



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0611391-5 A2**

(22) Data de Depósito: 01/06/2006
(43) Data da Publicação: 08/09/2010
(RPI 2070)



(51) Int.Cl.:

C08K 3/04

H01B 1/24

C08F 210/02

C08F 210/18

H01B 7/00

(54) Título: **COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA
RETICULÁVEL SEMICONDUTORA, PROCESSO
PARA PREPARAÇÃO DE UM ARTIGO
MULTICAMADA, E ARTIGOS MULTICAMADA
RETICULÁVEL E RETICULADO**

(57) Resumo: A presente invenção se refere a uma composição polimérica reticulável, que é útil para a preparação de camadas semicondutoras de cabos elétricos, a composição polimérica compreendendo: (a) uma poliolefina insaturada tendo pelo menos 0,15 grupos vinila / 1.000 átomos de carbono; e (b) negro de fumo.

(30) Prioridade Unionista: 08/06/2005 EP 05012354.6

(73) Titular(es): BOREALIS TECHNOLOGY OY

(72) Inventor(es): Karl-Michael Jäger, Kenneth Johansson

(74) Procurador(es): Claudia Christina Schulz

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006005245 de 01/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/131263 de 14/12/2006

COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA RETICULÁVEL SEMICONDUTORA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM ARTIGO MULTICAMADA, E ARTIGOS MULTICAMADA RETICULÁVEL E RETICULADO

5 A presente invenção se refere a composições poliméricas reticuláveis, que são úteis para a preparação de camadas semicondutoras de cabos elétricos.

10 Os cabos elétricos, em particular cabos elétricos de força para voltagens médias e altas, são feitos de uma pluralidade de camadas poliméricas extrudadas em torno do condutor elétrico. O condutor elétrico é usualmente revestido primeiro com uma camada semicondutora interna, seguida por uma camada isolante, depois uma camada
15 semicondutora externa. A essas camadas podem ser adicionadas outras, tais como uma camada de barreira de água e uma camada de bainha.

20 Normalmente, a camada isolante e a camada semicondutora são feitas de homo- e/ou copolímeros de etileno, que são preferivelmente reticulados. Atualmente, polietileno de baixa densidade, reticulado por adição de compostos de peróxido, é o material isolante de cabo predominante. A camada semicondutora interna compreende,
25 normalmente, um copolímero de etileno, tal como um copolímero de etileno - acrilato de etila ou um copolímero de etileno - acrilato de butila. As camadas semicondutoras externas poder ser extraíveis ou não. Normalmente, uma camada semicondutora extraível compreende um copolímero de

etileno, em combinação com uma borracha de acrilonitrila - butadieno e negro de fumo suficiente para produzir o semicondutor da composição. Uma camada semicondutora externa extraível pode compreender um copolímero de etileno - acrilato de butila, juntamente com uma proporção de negro de fumo suficiente para produzir o semicondutor da composição.

10 A proporção de negro de fumo adicionado para produzir o semicondutor de material polimérico não apenas afeta as propriedades elétricas, mas também várias outras propriedades, como o comportamento de mistura, relevante para a produção do material semicondutor, e o comportamento de extrusão, bem como a formação de queima do produto final.

20 Para mistura, a área superficial das partículas de negro de fumo precisam ser molhadas pelo banho líquido polimérico, para resultar em uma mistura homogênea. No entanto, uma vez que as partículas de negro de fumo têm, usualmente, uma grande área superficial específica, mesmo uma pequena redução no teor de negro de fumo facilita a mistura em termos de taxa de mistura e consistência (isto é, obtenção consistente de uma boa qualidade).

25

Há também uma relação entre a proporção de negro de fumo e as propriedades reológicas do material polimérico resultante. De um modo geral, a viscosidade a uma determinada taxa de cisalhamento aumenta com o aumento do

teor de negro de fumo. Além do mais, o aumento da viscosidade com a diminuição da taxa de cisalhamento / tensão de cisalhamento é típico para polímeros tendo um alto teor de partículas de enchimento. Em corantes de geometria complexa, podem existir regiões de baixas forças de cisalhamento. Desse modo, nessas regiões, a viscosidade é muito alta e, se exceder um certo limite, o banho líquido não passa por essas regiões a uma taxa suficientemente alta. Como explicado acima, as camadas isolantes e semicondutoras são produzidas preferivelmente de polietileno reticulado, em que a reticulação é iniciada em um tubo de vulcanização por agentes de reticulação, tais como peróxidos. No entanto, se uma proporção significativa de peróxido já tiver sido decomposta na extrusora, iniciando, desse modo, uma reticulação prematura, isso vai resultar na chamada "queima", isto é, a formação de heterogeneidade, áreas em forma de gel, desuniformidade superficial do polímero extrudado, etc. Para eliminar, tanto quanto possível, a formação de queima, deseja-se minimizar o tempo de residência do banho líquido polimérico, incluindo o peróxido, dentro das regiões mencionadas acima de baixas forças de cisalhamento. De novo, com relação à redução de queima, seria favorável um menor teor de negro de fumo.

25

No pedido de patente EP-A-0929606, a formação de queima foi reduzida por mistura de um polietileno contendo silano com negro de fumo, tendo uma área superficial de 30 - 80 m²/g.

No pedido de patente EP-A-1125306, a proporção de negro de fumo foi reduzida proporcionando-se um copolímero de etileno - (met)acrilato de alquila não uniforme
5 específico.

Por outro lado, para proporcionar camadas semicondutoras de cabos, a proporção de negro de fumo deve ser suficientemente alta. Desse modo, a simples redução do
10 teor de negro de fumo de composições poliméricas existentes pode aperfeiçoar os comportamentos de mistura e extrusão, mas resulta, inevitavelmente, em material de alta resistividade volumétrica, que não é adequada para polímeros semicondutoras a serem usados em cabos de força.

15

Para aperfeiçoar a resistência térmica e mecânica, os polímeros extrudados em um condutor de cabo são preferivelmente reticulados. Para reticulação, o cabo é passado por um tubo de vulcanização, no qual o cabo é
20 aquecido para ativar o agente de reticulação, por exemplo, peróxidos, e iniciar a reticulação. Para aumentara a taxa de produção, o cabo é, de preferência, passado pelo tubo de vulcanização a uma alta velocidade de linha. No entanto, a uma alta velocidade de linha, o grau de reticulação pode
25 demasiadamente baixo para aperfeiçoar suficientemente as propriedades mecânicas e térmicas. Desse modo, para aperfeiçoar a taxa de produção, deseja-se ter uma alta eficiência de reticulação, isto é, um alto grau de reticulação obtido dentro de um curto período de tempo. No

entanto, qualquer aumento de eficiência de reticulação (por exemplo, por aumento do teor de peróxido) não deve à custa de outras propriedades relevantes, tais como capacidade de mistura, comportamento de queima e resistividade volumétrica.

