

45 El % en peso puede convertirse en % molar mediante cálculo. Se encuentra bien documentado en la literatura.

Temperatura de fusión: ISO11357-3: 1999: Plásticos -- Calorimetría diferencial de barrido (CDB) -- Parte 3: Determinación de la temperatura y entalpía de fusión y cristalización.

50 Resistividad en volumen (RV) en cuerdas: se midió en cuerdas que se extruyeron a partir de la matriz durante la combinación tal como se indica en "Método de combinación 2" con la excepción de que el material no se pelletizó. El procedimiento fue el siguiente: Las cuerdas presentaban un diámetro D de entre 1 y 10 mm, preferentemente de aproximadamente 3 mm, y una longitud L de 10 a 1000 mm, preferentemente de aproximadamente 100 mm. El diámetro se midió con calibradores y la longitud con una regla, ambos registrados en centímetros. La resistencia R se midió en ohmios utilizando un ohmímetro. Se calculó la superficie A como $A = \pi \cdot (D/2)^2$. La resistividad en volumen RV se calculó como $RV = R \cdot A / L$.

60 Resistividad en volumen (RV) en bandas: se midió en bandas extruidas preparadas tal como se indica posteriormente, en "Serie de ejemplos 1". Se utilizó el procedimiento siguiente para la medición de la RV: La banda presentaba un grosor de entre 0,1 y 3 mm, preferentemente de aproximadamente 1 mm, y una anchura w de 5 a 25 mm, preferentemente de aproximadamente 12 mm y una longitud L de 10 a 1000 mm, preferentemente de aproximadamente 100 mm. El grosor y anchura se midieron con calibradores y la longitud con una regla, ambos registrados en centímetros. La resistencia R se midió en ohmios utilizando un ohmímetro. Se calculó la superficie A como $A = h \cdot w$. La resistividad en volumen RV se calculó como $RV = R \cdot A / L$.

65 Resistividad en volumen (RV) en cables: se midió la resistividad en volumen del material semiconductor en cables de

polietileno reticulado según la norma ISO 3915 (1981). Se acondicionaron especímenes de cable de 13,5 cm de longitud a 1 atm y 60 +/- 2°C durante 5 +/- 0,5 horas antes de las mediciones. Para medir la resistencia de la capa semiconductora interna, resulta necesario cortar el cable en dos mitades, eliminando el conductor metálico. La resistencia entre la pasta de plata conductora aplicada sobre los extremos del espécimen a continuación se utilizó para determinar la resistividad en volumen de la capa semiconductora interna. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a 90°C.

Parte experimental

Se utilizaron los componentes siguientes en los ejemplos inventivos de la composición polimérica de la invención proporcionada a continuación:

Copolímero polar (EMA1): copolímero convencional de etileno y polímero de acrilato de metilo producido en un reactor tubular de un procedimiento de polimerización a alta presión, MFR (190°C, 2,16 kg) de 4 g/10 min. Contenido de acrilato de metilo (AM) de 8% en peso y temperatura de fusión Tf de 105°C.

Copolímero polar (EBA1): copolímero convencional de etileno y polímero de acrilato de butilo producido en un reactor tubular de un procedimiento de polimerización a alta presión, MFR (190°C, 2,16 kg) de 18 g/10 min. Contenido de acrilato de butilo (AB) de 14% en peso y temperatura de fusión, Tf, de 96°C.

Copolímero polar (EBA2): copolímero convencional de etileno y polímero de acrilato de butilo producido en un reactor tubular de un procedimiento de polimerización a alta presión, MFR (190°C, 2,16 kg) de 8 g/10 min. Contenido de acrilato de butilo (AB) de 17% en peso y temperatura de fusión, Tf, de 96°C.

Negro de carbono conductor sólido (NC1): negro de horno disponible comercialmente con las propiedades siguientes:

Índice de yodo	: 160 [mg/g]	(ASTM D1510-07)
Número de absorción de DBP	: 110 [ml/100 g]	(ASTM D2414-06a)
Tamaño de partícula	< 20 nm	(ASTM D3849-95a, procedimiento D)

Negro de carbono conductor sólido (NC2): negro de horno disponible comercialmente de tipo N550 con las propiedades siguientes:

Índice de yodo	: 43 [mg/g]	(ASTM D1510-07)
número de absorción de DBP	: 121 [ml/100g]	(ASTM D2414-06a)
Tamaño de partícula	~56 nm	(ASTM D3849-95a, procedimiento D)

Negro de carbono conductor sólido (NC3): negro de carbono de acetileno granulado disponible comercialmente con las propiedades siguientes:

