



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

(11) PI 0722294-7 B1

(22) Data do Depósito: 14/12/2007

(45) Data de Concessão: 22/05/2018



(54) Título: ARTIGO ELÉTRICO, E, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA SEMICONDUTORA

(51) Int.Cl.: H01B 1/24; H01B 5/16

(73) Titular(es): PRYSMIAN S.P.A.

(72) Inventor(es): FRANCO GALLETTI

“ARTIGO ELÉTRICO, E, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA SEMICONDUTORA”

Fundamentos da invenção

[1] A presente invenção diz respeito a um artigo elétrico, particularmente a um cabo elétrico ou um acessório deste, tal como uma junta de cabo ou uma terminação de cabo, que compreende pelo menos um elemento feito de um material polimérico semicondutor e a uma composição polimérica semicondutora.

[2] Os Cabos elétricos, particularmente cabos elétricos para voltagem alta ou média, usualmente compreende pelo menos um condutor elétrico, pelo menos uma camada isolante e pelo menos uma camada semicondutora. Particularmente, uma primeira camada semicondutora é usualmente colocada entre o condutor elétrico e a camada isolante, enquanto uma segunda camada semicondutora é aplicada em contato com a superfície externa da camada isolante. Em algumas aplicações, o cabo ainda é aplicado com pelo menos um escudo metálico colocado em uma posição radialmente externa com respeito à segunda camada semicondutora. As camadas semicondutoras operam para fornecer campo elétrico uniforme em torno do isolamento do cabo pela redução do gradiente potencial sobre a superfície dos condutores filamentados e dentro da blindagem metálica e para evitar a descarga corona nas superfícies dos condutores filamentados e do isolamento. Além disso, as camadas semicondutoras devem proteger o cabo contra o dano causado pelo aquecimento dos condutores devido à corrente em curto circuito.

[3] Os elementos feitos de materiais poliméricos semicondutores também são usados em acessórios de cabos elétricos, particularmente em juntas de cabo e terminações de cabo, quando é essencial, a fim de evitar o colapso elétrico, para fornecer os acessórios com elementos colocados em correspondência com as zonas onde as camadas isolantes e/ou semicondutoras são interrompidas a fim de evitar as concentrações excessivas de linhas de

fluxo do campo elétrico.

[4] Os elementos e, particularmente camadas, feitas de materiais poliméricos semicondutores são usualmente produzidos pela extrusão de composições poliméricas contendo pelo menos um negro de fumo como enchedor eletricamente condutor. A condutividade de negro de fumos é, em geral, correlacionado à sua estrutura morfológica, que pode ser caracterizada por parâmetros experimentais diferentes, particularmente pela área de superfície específica, medida de acordo com o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e porosidade, medido por meio de absorção de óleo em ftlato de dibutila (DBP). Usualmente, os negros de fumo tendo valores altos de área de superfície BET e valores de absorção de DBP altos têm valores de condutividade alta e são ditos serem "altamente estruturados". Ver, por exemplo, US 5.733.480, US 5.476.612 e US 6.441.984.

[5] É amplamente sentida a necessidade de aumentar a condutividade de materiais poliméricos a fim de produzir elementos semicondutores para artigos elétricos como descrito acima tendo eficácia aumentada e/ou espessura reduzida.

[6] Por exemplo, a Patente U. S. N° 4.585.578 diz respeito a um material complexo plástico eletricamente condutor contendo, como constituintes essenciais de 30 a 80 por cento em peso de material complexo plástico de base (componente A), de 5 a 40 por cento em peso de negro de fumo eletricamente condutor (componente B) e de 5 a 65 por cento em peso de grafita como enchedor inorgânico (componente C), relacionado com os teores totais dos componentes essenciais. O material de complexo plástico pode incluir produtos poliméricos diferentes, tais como, *inter alia*, resinas termofixas, resinas termoplásticas, tais como poliolefinas, poliestireno, borrachas de silício, tais como SBR, borracha de butadieno, poliisopreno, borracha EP, NBR ou borrachas de poliuretano. Preferivelmente, o negro de fumo eletricamente condutor tem um tamanho de partícula na faixa de 30 a 46

nm, uma área de superfície na faixa de 245 a 1000 m²/g, adsorção de óleo DBP na faixa de 160 a 340 ml/100 g. Como o componente C, a grafita pode ser usada como é ou esta pode ser aditivada para ainda melhorar a condutividade elétrica do material complexo plástico condutor. As composições acima são ditas terem condutividade elétrica e resistência mecânica altas e também uma resistividade de volume que não é afetado pela variação de temperatura.