Além do mais, como explicado acima, se uma proporção significativa de peróxido já for decomposta na extrusora, isso vai resultar na denominada queima. Portanto, para eliminar, tanto quanto possível, a formação de queima, a proporção de peróxido necessária para reticular suficientemente o material semiconductor é preferivelmente reduzida. No entanto, com proporções demasiadamente baixas de peróxido, o grau de reticulação pode ser demasiadamente baixo, para aperfeiçoar suficientemente as propriedades mecânicas e térmicas. Desse modo, para aperfeiçoar o comportamento de extrusão em termos da formação de queima, deseja-se ter uma alta eficiência de reticulação, isto é, um alto grau de reticulação obtido com uma baixa proporção de peróxido. Otimamente, nenhum peróxido está presente dentro do material semiconductor, durante a etapa de extrusão. No entanto, qualquer diminuição do agente de reticulação não pode ser à custa de outras propriedades relevantes, tais como comportamento de mistura, taxa de produção de cabo e resistividade volumétrica.

Considerando os problemas mencionados acima, é um objeto da presente invenção proporcionar uma composição polimérica semicondutora, na qual a proporção de negro de

fumo e/ou a proporção de peróxido podem ser reduzidas, sem afetar adversamente as propriedades semicondutoras. Além do mais, deve haver um bom equilíbrio entre eficiência de reticulação, eliminação de queima e redução de resistividade volumétrica.

Esse objeto é solucionado ao proporcionar-se uma composição polimérica reticulável semicondutora, que compreende:

10

(a) uma poliolefina insaturada tendo pelo menos 0,15 grupos vinila / 1.000 átomos de carbono; e

(b) negro de fumo.

15

O teor de insaturação, gerado por incorporação de grupos vinila dentro do componente de poliolefina, propicia que sejam obtidas propriedades de reticulação aperfeiçoadas. Em uma concretização preferida, o número de grupos vinila é pelo menos 0,20 / 1.000 átomos de carbono. Em outras concretizações preferidas, é pelo menos 0,25, pelo menos 0,30, pelo menos 0,35, pelo menos 0,40, pelo menos 0,45, pelo menos 0,55 ou pelo menos 0,60 grupos vinila / 1.000 átomos de carbono.

25

Na presente invenção, pode-se preferir manter o número de grupos vinila dentro de uma determinada faixa, para aperfeiçoar o equilíbrio entre as propriedades, como eficiência de reticulação, queima e condutividade elétrica.

De preferência, o número de grupos vinila é de 0,35 a 3, particularmente, de 0,40 a 1 / 1.000 átomos de carbono.

As poliolefinas insaturadas preferidas da presente
5 invenção podem ter densidades superiores a 0,860, 0,880, 0,900, 0,910, 0,915, 0,917 ou 0,920 g/cm³.

A poliolefina pode ser unimodal ou multimodal, por exemplo, bimodal.

10

De preferência, a poliolefina insaturada tem uma taxa de escoamento em fusão MFR_{2,16/190°C} de 0,1 a 50 g / 10 min, particularmente, 0,3 a 20 g / 10 min, mais particularmente, 1,0 a 15 g / 10 min e, especialmente, 2,0 a 10 g / 10 min.

15

De preferência, a poliolefina insaturada é preparada por copolimerização de pelo menos um monômero de olefina com pelo menos um comonômero poliinsaturado. Em uma concretização preferida, o comonômero poliinsaturado
20 consiste de uma cadeia de carbono linear com pelo menos 8 átomos de carbono e pelo menos 4 átomos de carbono entre as duplas-ligações não conjugadas, das quais pelo menos uma é terminal.

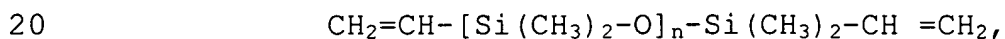
25

O etileno e o propileno são os monômeros de olefina preferidos. Particularmente, etileno é usado como o monômero de olefina. Como um comonômero, um composto de dieno é preferido, por exemplo, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, ou suas

misturas. Além do mais, dienos como 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno ou suas misturas podem ser mencionados. Polietileno insaturado de baixa densidade é preferido, por exemplo, polietileno insaturado tendo uma
 5 densidade dentro de uma faixa de 0,915 a 0,939 g/cm³. Em uma concretização preferida, o polietileno insaturado contém pelo menos 50% em peso de unidades de monômero de etileno. Em outras concretizações preferidas, o polietileno insaturado contém pelo menos 60% em peso, pelo menos 70% em
 10 peso, pelo menos 80% em peso ou pelo menos 85% em peso de unidades de monômero de etileno.

Se a poliolefina insaturada for um polietileno insaturado, a sua taxa de escoamento em fusão MFR_{2,16/190°C} é
 15 preferivelmente de 0,1 a 50 g / 10 min, particularmente, 0,3 a 20 g / 10 min, especialmente, 1,0 a 15 g / 10 min.

Siloxanos tendo a seguinte fórmula



em que n é igual ou superior a 1, também podem ser usados como um comonômero insaturado. Como um exemplo, divinilsiloxanos, por exemplo, α,ω -divinilsiloxano, podem
 25 ser mencionados.

Além do comonômero poliinsaturado, outros comonômeros podem ser opcionalmente usados. Esses comonômeros opcionais são selecionados de alfa-olefinas de 3 a 20 átomos de

carbono, tais como propileno, 1-butenos, 1-hexeno e 1-noneno, comonômeros polares tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos ou acetatos.

5 Como um exemplo, a composição polimérica reticulável pode conter unidades de comonômeros polares, tais como 1 - 50% em peso, 3 - 25% em peso e 5 - 20% em peso de unidades de comonômeros polares por grama de poliolefina insaturada.

10 Ainda mais particularmente, a poliolefina insaturada polar compreender um copolímero de etileno com acrilatos de 1 a 4 átomos de carbono, tais como acrilatos de metila, etila, propila e butila, ou acetatos de vinila.

15 A poliolefina insaturada pode ser produzida por qualquer processo de polimerização convencional. De preferência, é produzida por polimerização radicalar, tal como polimerização radicalar a alta pressão. A polimerização a alta pressão pode ser conduzida em um

20 reator tubular ou um reator de autoclave. De preferência, é um reator tubular. Em geral, a pressão pode ficar dentro da faixa de 1.200 - 3.500 bar e a temperatura pode ficar dentro da faixa de 150 - 350°C. Outros detalhes sobre a polimerização radicalar a alta pressão são apresentados no

25 pedido de patente internacional WO 93/08222, que é aqui incorporado por referência. No entanto, a poliolefina insaturada também pode ser preparada por outros tipos de polimerização, tal como polimerização de coordenação, por exemplo, em um processo a baixa pressão, com catalisadores

Ziegler-Natta, de cromo, de sítio único ou duplo, de metalloceno (por exemplo, catalisadores de metais de transição e diferentes de metalloceno (por exemplo, metais de transição recentes). Os compostos de transição e de metais de transição recentes são encontrados nos grupos 3 - 10 da tabela periódica (IUPAC 1989). Esses catalisadores podem ser usados nos modos suportado e não suportado, isto é, com e sem veículo.