Índice de yodo	: 93 [mg/g]	(ASTM D1510-07)
número de absorción de DBP	: 200 [ml/100g]	(ASTM D2414-06a)
Tamaño de partícula	~35 nm	(ASTM D3849-95a, procedimiento D)

Antioxidantes

(Compuesto (b), comp (b)): 4,4'-bis(1,1-dimetilbencil)difenilamina, CAS:10081-67-1

(Compuesto de referencia, comp. ref.), TMQ: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada, punto de fusión: 80°C a 135°C, CAS:26780-96-1

Peróxido

(POX): di(terc-butilperoxi-isopropil)benceno, CAS: 25155-25-3

Combinación y extrusión

Método de combinación 1. Los componentes de los ejemplos se mezclaron mediante combinación en un mezclador de Bolling con rotores contrarrotatorios (proveedor: Kobelco). Las zonas de temperatura típicas del aparato de combinación durante dicha etapa de combinación se encontraban comprendidas entre 200°C y 225°C y una temperatura de extrusión de aproximadamente 190°C. El producto de mezcla fundida obtenido se peletizó y los pellets de cada muestra de ejemplo se utilizaron para los métodos de determinación a continuación.

Método de combinación 2. Los componentes de los ejemplos se mezclaron mediante combinación en un amasador Buss MDK 46 (proveedor: Buss, coamasadora recíproca con diseño especial de husillo). Las zonas de temperatura típicas del aparato de combinación durante dicha etapa de combinación se encontraban comprendidas entre 140°C y

200°C y una temperatura de extrusión de aproximadamente 160°C. El producto de mezcla fundida obtenida se peletizó y los pellets de cada muestra de ejemplo se utilizaron para los métodos de determinación a continuación.

5 Esquema de extrusión de cables de alimentación. Se produjeron cables con tres capas utilizando la composición semiconductoras como capas interna y externa. La capa aislante intermedia se formó con polietileno de baja densidad LDPE (MFR2=2 g/10 min) que contenía 2% en peso de peróxido de dicumilo como el peróxido. La construcción de los cables era de cordón conductor de Al de 50 mm² y aislamiento de 5,5 mm de grosor. Las capas semiconductoras interna y externa presentaban un grosor de 1 mm y 1 mm, respectivamente. La línea de cable era un sistema de catenaria Nokia Maillefer 1+2; de esta manera, un cabezal de extrusión para la capa conductora interna y otro para el aislamiento + capa semiconductoras externa. Las capas semiconductoras se extruyeron con un extrusor de 45 mm de diámetro y una relación longitud:diámetro (L/D) de 24. La capa aislante se extruyó con un extrusor de 60 mm de diámetro y una relación L/D de 24. Los cables se reticularon en el tubo de vulcanización bajo nitrógeno y después se enfriaron en agua. Los cables se produjeron a diferentes velocidades de línea, comprendidas entre menos de 2 y 3,3 m/min.

15 Serie de ejemplos nº 1

20 La Tabla 1 muestra la composición del Ejemplo inventivo 1 y el Ejemplo de referencia A, basado en EMA y negro de horno. La combinación de los materiales se llevó a cabo según el método de combinación 1 indicado anteriormente. Los materiales se enfriaron hasta la temperatura ambiente y después se extruyeron bandas utilizando un extrusor de husillo único de 20/25D mm con una configuración de husillo de baja compresión 1:1,5. Las dimensiones de la matriz eran 30 x 0,8 mm. Las condiciones de temperatura fueron de 120°C a 125°C.

25 Tabla 1. Composición y resistividad en volumen (medida en bandas extruidas a 25°C) para el Ejemplo inventivo 1 (Ej.Inv.1) y el Ejemplo de referencia 1 (Ej.ref.1).

			Ej.Inv.1	Ej.Ref.1
EMA1		% en peso	64,3	64,2
NC1		% en peso	35	35
Comp. (b)		% en peso	0,7	
Comp. ref.		% en peso		0,8
Total		% en peso	100	100
RV	Banda, 25°C	ohm cm	3,8	5,3

30 Tabla 1. La Tabla 1 muestra que la resistividad en volumen es inferior en más de 25% para la composición no reticulada Ej.Inv.1 que contiene el compuesto (b) de la invención que la composición de referencia comparativa no reticulada con compuesto TMQ, Ref.Ej.1. Ambas composiciones contenían 35% en peso del negro de carbono NC1 indicado anteriormente.