[7] A Patente U. S. N° 5.476.612 diz respeito a um método para a preparação de composições poliméricas tornadas antiestáticas ou eletricamente condutoras pela incorporação, em um polímero de matriz não condutora, uma combinação de: (A) um primeiro material condutor finamente dividido, isto é negro de fumo condutor com uma superfície de BET maior do que 80 m²/g ou um polímero orgânico intrinsecamente condutor na forma complexada e (B) um segundo material condutor finamente dividido, isto é grafita ou um polímero intrinsecamente condutor na forma complexada, que é diferente do material usado como o material A, ou um pó metálico e/ou (C) um material não condutor finamente dividido tendo um tamanho médio de partícula abaixo de 50 µm. em um dado teor de aditivo na matriz polimérica, a condutividade do composto é significativamente aumentada se um material condutor finamente dividido A (tamanho de partícula médio preferido de 1 µm) é combinado com um outro material condutor B que consiste preferivelmente de partículas maiores de > 0,5 µm, por exemplo, cerca de 10 µm (1 a 50 µm) e/ou um material não condutor C tendo um tamanho de partícula médio < 10. As grafitas são adequadas como o material B. Particularmente preferido é a grafita intercalada, por exemplo, grafita carregada com cloreto de cobre (III) ou com cloreto de níquel (III). Ainda, grafita de eletrodo ou grafita natural podem ser usados. O metal também é útil como o material B. Como o material C essencialmente todos os pigmentos, enchedores e outros materiais particulados não condutores que não são

fundíveis sob as condições de processamento ou materiais que são insolúveis na matriz polimérica e que têm um tamanho de partícula médio de cerca de 50 microns ou menos podem ser utilizáveis.

[8] A Patente U.S. N° 5.733.480 diz respeito a composições de poliolefina semicondutoras compreendidas de: (a) 85 a 94 por cento em peso de polietileno tendo uma densidade de 0,910 a 0,935 g/cm³ e índice de fusão de 2 a 15 g/10 minuto e (b) 6 a 15 por cento em peso de uma mistura de negro de fumo que consiste essencialmente de: (i) 10 a 90 por cento de negro de fumo altamente condutor tendo um tamanho de partícula de 10 a 50 nm, a área de superfície BET maior do que 500 m²/g, o número de adsorção DBP de 200 a 600 ml/100 g e teores de voláteis de 2 % ou menos e (ii) 90 a 10 por cento de negro de fumo condutor tendo um tamanho de partícula de 10 a 50 nm, área de superfície BET de 125 a 500 m²/g, número e adsorção de DBP de 80 a 250 ml/100 g e teor de voláteis de 2 % ou menos. As composições acima são ditas serem facilmente processáveis a fim de serem extrusados nas películas e revestimentos tendo condutividade alta, boa opacidade e boa qualidade de superfície. Além disso, em vista da capacidade de usar níveis de negro de fumo de 15 por cento e abaixo, as películas e os revestimentos resultantes também apresenta, flexibilidade e propriedades mecânicas boas. O equilíbrio acima das propriedades e a processabilidade são atingidos através do uso de uma combinação de dois negros condutivos de estrutura diferente.

[9] A Patente U.S. N° 6.441.084 diz respeito a composições semicondutoras LLDPE (polietileno de densidade baixa linear) tendo processabilidade e extrusabilidade melhoradas para aplicações em fios e cabos. As composições de extrusão semicondutoras compreende: (a) de 75 a 95 por cento em peso, com base no peso total da composição, de uma resina de base que compreende polietileno de densidade baixa linear tendo uma densidade de 0,890 a 0,925 g/cm³ e índice de fusão de 0,3 a 15 g/10 minutos e (b) de 5 a 25 por cento em peso, com base no peso total da composição, de

uma mistura de negro de fumo contendo uma porção principal de negro de fumo condutor de estrutura superior e uma proporção menor de um negro de fumo condutor de estrutura inferior. Preferivelmente, a estrutura negra superior tem uma área de superfície BET maior do que $500 \text{ m}^2/\text{g}$ e número de absorção de ftalato de dibutila de 200 a 600 ml/g e a estrutura negra inferior tem uma área de superfície BET de 125 a $500 \text{ m}^2/\text{g}$ e número de absorção de ftalato de dibutila de 80 a 250 ml/g .