10 De acordo com a presente invenção, a composição polimérica reticulável semicondutora compreende ainda negro de fumo.

As propriedades semicondutoras resultam do negro de fumo adicionado à poliolefina insaturada. Desse modo, a proporção de negro de fumo é pelo menos tal que uma composição semicondutora é obtida. Dependendo do uso desejado e da condutividade da composição, a proporção de negro de fumo pode variar. De preferência, a composição polimérica de reticulação compreende de 15 a 50% em peso de negro de fumo, com base no peso da composição reticulável semicondutora. Em outras concretizações preferidas, a proporção de negro de fumo é de 10 a 45% em peso, 20 a 45% em peso, 30 a 45% em peso, 35 a 45% em peso ou 36 a 41% em peso, com base no peso da composição reticulável semicondutora.

Qualquer negro de fumo, que seja eletricamente condutor, pode ser usado. Os exemplos de negros de fumo adequados incluem negros de forno e negros de acetileno.

- 5 Os negros de forno adequados podem ter um tamanho de partícula primário inferior a 29 nm, medido de acordo com a norma ASTM D-3849. Muitos negros de forno adequados dessa categoria são caracterizados por um número de iodo entre 60 e 300 mg/g, de acordo com a norma ASTM D-1510, e um número
- 10 de absorção de óleo entre 50 e 200 mL / 100 g.

- Os negros de forno podem ter um tamanho de partícula primário superior a 28 nm, medido de acordo com a norma ASTM D-3849. Muitos negros de forno adequados dessa
- 15 categoria são caracterizados por um número de iodo entre 30 e 200 mg/g, de acordo com a norma ASTM D-1510, e um número de absorção de óleo entre 80 e 300 mL / 100 g.

- Outros negros de fumo adequados podem ser produzidos
- 20 por qualquer outro processo ou ser tratados posteriormente.

- Os negros de fumo adequados para camadas semicondutoras de cabos são preferivelmente caracterizadas por suas limpezas. Portanto, os negro de fumos preferidos
- 25 têm um teor de cinza inferior a 0,2% em peso, medido de acordo com a norma ASTM 1506, um resíduo em peneira de 325 malhas inferior a 30 ppm, de acordo com a norma ASTM D-1514, e têm menos de 1% em peso de enxofre total, de acordo com a norma ASTM D-1619.

Os especialmente preferidos são os negros de fumo extralimpos, tendo um teor de cinza inferior a 0,05% em peso, medido de acordo com a norma ASTM 1506, um resíduo em
5 peneira de 325 malhas inferior a 15 ppm, de acordo com a norma ASTM D-1514, e têm menos de 0,05% em peso de enxofre total, de acordo com a norma ASTM D-1619.

De preferência, a composição reticulável semicondutora
10 tem uma resistividade volumétrica, medida a 90°C, inferior a 500.000 ohm . cm, particularmente, inferior a 100.000 ohm . cm, especialmente, inferior a 50.000 ohm . cm. A resistividade volumétrica está em uma relação recíproca para a condutividade elétrica, isto é, quanto mais baixa a
15 resistividade, mais alta a condutividade.

Como discutido acima, uma poliolefina insaturada, tendo pelo menos 0,15 grupos vinila / 1.000 átomos de carbono, e negro de fumo são os componentes essenciais da
20 composição reticulável semicondutora da presente invenção. Em uma concretização preferida, a composição polimérica reticulável semicondutora compreende:

(a) uma poliolefina insaturada tendo 0,35 a 3,0,
25 particularmente, 0,40 a 1,0 grupos vinila / 1.000 átomos de carbono, preparada por polimerização de etileno com um comonômero de dieno, opcionalmente na presença de um outro comonômero, como propileno; e

(b) de 30 a 45% em peso, particularmente, de 36 a 41% em peso de negro de fumo, com base no peso da composição polimérica reticulável semicondutora.

5

De acordo com uma concretização preferida, a composição polimérica reticulável semicondutora compreende ainda um agente de reticulação.

10 No contexto da presente invenção, um agente de reticulação é definido como sendo qualquer composto que possa iniciar uma polimerização radicalar. Um agente de reticulação pode ser um composto capaz de gerar radicais, quando decomposto, mas também compreende os radicais
15 obtidos após a decomposição. De preferência, o agente de reticulação contém pelo menos uma ligação -O-O- ou pelo menos uma ligação-N=N-. Particularmente, o agente de reticulação é um peróxido e/ou um radical obtido dele, após decomposição térmica.

20

O agente de reticulação, por exemplo, um peróxido, é preferivelmente adicionado em uma proporção inferior a 3,0% em peso, particularmente, 0,2 - 2,6% em peso, especialmente, 0,3 - 2,2% em peso, com base no peso da
25 composição polimérica reticulável. Para que se tenha um bom equilíbrio entre a queima e a eficiência de reticulação, pode-se preferir adicionar o agente de reticulação, em particular um peróxido, em uma proporção de 0,3 a 1,0% em

peso, particularmente, de 0,4 a 0,8% em peso, com base no peso da composição reticulável semicondutora.

O agente de reticulação pode ser adicionado à
 5 composição reticulável semicondutora durante a etapa de
 mistura (isto é, quando a poliolefina insaturada é
 misturada com o negro de fumo), ou após a etapa de mistura
 em um processo separado, ou durante a extrusão da
 composição reticulável semicondutora, ou após a extrusão,
 10 por exemplo, por difusão de radicais de reticulação de
 outra camada de cabo na camada semicondutora.

Como os peróxidos usados para reticulação, os
 seguintes compostos podem ser mencionados: peróxido de di-
 15 t-amila, 2,5-di(t-butilperóxi)-2,5-dimetil-3-hexina, 2,5-
 di(t-butilperóxi)-2,5-dimetil-3-hexina, 2,5-di(t-
 butilperóxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de t-butilcumila,
 peróxido de di(t-butila), peróxido de dicumila, di(t-
 butilperoxiisopropil)benzeno, valerato de butil-4,4-bis(t-
 20 butilperóxi), 1,1-bis(t-butilperóxi)-3,3,5-
 trimetilcicloexano, benzoato de t-butilperóxi e peróxido de
 dibenzoíla.

De preferência, o peróxido é selecionado de 2,5-di(t-
 25 butilperóxi)-2,5-dimetilhexano, di(t-
 butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de dicumila,
 peróxido de di(t-butila), ou suas misturas.
 Particularmente, o peróxido é di(t-
 butilperoxiisopropil)benzeno.

A composição polimérica reticulável semicondutora pode compreender outros aditivos. Como possíveis aditivos, antioxidantes, retardadores de queima, agentes de reforço de reticulação, estabilizadores, auxiliares de processamento, aditivos retardadores de formação de chama, agentes de reforço ácidos, cargas inorgânicas, estabilizadores de voltagem, aditivos para aperfeiçoar a resistência aquosa, ou suas misturas, podem ser mencionados.

Um "retardador de queima" é definido como sendo um composto que reduz a formação de queima, durante a extrusão de uma composição polimérica, se comparado com a mesma composição polimérica sem o dito composto. Além das propriedades de retardo de queima, o retardador de queima pode ocasionar, simultaneamente, outros efeitos como reforço, isto é, melhorar o desempenho de reticulação.

Os retardadores de queima úteis podem ser selecionados de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno substituído ou não, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, ésteres e éteres contendo vinila monofuncionais, ou suas misturas. Particularmente, o retardador de queima é selecionado de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno substituído ou não, ou suas misturas. Especialmente, o retardador de queima é 2,4-difenil-4-metil-1-penteno.