Serie de ejemplos nº 2

35 La Tabla 2 muestra la composición de los cables producidos con el Ejemplo inventivo 2 y el Ejemplo de referencia 2. Los materiales se produjeron según el método de combinación 1 indicado anteriormente. Se añadió el peróxido a las composiciones semiconductoras después de la etapa de combinación. La concentración de peróxido se refiere a la cantidad de la composición semiconductoras intermediaria. Los cables de alimentación con dimensiones según tensión nominal de 20 kV se produjeron de acuerdo con el Esquema de extrusión de cables de alimentación indicado anteriormente.

40 Tabla 2. Composición y resistividad en volumen de la capa semiconductoras interna de cable de 20 kV para el Ejemplo inventivo 1 (Ej.Inv.2) y el Ejemplo de referencia 1 (Ej.Ref.2).

		Temp.	Línea		Ej.Inv. 2	Ej.Ref. 2
		°C	velocidad			2
EMA1				% en peso	63,66	63,56
NC1				% en peso	34,65	34,65
Comp. (b)				% en peso	0,69	
Comp. ref.				% en peso		0,79
POX				% en peso	1	1
Total				% en peso	100	100
RV	Cable de 20 kV	25	2		51	117
RV	Cable de 20 kV	25	2,5		103	365
RV	Cable de 20 kV	25	3		185	394
RV	Cable de 20 kV	25	3,3		325	567

ES 2 803 429 T3

		Temp.	Línea		Ej.Inv. 2	Ej.Ref. 2
RV	Cable de 20 kV	90	2		708	2320
RV	Cable de 20 kV	90	2,5		1903	10415
RV	Cable de 20 kV	90	3		13261	32035
RV	Cable de 20 kV	90	3,3		27484	63999

muestra la VR del semiconductor interno a 25°C y a 90°C de cables de 20 kV reticulados extruidos de acuerdo con el Esquema de extrusión de cables de alimentación anteriormente indicado a velocidades de la línea comprendidas entre 2 m/min y hasta 3,3 m/min.

5 La VR era consistentemente mucho más baja para la composición semiconductor inventiva Ej.Inv.2 con compuesto (b), Ej.Inv.2 comparado con la composición semiconductor de referencia con TMQ, Ej.Ref.2, para todas las velocidades de línea sometidas a ensayo y ambas temperaturas. La VR de Ej.Inv.2 es típicamente por lo menos 40% de la de Ej.Ref.2.

10 Serie de ejemplos nº 3

15 La Tabla 3 muestra la composición de los cables producidos con el Ejemplo inventivo 3 y el Ejemplo de referencia 3 correspondiente. Los materiales se produjeron según el método de combinación 2 indicado anteriormente. Se añadió el peróxido a las composiciones semiconductoras después de la etapa de combinación. La concentración de peróxido se refiere a la cantidad de la composición semiconductor intermedia. Se produjeron cables de alimentación con dimensiones correspondientes a la tensión nominal de 20 kV de acuerdo con el Esquema de extrusión de cables de alimentación indicado anteriormente.

20 Tabla 3. Composiciones inventivas y de referencia y RV medidas para la capa semiconductor interna en cables extruidos de 20 kV.

		Temp.	Línea		Ej.Inv. 3	Ej.Ref.3
		°C	velocidad			
EBA2				% en peso	59,70	59,60
NC1				% en peso	38,61	38,61
Comp. (b)				% en peso	0,69	
Comp. ref.				% en peso		0,79
POX				% en peso	1	1
Total				% en peso	100	100
RV	Cable de 20 kV	90	2	ohm cm	2783	3617
RV	Cable de 20 kV	90	2,5	ohm cm	6702	13049
RV	Cable de 20 kV	90	3	ohm cm	24375	94220
RV	Cable de 20 kV	90	3,3	ohm cm	75844	193400

25 La Tabla 3 muestra que en la composición semiconductor inventiva Ej.Inv.3 con compuesto (b), la resistividad en volumen es más baja que en la composición de referencia correspondiente con TMQ, Ej.Ref.3. La RV para el Ejemplo inventivo 3 era típicamente menos de la mitad de la del Ejemplo de referencia 3 correspondiente, y en todos los casos, inferior a 80%.

30 Serie de ejemplos nº 4

35 La Tabla 4 muestra la composición de los cables producidos con el Ejemplo inventivo 4 y el Ejemplo de referencia 4 correspondiente. Los materiales se produjeron según el método de combinación 2 indicado anteriormente. Se añadió el peróxido a las composiciones semiconductoras después de la etapa de combinación. La concentración de peróxido se refiere a la cantidad de la composición semiconductor intermedia. Se produjeron cables de alimentación con una dimensión según la tensión nominal de 20 kV de acuerdo con el Esquema de extrusión de cables de alimentación indicado anteriormente.