[10] O Pedido de Patente U.S. N° 2007/0007495 diz respeito a uma composição que compreende polieteréster contendo negro de fumo, que compreende cerca de 3,5 % em peso de negros de fumo tendo um DBP (adsorção de óleo de ftalato de dibutila) $>$ cerca de $420 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. a composição pode compreender cerca de 15 % em peso de negros de fumo tendo um DBP entre cerca de $220 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ e cerca de $420 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. a composição também pode compreender cerca de 15 % em peso de negros de fumo tendo um DBP entre cerca de $150 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ e cerca de $210 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. O nível reduzido de negros de fumo nas composições de polieteréster é dito atingir as propriedades elétricas desejadas sem deterioração indevida da outra viscosidade de fusão avaliada, processamento e propriedades de artigos formados.

[11] A composição ou polieteréster podem ser enchidos com cerca de 1 a cerca de 40 % em peso de vários enchedores inorgânicos, orgânicos e de argila, que incluem, *inter alia*, fibras de grafita. Tal enchedor pode melhorar a dureza da composição, aumentar o módulo de Young, melhorar as propriedades de conservação de forma, melhorar a rigidez da película, revestir, laminar, ou moldar artigo, diminuir o custo e reduzir a tendência da película, revestir ou laminar para bloquear ou auto-aderir durante o processamento ou uso. O polieteréster contendo negro de fumo pode ser revestido ou laminado em um substrato. Os substratos revestidos podem ter uma variedade de usos incluindo, *inter alia*, camisa de cabo semicondutor.

[12] O Pedido de Patente EP N° 1 052 654 A1 diz respeito a um cabo de energia elétrica tendo um escudo semicondutor. O cabo compreende um ou mais condutores elétricos, cada condutor elétrico sendo circundado por uma camada que compreende: (a) polietileno; polipropileno ou misturas dos mesmos; (b) nanotubos de carbono; (c) opcionalmente, um outro negro de fumo condutor que não nanotubos de carbono e, (d) opcionalmente, um copolímero de acrilonitrila e butadieno, em que a acrilonitrila está presente em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 60 por cento em peso com base no peso do copolímero ou uma borracha de silicona. Os nanotubos de carbono são feitos de carbono e são partículas de fibrila de tamanho de sub-mícron de resistência alta tendo uma estrutura e configuração morfológica grafítica. Um nanotubo de carbono típico pode ser descrito como uma formação de tubo de até oito camadas de chapas de grafita enroladas tendo um núcleo oco de 0,0005 microns de diâmetro e um diâmetro externo de 0,01 micron (100 Angstroms). Sua área de superfície BET é de cerca de 250 m²/g e a adsorção DBP é de 450 cm³/100 g. quando os nanotubos de carbono são essencialmente o único carbono na composição de camada semicondutora, estes podem ser usados em quantidades de cerca 1 a cerca de 35 partes em peso por 100 partes em peso de componente (a). Quando estes são usados juntos com um outro negro de fumo condutor, a razão em peso de nanotubos de carbono para negro de fumo condutor pode ser de cerca de 0,1:1 a cerca de 10:1 e o total de nanotubos de carbono e outro negro de fumo condutor pode estar na faixa de cerca de 5 a cerca de 80 partes em peso por 100 partes em peso de componente (a). O componente (c) é opcional e pode ser um negro de fumo condutor convencional comumente usado em blindagens semicondutoras (os graus descritos por ASTM N550, N472, N351, N110, negros de Ketjen e negros de acetileno). Quando o carbono é essencialmente nanotubos de carbono, a desigualdade de interface entre o isolamento e a blindagem semicondutora é dita ser eliminada e a limpeza do escudo

semicondutor é dito ser aumentado.

Sumário da invenção

[13] O requerente encarou o problema de fornecer artigos elétricos, particularmente cabos elétricos ou acessórios destes, incluindo pelo menos um elemento feito de um material polimérico semicondutor tendo condutividade aumentada enquanto mantêm-se propriedades mecânicas satisfatórias usando-se pelo menos um polímero elastomérico enchido com pelo menos um negro de fumo altamente estruturado.