De preferência, a proporção de retardador de queima está dentro da faixa de 0,005 a 1,0% em peso, particularmente, dentro da faixa de 0,01 a 0,8% em peso, com base no peso da composição de poliolefina reticulável.

5 Outras faixas preferidas são de 0,03 a 0,75% em peso, 0,05 a 0,70% em peso e 0,10 a 0,50% em peso, com base no peso da composição de poliolefina reticulável.

Os agentes de reforço de reticulação típicos podem

10 incluir compostos tendo um grupo alila, por exemplo, trialilcianurato e trialilisocianurato, e di-, tri- ou tetraacrilatos.

Como o antioxidante, fenóis estericamente impedidos ou

15 semi-impedidos, aminas aromáticas, aminas alifáticas estericamente impedidas, fosfatos orgânicos, tiocompostos, 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizada e suas misturas podem ser mencionados.

20 De preferência, o antioxidante é selecionado do grupo de difenilaminas e difenilsulfatos. Os substituintes fenila desses compostos podem ser substituídos com outros grupos, tais como grupos alquila, alquilarila, arilalquila ou hidróxi.

25

De preferência, os grupos fenila de difenilaminas e difenilsulfatos são substituídos com os grupos t-butila, de preferência, na posição meta ou para, que pode ainda conduzir outros substituintes, tais grupos fenila.

Especialmente, o antioxidante é selecionado do grupo de 4,4'-bis(1,1'-dimetilbenzil)difenilamina, difenilaminas estirenadas orientadas na posição para, 6,6'-di-t-butil-
5 2,2'-tiodi-p-cresol, tris(2-t-butil-4-tio(2'-metil-4-hidróxi-5'-t-butil)fenil-5-metil)fenilfosfito, 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizada, ou seus derivados.

10 Naturalmente, não apenas um dos antioxidantes mencionados acima pode ser usado, mas também quaisquer misturas deles.

Se um antioxidante, opcionalmente uma mistura de dois
15 ou mais antioxidantes, for usado, a proporção adicionada pode variar de 0,005 a 2,5% em peso, com base no peso da poliolefina insaturada. Se a poliolefina insaturada for um polietileno insaturado, o ou os antioxidantes são adicionados preferivelmente em uma proporção de 0,005 a
20 1,0% em peso, particularmente, 0,01 a 0,80% em peso, particularmente, 0,05 a 0,60% em peso, com base no peso do polietileno insaturado. Se a poliolefina insaturada for um polipropileno insaturado, o ou os antioxidantes são adicionados preferivelmente em uma proporção de 0,005 a
25 2,0% em peso, particularmente, 0,01 a 1,0% em peso, particularmente, 0,05 a 0,50% em peso, com base no peso do polipropileno insaturado.

Outros aditivos podem estar presentes em uma proporção de 0,005 a 3% em peso, particularmente, 0,005 a 2% em peso. Os aditivos retardadores de formação de chama e as cargas inorgânicas podem ser adicionados em proporções mais altas.

5

Da composição polimérica reticulável semicondutora, compreendendo pelo menos um dos agentes de reticulação definidos acima, de preferência, um peróxido, uma composição polimérica reticulada semicondutora pode ser preparada por tratamento sob condições de reticulação, por exemplo, por tratamento térmico.

De preferência, a composição polimérica reticulada semicondutora tem uma resistividade volumétrica, medida a 90°C, inferior a 500.000 ohm . cm, particularmente, inferior a 100.000 ohm . cm, especialmente, inferior a 50.000 ohm . cm.

Além do mais, a composição polimérica reticulada semicondutora tem preferivelmente um valor de cura a quente, medido de acordo com a norma IEC 811-2-1, inferior a 300%, particularmente, inferior a 200% e, especialmente, inferior a 100%. Os valores de cura a quente são relacionados com o grau de reticulação. Quanto mais baixo um valor de cura a quente, mais alto é o grau de reticulação.

Da composição polimérica reticulável semicondutora da presente invenção, um artigo multicamada pode ser preparado

por aplicação da dita composição a um substrato, de preferência, por extrusão.

À composição de poliolefina reticulável semicondutora, um agente de reticulação, de preferência, um peróxido, pode ser adicionado. Como já explicado acima, o ponto no tempo para adição do agente de reticulação pode ser variado. Como um exemplo, o agente de reticulação pode ser adicionado à composição polimérica reticulável semicondutora, quando a poliolefina insaturada é misturada com o negro de fumo em uma etapa de mistura, ou após a etapa de mistura em uma etapa de processo separada. Além do mais, o agente de reticulação pode ser adicionado durante a extrusão da composição polimérica reticulável semicondutora.

15

Como uma outra alternativa, o agente de reticulação pode ser adicionado durante e/ou após a aplicação da composição polimérica reticulável semicondutora no substrato. Nessa modalidade preferida, o agente de reticulação pode ser proporcionado em um reservatório externo, do que qual pode migrar para a camada compreendendo a composição reticulável semicondutora. No contexto da presente invenção, um "reservatório externo" é um reservatório que não é parte da camada compreendendo a composição reticulável semicondutora. De preferência, o reservatório externo é outra camada também aplicada no substrato e contendo o agente de reticulação. Como explicado acima, o termo "agente de reticulação" tem que ser definido em um sentido amplo. Desse modo, a outra

25

camada agindo como um reservatório pode compreender compostos ainda não decompostos, mas também podem compreender radicais resultantes da decomposição. Da outra camada, o agente de reticulação migra para a camada

5 compreendendo a composição reticulável semicondutora. Desse modo, uma vez que o agente de reticulação é proporcionado de um reservatório externo, durante e/ou após ter sido aplicado no substrato, a composição polimérica reticulável semicondutora da presente invenção pode ser extrudada sem o

10 agente de reticulação, ou pelo menos com uma proporção muito baixa de agente de reticulação.

Em uma concretização preferida, a outra camada agindo como um reservatório externo de agente de reticulação é

15 proporcionada adjacente à camada compreendendo a composição polimérica reticulável semicondutora, para facilitar a migração do agente de reticulação. Se necessário, a migração é melhorada por tratamento térmico de uma dessas camadas ou de ambas as camadas.

20 Quando suficiente agente de reticulação tiver sido difundido para a composição reticulável semicondutora, a dita composição pode ser tratada sob condições de reticulação. Se peróxidos são usados, a reticulação pode

25 ser conduzida por aumento da temperatura a pelo menos 160 - 170°C.

Mesmo se o agente de reticulação for adicionado à composição polimérica reticulável semicondutora por

migração de um reservatório externo, é possível obter uma composição polimérica semicondutora suficientemente reticulada, como vai ser demonstrado ainda mais abaixo nos exemplos 11 e 12.

5

De preferência, a reticulação resulta em um artigo multicamada tendo pelo menos uma camada na qual a composição polimérica reticulada semicondutora tem um valor de cura a quente, medido de acordo com a norma IEC 811-2-1, inferior a 300%, particularmente, inferior a 200% e, especialmente, inferior a 100%.