40 Tabla 4. Composiciones inventivas y de referencia y RV medidos para la capa semiconductor interna de cables extruidos de 20 kV.

		Temp.	Línea		Ej.Inv.4	Ej.Ref.4
		°C	velocidad			2
EMA1				% en peso	61,05	60,91
NC2				% en peso	37,66	37,70
Comp. (b)				% en peso	0,39	
Comp. ref.				% en peso		0,59

ES 2 803 429 T3

		Temp.	Línea		Ej.Inv.4	Ej.Ref.4
POX				% en peso	0,9	0,8
Total				% en peso	100	100
RV	Cable de 20 kV	25	2	ohm cm	14284	33619
RV	Cable de 20 kV	25	2,5	ohm cm	95996	652233

Tal como se muestra en el Ej.Inv.4 con compuesto (b), se obtiene una resistividad en volumen más baja que en la composición de referencia correspondiente, Ej.Ref.4, con TMQ.

5 Serie de ejemplos nº 5

La Tabla 4 muestra la medición de RV en muestras de cuerdas del Ejemplo inventivo 5 y en el Ejemplo de referencia 5 correspondiente. Los materiales se produjeron de acuerdo con el Método de combinación 2, indicado anteriormente. Las muestras de cuerdas se produjeron de acuerdo con "Resistividad en volumen (RV) en cuerdas" tal como se ha indicado anteriormente en la sección "Métodos de determinación".

10

Tabla 5. Composiciones inventivas y de referencia y RV medidas en cuerdas.

			Ej.Inv.5	Ej.Ref.5
EB1			64,2	64,2
NC3		% en peso	35	35
Comp. (b)		% en peso	0,8	
Comp. ref.		% en peso		0,8
Total		% en peso	100	100
RV	Cuerda, 25°C	ohm cm	17,2	23,5

15 La Tabla 5 muestra que la composición polimérica inventiva con compuesto (b) presentaba una resistividad en volumen más baja incluso con diversos tipos de negros de carbono. La composición semiconductor con compuesto (b) y negro de acetileno (como el negro de carbono conductor sólido), es decir, el Ej.Inv.5, presentaba una resistividad en volumen más baja que las composiciones de referencia comparativas Ej.Ref.5, con TMQ.

20 En general, el efecto de potenciación de la conductividad por el compuesto (b) dependía de la composición. Se cree que el efecto es generalmente más pronunciado para composiciones con cargas próximas al umbral de percolación, es decir, un sistema con sólo una o muy pocas rutas conductoras por el sistema; observar que el umbral de percolación depende de varios factores, entre ellos las propiedades de la resina base y del negro de carbono, aunque también de las condiciones de combinación.

25

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto orgánico (b) que es 4,4-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina para reducir la resistividad en volumen de una composición polimérica para una capa semiconductor de un cable, en la que la composición polimérica comprende:
- una poliolefina (a) que es un homopolímero o copolímero de LDPE, y
 - un negro de carbono que se selecciona de cualquiera de un negro de carbono de horno y negro de carbono de acetileno con un área superficial de nitrógeno (BET) de 5 a 400 m²/g, determinada según la norma ASTM D3037-93,
- en la que la composición polimérica comprende 9,5% a 49,5% en peso de negro de carbono y 0,35% a 0,9% en peso del compuesto orgánico (b) respecto a la cantidad total de la composición polimérica.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que la composición polimérica comprende el compuesto (b) en una cantidad de 0,35% a 0,8% en peso respecto a la cantidad total de la composición polimérica.
3. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina (a) es un copolímero de LDPE de etileno y uno o más comonómeros seleccionados de uno o más comonómeros polares, uno o más comonómeros no polares o de una mezcla de uno o más comonómeros polares y uno o más comonómeros no polares.
4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina (a) es un copolímero de LDPE que comprende etileno y un acrilato de alquilo C₁₋₄.
5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición polimérica forma parte de un cable que se selecciona de:
- un cable (A) que comprende un conductor circundado por como mínimo una capa semiconductor que comprende la composición polimérica, o
 - un cable (B) que comprende un conductor circundado por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en este orden, en el que por lo menos uno de la capa semiconductor interna o capa semiconductor externa comprende la composición polimérica.
6. Utilización según la reivindicación 5, en la que el cable es un cable de alimentación.