10

Em uma concretização preferida, o artigo multicamada é um cabo de força, isto é, a composição reticulável é extrudada em um condutor metálico e/ou pelo menos uma camada de revestimento dele, para a propagação de um cabo de força.

15

De preferência, é a camada semicondutora interna, que é preparada da composição polimérica reticulável semicondutora por tratamento sob condições de reticulação. No entanto, é também possível preparar as camadas semicondutoras interna e externa da composição polimérica reticulável.

20

25

De preferência, a composição polimérica reticulada semicondutora, que pode estar presente como uma camada de revestimento de cabo de força, satisfaz a seguinte relação:

$$VR \cdot CB \cdot HS / 1.000.000 \leq 2.500$$

em que:

5 VR: resistividade volumétrica em ohm.cm, medida a 90°C;

CB: % de negro de fumo, com base no peso total da composição polimérica reticulada semicondutora; e

10 HS: valor de cura a quente em %, medido de acordo com a norma IEC 811-2-1.

Particularmente, $VR \cdot CB \cdot HS / 1.000.000 \leq 2.000$, especialmente, $VR \cdot CB \cdot HS / 1.000.000 \leq 1.000$;

15

VR e HS são determinados para uma composição extrudada como uma camada de cabo interno, a uma velocidade de linha de 2,2 m/min.

20 De acordo com outra concretização preferida, a composição polimérica reticulada semicondutora satisfaz a seguinte relação:

$$VR \cdot CB \cdot HS \cdot S / 1.000.000 \leq 80$$

25

em que:

VR, CB e HS têm os mesmos significados indicados acima e S é o volume de queima em %, medido a 134,5°C. De novo, VR E

HS são determinados para uma composição extrudada como uma camada interna de cabo, a uma velocidade de linha de 2,2 m/min.

- 5 Particularmente, $VR \cdot CB \cdot HS \cdot S / 1.000.000 \leq 50$, especialmente, ≤ 30 .

- 10 De preferência, a composição polimérica reticulada semicondutora tem uma resistividade volumétrica, medida a 90°C, inferior a 500.000 ohm . cm, particularmente, inferior a 100.000 ohm . cm, especialmente, inferior a 50.000 ohm . cm.

- 15 Na presente invenção, o uso de uma poliolefina insaturada, tendo pelo menos 0,1% grupos vinila / 1.000 átomos de carbono, não apenas aumenta a eficiência de reticulação e a taxa de produção, mas também permite reduzir o teor de negro de fumo, sem afetar adversamente a resistividade volumétrica. Além do mais, a queima pode ser
20 eliminada efetivamente. Desse modo, mesmo quando a proporção de negro de fumo é reduzida, há ainda um bom equilíbrio entre a resistividade volumétrica e o comportamento de queima. O equilíbrio aperfeiçoado permite obter uma composição polimérica reticulada semicondutora
25 satisfazendo as relações mencionadas acima.

A invenção vai ser elucidada adicionalmente a seguir, fazendo-se referência aos exemplos apresentados a seguir.

EXEMPLOS

MÉTODOS DE TESTE / MÉTODOS DE MEDIDA

5 a) Determinação do teor de duplas-ligações

O procedimento para a determinação do número de grupos vinila / 1.000 átomos de carbono é baseado no método da norma ASTM D-3124-72. Nesse método, uma descrição detalhada para a determinação de grupos vinilideno / 1.000 átomos de carbono é apresentada, com base em 2,3-dimetil-1,3-butadieno. Esse procedimento de preparação de amostra foi aplicado para a determinação de grupos vinilideno / 1.000 átomos de carbono na presente invenção. No entanto, para a determinação do coeficiente de extinção para grupos vinila, 1-deceno foi usado, e o procedimento como aquele descrito na norma ASTM D-3124, seção 9, foi seguido.

O grau de insaturação foi analisado por meio de espectrometria de infravermelho e apresentado como o número de duplas-ligações.

O polímero puro é comprimido a 150°C em um filme fino e resfriado à temperatura ambiente. A espessura do filme é cerca de 0,8 - 1,2 mm. A absorbância na região do infravermelho do filme é medida por um espectrofotômetro FT-IR Spectro da Perkin-Elmer.

A absorbância na região do infravermelho do pico característico de vinila é determinado da sua altura de pico em relação a uma linha de base.

5 O pico é definido pela absorbância máxima na faixa de números de onda de $904 - 920 \text{ cm}^{-1}$. A linha de base é definida por uma conexão linear entre dois pontos. Esses dois pontos são ajustados na absorbância mais baixa na faixa de números de onda de $910 - 990 \text{ cm}^{-1}$ e de $810 - 880$
10 cm^{-1} , respectivamente.

A concentração de grupos vinila é expressa como o número de grupos vinila por 1.000 átomos de carbono em uma cadeia polimérica. Esse valor é calculado da absorbância na
15 região do infravermelho, como determinado acima.

A absorbância A (altura de pico de 910 cm^{-1}) é relacionada ao número de grupos vinila de acordo com vinila / 1.000 átomos de carbono = $(14 \times A) / (13,3 \times L \times D)$, L é
20 a espessura (em mm) do filme polimérico medido e D é a densidade (g/cm^3) do mesmo filme.

b) Taxa de escoamento em fusão

25 A taxa de escoamento em fusão é equivalente ao termo "índice de fusão" e é determinada de acordo com a norma ISO 1133 e é indicada em g/10 min. A taxa de escoamento em fusão é determinada a diferentes cargas, tal como 2,16 kg (MFR_2), usada para caracterizar o polímero de base ou 21,6

kg ((MFR₂₁) para a composição semicondutora. A taxa de escoamento em fusão é determinada a uma temperatura de 190°C.

- 5 c) Pressão do banho líquido / pressão da camada interna semicondutora durante extrusão do cabo

Os cabos com três camadas foram produzidos usando a composição semicondutora como as camadas interna e externa.

- 10 A camada intermediária isolante é formada de polietileno de baixa densidade, LPDE, (MFR₂ = 2 g/10 min), contendo 2% em peso de peróxido de dicumila e 0,2% em peso de 4,4'-tiobis(2-t-butil-5-metilfenol).

- 15 A construção dos cabos é 50 mm² de condutor de Al em forma de cordão e 5,5 mm de espessura de isolamento. As camadas semicondutoras interna e externa têm uma espessura de 0,9 mm e 0,8 mm, respectivamente. A linha do cabo é um sistema de catenária Nokia Mailefer 1+2, desse modo, uma
- 20 cabeça de extrusão para a camada condutora interna e outra para as camadas de isolamento + semicondutora externa. As camadas semicondutoras foram extrudadas por uma extrusora de um diâmetro de 45 mm e de uma razão comprimento : diâmetro (L/D) de 24. A camada de isolamento foi extrudada
- 25 por uma extrusora de um diâmetro de 60 mm e de uma razão L/D de 24. Os cabos são reticulados no tubo de vulcanização, usando nitrogênio, e depois resfriados em água. Os cabos foram produzidos a diferentes velocidades de linha, isto é, 1,6, 2,2 e 2,4 m/min.

O termo pressão do banho líquido se refere à pressão da composição semicondutora em fusão, medida na ponta da rosca da extrusora, durante a produção dos cabos.

5

d) Resistividade volumétrica

A resistividade volumétrica do material semicondutor é medida nos cabos de polietileno reticulados de acordo com a norma ISO 3915 (1981).

Corpos de prova de cabos, tendo um comprimento de 13,5 cm, são condicionados a 101,3 kPa (1 atm) e $60 \pm 2^\circ\text{C}$ por $5 \pm 0,5$ horas, antes da medida. A resistência da camada semicondutora externa é medida usando um sistema de quatro terminais, usando fios metálicos comprimidos contra a camada semicondutora. Para medir a resistência da camada semicondutora interna, é necessário cortar o cabo em duas metades, removendo o condutor metálico. A resistência entre a pasta de prata condutora, aplicada nas extremidades dos corpos de prova, é então usada para determinar a resistividade volumétrica da camada semicondutora interna. As medidas foram conduzidas à temperatura ambiente e a 90°C .

25

O mesmo procedimento é usado para determinar a resistividade volumétrica de composições que ainda não tenham sido reticuladas.

e) Queima

Uma extrusora de laboratório é usada com uma matriz especialmente projetada, para avaliação de queima na matriz. Uma matriz, com um canal relativamente longo (cerca de 25 mm em diâmetro e cerca de 80 mm de comprimento) e um alto tempo de residência, é usada para promover a queima.

O teste pode ser conduzido a uma gama de temperaturas selecionadas e usa uma descarga constante de cerca de 1 kg/h. O material é operado continuamente por pelo menos 5 horas. Após o teste, a amostra quente na matriz é tirada. O grau de queima é medido na amostra por exame de seções transversais de 0,2 - 0,3 mm, tiradas de 6 posições diferentes. O volume de queima nas 6 seções transversais é medido por uso de um microscópio. O valor médio das 6 seções transversais é registrado. Outras informações sobre a medida de volume de queima podem ser encontradas na patente europeia EP 1 188 788 A1, sob o título "Queima (BTM 22527)".

f) Cura a quente

O corpo de prova foi cortado das camadas semicondutoras internas dos cabos descritos acima. A cura a quente foi medida de acordo com a norma IEC 811-2-1. Os valores de cura a quente são relacionados com o grau de reticulação, isto é, quanto mais alto um valor de cura a quente, mais baixo o grau de reticulação.

g) Taxa de cisalhamento / tensão de cisalhamento / viscosidade no cisalhamento

A taxa de cisalhamento, a tensão de cisalhamento e a viscosidade no cisalhamento foram determinadas em um reômetro capilar Rosand, tendo um diâmetro de pistão de 15 mm, um comprimento da matriz de 20 mm, um diâmetro da matriz de 1 mm e um ângulo de entrada da matriz de 180°. O tempo de preaquecimento foi de 10 minutos e a temperatura de medida foi de 130°C.

EXEMPLOS 1 A 10

6 composições poliméricas semicondutoras A - F, de acordo com a presente invenção, foram preparadas. Além do mais, 4 composições comparativas, Ref 1 a Ref. 4, foram preparadas. Todas as composições são baseadas em copolímero de etileno e acrilato de butila, com teores similares de acrilato de butila e MFRs similares (Tabela 1). No entanto, para as composições A - F, um maior teor de duplas-ligações foi introduzido no polietileno, fazendo-se a polimerização de etileno com 1,7-octadieno, como um comonômero poliinsaturado. Cada reação de polimerização foi conduzida em um reator tubular a alta pressão, a uma pressão de 2.000 - 2.500 bar e a uma temperatura de 200 - 300°C.

Na Tabela 1, a relação entre o grau de insaturação, indicado pelo número de grupos vinila por 1.000 átomos de carbono, e o teor de 1,7-octadieno é mostrado. Nessas

operações, octadieno foi adicionado ao reator e, após atingir uma concentração de octadieno estável, amostras foram tiradas e analisadas. Os resultados são comparados a um copolímero de etileno - acrilato de butila, produzido sob as mesmas condições, mas sem adição de 1,7-octadieno.

Tabela 1: Relação entre um comonômero de dieno e grupos vinila

1,7-Octadieno adicionado [% em peso]	Grupos vinila por 1.000 átomos de carbono	MFR _{2,16/190°C} [g/10 min]	Acrilato de butila analisado [%]
0	0,10	~ 8	~ 17
0	0,10	~ 8	~ 17
0,3	0,16	7,8	16,3
0,6	0,23	8,5	18
0,9	0,38	7,4	18,4
1,2	0,46	7,2	16,8

10

Os resultados da Tabela 1 indicam claramente que o número de grupos vinila aumenta com o aumento das proporções de comonômero de octadieno.

15

Para todas as composições poliméricas A - F e Ref. 1 a Ref. 4, um peróxido [di(t-butilperoxiisopropil)benzeno] foi adicionado como um agente de reticulação. Além do mais, para obter um material semiconductor, negro de fumo foi adicionado. As composições semicondutoras resultantes são

depois extrudadas em um cabo, ou como uma camada semicondutora interna, aplicada diretamente no condutor do cabo, ou como uma camada semicondutora externa, aplicada em uma camada isolante. Subseqüentemente, o cabo é orientado
5 por um tubo de vulcanização, no qual o cabo é aquecido para ativar o peróxido e reticular o polímero. Os cabos são operados a diferentes velocidades de linha (isto é, de 1,6 a 2,4 m/min), o que significa que o tempo de residência no tubo de vulcanização é mais curto com o aumento da
10 velocidade de linha.

Um resumo das composições poliméricas semicondutoras A - F e Ref. 1 a ref. 4 é apresentado na Tabela 2. Também são proporcionados valores para a pressão do banho líquido
15 dentro da extrusora, resistividade volumétrica das camadas semicondutoras interna e externa em função da velocidade de linha, cura a quente, que é uma indicação para o grau de reticulação, e formação de queima.

20

25

Tabela 2: Resumo das composições semicondutoras

[illegible]

Velocidade de linha 1,6 m/min	160	182	185	132	125	130	150		
Velocidade de linha 2,2 m/min	172	195	195	150	135	150	165		
RESISTIVIDADE VOLUMÉTRICA (ohm x cm) semicondutor interno									
velocidade de linha / temperatura									
1,6 / 25°C	61			108	273		111		125
1,6 / 25°C	2.300			1.660	4.345	1.780	2.350		2.752
2,2 / 25°C	136	164	172	248	1.620	326	368		252
2,2 / 90°C	15.150	7.910	4.025	14.950	125.500	13.050	32.950		27.770
2,4 / 25°C	231			546	1.195	607			

2,4 / 90°C	39.300			84.950	225.500	75.450				
semicondutor externo velocidade de linha / temperatura										
1,6 / 25°C	24			86	106	47	41			33
1,6 / 25°C	956			982	2.235	974	1.115	3.863	1.547	916
2,2 / 25°C	36			82	124	59	56			44
2,2 / 90°C	930			1.295	2.655	1.023	1.390			1.467
CURA A QUENTE (%) semicondutor interno										
velocidade de linha 1,6 m/min	16,87	9,3	5,15	6,47	11,53	8,88	10,85			8,6
velocidade de linha 2,2 m/min	44,97	23,4	14,4	41,27	60,05	31,43	65,25			36

velocidade de linha 2,4 m/min	118,27				106,33	117,34	63,7				70
Volume de queima, % temperatura / queima acumulada											
Temperatura [°C]											
131,5								17,7			
132,9								26,7			
133,21								26,7			
133,29								26,3			
134,5		32,7						34,9			
134,6			48,8								
134,8		30,6									
134,9			47								

[illegible]

Os resultados da Tabela 2 indicam claramente que nas composições de acordo com a invenção uma condutividade elétrica suficiente pode ser obtida, com uma proporção reduzida de negro de fumo. Além do mais, um bom equilíbrio
5 entre as propriedades elétricas aperfeiçoadas, alta eficiência de reticulação e redução de queima resulta da composição de acordo com a invenção.

Comparando-se as composições A e B com a Ref. 1, fica
10 claramente indicado que o maior número de grupos vinila permite baixar a proporção de peróxido e reduzir a formação de queima. Embora a proporção de peróxido nas composições A e B seja significativamente mais baixa do que na Ref. 1, o grau de reticulação, na velocidade de linha de 2,2 m/min
15 (isto é, uma taxa de produção mais alta), está ainda aumentando, como indicado pelos valores de cura a quente. Quando mais alto um valor de cura a quente, mais baixo o grau de reticulação.

20 Além do mais, embora a proporção e o tipo de negro de fumo sejam iguais em todas as amostras, a resistividade volumétrica nas composições A e B é significativamente aperfeiçoada.

25 Como explicado acima, a formação de queima provoca vários problemas, como adesão do gel polimérico à superfície do equipamento. No entanto, a presente invenção propicia a obtenção de uma condutividade elétrica suficientemente alta com uma proporção de peróxido

reduzida, reduzindo, desse modo, também a queima. Desse modo, se a taxa de produção for limitada pela formação de queima e intensidade de limpeza, a invenção propicia operações com cabos mais longas até ocorrência de queima.

5

Comparando-se a composição C com a Ref. 1, essas composições apenas diferem na proporção de duplas-ligações, indicada pelo número de grupos vinila, enquanto que as proporções de negro de fumo e peróxido, respectivamente, se mantêm inalteradas.

10

A Tabela 2 indica claramente uma diminuição da resistividade volumétrica, em particular na velocidade de linha mais alta, e um aumento do grau de reticulação, enquanto há apenas um ligeiro aumento de queima. Há ainda um bom equilíbrio entre condutividade, eficiência de reticulação e queima.

15

Desse modo, se a velocidade de reticulação for o fator limitante para a taxa de produção de cabos, a invenção propicia uma maior taxa de produção por uso da mesma proporção de peróxido ou mesmo com menos peróxido. Simultaneamente, a condutividade elétrica é ainda aperfeiçoada, embora a proporção de negro de fumo se mantenha inalterada.

20

25

Na composição D, a proporção de negro de fumo é reduzida, se comparada com a Ref. 1. As propriedades reológicas da composição D e da Ref. 1 estão resumidas na

Tabela 3. Como já discutido acima, os polímeros tendo uma alta proporção de cargas apresentam rapidamente uma maior viscosidade, com diminuição da taxa de cisalhamento e da tensão de cisalhamento. Os materiais parecem ficar mais "na
 5 forma de sólidos", pois as partículas de carga são deixadas criar uma forte rede dentro do banho líquido polimérico. Essa tendência geral é refletida na Tabela 3. No entanto, para a Ref. 1, o efeito é muito mais pronunciado. Em particular, em baixas taxa e tensão de cisalhamento, o
 10 composto D tem uma viscosidade mais baixa, facilitando, desse modo, o escoamento em regiões críticas do equipamento de processamento e evitando estagnação ou bloqueio.

Tabela 3: Relação entre taxa de cisalhamento e viscosidade.

15

Taxa de cisalhamento (/s)	Ref. 1		Composto D	
	Tensão de cisalhamento (kPa)	Viscosidade no cisalhamento (Pa.s)	Tensão de cisalhamento (kPa)	Viscosidade no cisalhamento (Pa.s)
20	203,51	10.175	175,35	8.768
50	282,67	5.653	245,31	4.906
100	361,49	3.615	316,99	3.170
198	457,26	2.313	405,68	2.051
400	574,18	1.435	511,21	1.280
600	647,56	1.079	580,70	968
801	703,13	878	629,33	787

Os resultados da Tabela 3 indicam claramente que a invenção propicia uma incorporação mais rápida e mais fácil de negro de fumo, durante mistura, e facilita a extrusão com menos risco de zonas de estagnação e uma pressão do
5 banho líquido mais baixa.

Além do mais, embora o teor de negro de fumo da composição D tenha sido reduzido para aperfeiçoar as propriedades reológicas, a resistividade volumétrica não é
10 afetada adversamente. Ao contrário, a uma maior velocidade de linha (isto é, maior taxa de produção), a resistividade volumétrica da composição D é ainda aperfeiçoada.

Os resultados para a composição F indicam que a
15 proporção de negro de fumo pode ser ainda mais reduzida, mas ainda permite que se tenha um bom equilíbrio entre as propriedades reológicas, condutividade elétrica, eficiência de reticulação e comportamento de queima. Além do mais, considerando a proporção de grupos vinila da composição F,
20 os resultados da Tabela 2 demonstram que um aumento de grupos vinila, além do limite inferior da presente invenção, é necessário para obter propriedades aperfeiçoadas.

25 EXEMPLOS 11 E 12

Esses exemplos mostram que o composto semiconductor dessa invenção pode ser reticulado suficientemente, sem adição direta de peróxido no composto, mas por uma migração

de peróxido da camada isolante para a camada semicondutora. Isso é de particular interesse, porque isso significa que nenhum peróxido precisa estar presente, durante extrusão da camada semicondutora de um cabo.

5

As amostras usadas são placas do tipo sanduíche (diâmetro de cerca de 8 cm), com uma camada isolante (cerca de 4 mm de espessura) e uma camada semicondutora (cerca de 1,3 mm de espessura). A camada isolante é formada de LDPE (MFR₂ = 2 g/10 min), contendo 2% em peso de peróxido de dicumila e 0,2% em peso de 4,4'-tiobis(2-t-butil-5-metilfenol, e a camada semicondutora é feita do material semicondutor a ser testado.

10

As placas-sanduíche são produzidas por meio de uma prensa de laboratório aquecível. Primeiramente, as folhas da camada isolante e da camada semicondutora são comprimidas individualmente a 120°C por 10 minutos. Em segundo lugar, a folha da camada isolante e a folha da camada semicondutora são unidas e comprimidas conjuntamente a 120°C por cerca de 20 minutos. Em terceiro lugar, a temperatura é aumentada a 180°C, acima da temperatura de ativação do peróxido. As placas-sanduíche se mantêm comprimidas conjuntamente a 180°C, por cerca de 30 minutos, de modo que a reação de reticulação é completada.

20

25

O corpo de prova foi cortado da camada semicondutora. A cura a quente foi medida de acordo com a norma IEC 811-2-1, usando uma carga de 10 N/cm².

Os materiais semicondutores a serem testados foram a composição A, mas sem adição de peróxido, e a composição REF1, mas sem adição de peróxido.

5

O valor de cura a quente médio dos três testes do corpo de prova do Exemplo A, sem peróxido, é de 132%. No entanto, quando do teste da composição REF, sem peróxido, nenhum dos três testes permitiu que um percentual de cura a quente fosse determinado, porque o corpo de prova quebrou, devido à reticulação insuficiente. Isso mostra que o material semicondutor da invenção tem propriedades de reticulação aperfeiçoadas, que propiciam uma reticulação suficiente pela adição de peróxido por migração da camada isolante.

EXEMPLOS 13 A 15

Teste de ebulição em pastilha

20

O teste de ebulição em pastilha é indicativo se o grau de reticulação da camada semicondutora é suficiente.

O teste de ebulição em pastilha foi conduzido de acordo com a norma AEIC CS5-94, 10ª edição, seção G.2, em seções transversais dos cabos descritos acima. Apenas os cabos produzidos na maior velocidade de linha (2,4 m/min) foram investigados, uma vez que esses são os mais críticos

25

para o teste de ebulição em pastilha, isto é, são menos reticulados.

Como descrito na referência acima, as pastilhas foram
 5 fervidas em decaidronaftaleno por 5 horas. As pastilhas
 foram removidas do solvente e examinadas. Os resultados de
 passar / falhar foram apresentados, como descrito na seção
 D.5.1 da referência mencionada acima. Conseqüentemente, se
 a camada semicondutora interna dissolver-se ou formar
 10 fissuras, de modo que não mantenha um anel contínuo, o
 resultado do teste é "falha".

As composições A, D e REF1 foram submetidas ao teste
 de ebulição em pastilha. No entanto, apenas as composições
 15 A e D, de acordo com a presente invenção, passaram no
 teste, como indicado na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados do teste de ebulição em pastilha.

Composição	A	D	REF1
Classificação	passou	passou	falhou

20

Conclusão desse teste:

Embora os Exemplos A, D e REF1 pareçam ter um grau de
 reticulação similar, medido pelo teste de cura a quente, o
 25 material semicondutor da presente invenção é claramente
 superior no teste de ebulição em pastilha, que é também uma
 medida do grau de agente de reticulação. Isso sugere

surpreendentemente que não apenas a eficiência de reticulação é melhorada pelo maior número de grupos vinila, mas que, além do mais, a morfologia do polímero reticulado é alterada em um modo benéfico. Isso pode levar à

5 condutividade aperfeiçoada dos Exemplos A e D, embora apresentem a mesma cura a quente e a mesma ou menor proporção de negro de fumo, comparados com REF1.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica reticulável semicondutora, caracterizada pelo fato de que compreende:

5

(a) uma poliolefina insaturada tendo pelo menos 0,15 grupos vinila / 1.000 átomos de carbono; e

(b) negro de fumo.

10

2. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a poliolefina insaturada tem pelo menos 0,30 grupos vinila / 1.000 átomos de carbono.

15 3. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que tem uma resistividade volumétrica inferior a 500.000 ohm * cm, medida a 90°C.

20 4. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a poliolefina insaturada é preparada por polimerização de um monômero de olefina e pelo menos um comonômero poliinsaturado.

25 5. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que pelo menos um comonômero poliinsaturado é um dieno.

6. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o dieno é selecionado de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, ou suas misturas.

5

7. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 6, caracterizada pelo fato de que o monômero de olefina é etileno.

10 8. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o polietileno insaturado é produzido por polimerização radicalar em alta pressão.

15 9. Composição polimérica reticulável semicondutora de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que contém de 10 a 45% em peso de negro de fumo, com base no peso da composição polimérica reticulável semicondutora.

20 10. Composição polimérica reticulável semicondutora de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que compreende ainda pelo menos um agente de reticulação.

25 11. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o agente de reticulação é um peróxido, que está presente em uma proporção inferior a 1,0% em peso, com base no peso da composição polimérica reticulável semicondutora.

12. Composição polimérica reticulada semicondutora, caracterizada pelo fato de que é obtenível por tratamento da composição polimérica reticulável semicondutora como
5 definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, sob condições de reticulação.

13. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que tem uma resistividade
10 volumétrica inferior a 500.000 ohm * cm, medida a 90°C.

14. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizada pelo fato de que tem um valor de cura a quente, medido de acordo com a norma IEC 811-2-1,
15 inferior a 300%.

15. Processo para preparação de um artigo multicamada, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

20 (a) proporcionar a composição polimérica reticulável semicondutora como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9; e

(b) aplicar a composição polimérica reticulável
25 semicondutora em um substrato por extrusão.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que um agente de reticulação é

adicionado à composição polimérica reticulável semicondutora.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16,
5 caracterizado pelo fato de que o agente de reticulação é adicionado durante e/ou após a aplicação da composição polimérica reticulável semicondutora no substrato, e a adição é feita por migração de um reservatório externo contendo o agente de reticulação.

10

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o reservatório externo é outra camada, também aplicada no substrato e contendo o agente de reticulação.

15

19. Processo de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que a extrusão da composição polimérica reticulável semicondutora é feita sem a presença de um agente de reticulação.

20

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 19, caracterizado pelo fato de que a composição polimérica reticulável semicondutora é tratada sob condições de reticulação.

25

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a composição polimérica reticulada semicondutora tem um valor de cura a quente, medido de acordo com a norma IEC 811-2-1, inferior a 300%.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 21, caracterizado pelo fato de que o artigo multicamada é um cabo de força.

5

23. Artigo multicamada reticulável, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma camada dele compreende a composição polimérica reticulável semicondutora como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

10

24. Artigo multicamada reticulado, caracterizado pelo fato de que é obtenível do artigo multicamada reticulável como definido na reivindicação 23, por tratamento sob condições de reticulação.

15

25. Artigo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que é um cabo de força.

20

26. Artigo de acordo com a reivindicação 24 ou 25, caracterizado pelo fato de que a composição polimérica reticulada semicondutora, dentro de pelo menos uma camada, satisfaz a seguinte relação:

$$VR \cdot CB \cdot HS / 1.000.000 \leq 2.500$$

25

em que:

VR: resistividade volumétrica em ohm.cm, medida a 90°C;

CB: % de negro de fumo, com base no peso total da composição polimérica reticulada semicondutora dentro da camada; e

- 5 HS: valor de cura a quente em %, medido de acordo com a norma IEC 811-2-1.

27. Artigo de acordo com a reivindicação 25 ou 26, caracterizado pelo fato de que o cabo de força tem uma
10 camada semicondutora interna, que é obtida da composição polimérica reticulável semicondutora como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, por tratamento sob condições de reticulação.

RESUMO

COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA RETICULÁVEL SEMICONDUTORA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM ARTIGO MULTICAMADA, E ARTIGOS MULTICAMADA RETICULÁVEL E RETICULADO

5

A presente invenção se refere a uma composição polimérica reticulável, que é útil para a preparação de camadas semicondutoras de cabos elétricos, a composição polimérica compreendendo:

10

- (a) uma poliolefina insaturada tendo pelo menos 0,15 grupos vinila / 1.000 átomos de carbono; e
- (b) negro de fumo.