[14] Sob este aspecto, o requerente observou que as soluções sugeridas na técnica para aumentar a processabilidade de composições semicondutoras termoplásticas com base em poliolefinas, tais como LLDPE, usando-se misturas de negros de fumo tendo estruturas diferentes e, desta maneira, condutividades diferentes (ver, por exemplo, as Patentes U.S. N° 5.733.480 e 6.441.084 debatidas acima) dão resultados insatisfatórios quando as composições semicondutoras são fundamentadas em polímeros elastoméricos cuja viscosidade aumenta dramaticamente quando a quantidade de negros de fumo altamente estruturados é aumentada. Isto resulta em uma processabilidade reduzida a fim de tornar difícil ou ainda impossível extrusar os elementos semicondutores, particularmente na forma de camadas finas, com a uniformidade desejada. A presença de defeitos e irregularidades, inevitavelmente, prejudica as propriedades elétricas e mecânicas.

[15] Em uma tentativa de resolver os problemas acima, o requerente tentou melhorar a processabilidade das composições acima pela adição e/ou aumento da quantidade de auxiliares de processamento normalmente usados para processar composições elastoméricas, tais como óleos parafínicos ou aromáticos. Entretanto, os resultados foram totalmente insatisfatórios, visto que a quantidade aumentada de óleos causou uma deterioração das propriedades mecânicas e da condutividade no artigo resultante.

[16] Observou-se agora que é possível produzir artigos elétricos que compreendem pelo menos um elemento feito de um material polimérico semiconductor tendo desempenho elétrico melhorado e propriedades mecânicas satisfatórias pelo processamento de uma composição semicondutora como definido a seguir, que compreende pelo menos um polímero elastomérico e pelo menos uma mistura enchedora dispersada neste, a dita pelo menos uma mistura enchedora que compreende pelo menos um negro de fumo tendo condutividade alta, pelo menos um negro de fumo tendo condutividade baixa-média e pelo menos uma grafita tendo uma área de superfície baixa.

[17] Portanto, de acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção diz respeito a um artigo elétrico que compreende pelo menos um elemento feito de um material polimérico semiconductor, em que o dito pelo menos um elemento é obtido pela reticulação a composição polimérica semicondutora que compreende:

(a) pelo menos um polímero elastomérico;

(b) uma mistura enchedora que compreende: (i) pelo menos um primeiro negro de fumo tendo um número de absorção de ftalato de dibutila (DBP) de 250 a 600 ml/100 g; (ii) pelo menos um segundo negro de fumo, diferente do primeiro, tendo um número de absorção de ftalato de dibutila (DBP) de 80 a 250 ml/100 g; e

(c) pelo menos uma grafita tendo uma área de superfície específica, medida de acordo com o método BET, não maior do que 20 m²/g.

[18] De acordo com uma forma de realização preferida, o artigo elétrico é um cabo elétrico. De acordo com uma outra forma de realização preferida, o artigo elétrico é uma junta de cabo elétrico.

[19] De acordo com uma outra forma de realização preferida, o artigo elétrico é uma terminação de cabo elétrico.

[20] De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção diz

respeito a composição polimérica semicondutora que compreende:

(a) pelo menos um polímero elastomérico;

(b) uma mistura enchedora que compreende: (i) pelo menos um primeiro negro de fumo tendo um número de absorção de ftalato de dibutila (DBP) de 250 a 600 ml/100 g; (ii) pelo menos um segundo negro de fumo, diferente do primeiro, tendo um número de absorção de ftalato de dibutila (DBP) de 80 a 250 ml/100 g; e

(c) pelo menos uma grafita tendo uma área de superfície específica, medida de acordo com o método BET, não maior do que 20 m²/g.

[21] Para o propósito da presente descrição e das reivindicações que seguem, exceto onde de outra maneira indicado, todos os números que expressam os resultados, quantidades, porcentagens e deste modo apresentados, serão entendidos como sendo modificados em todos os exemplos pelo termo "cerca de". Também, todas as faixas incluem qualquer combinação de pontos máximos e mínimos divulgados e incluem qualquer faixa intermediária neste, que podem ou não podem ser especificamente enumeradas neste.

[22] De acordo com um forma de realização preferida, a composição polimérica semicondutora de acordo com um presente invenção compreende de 25 a 250 ppc, preferivelmente de 60 a 150 ppc, da mistura enchedora.

[23] Para o propósito da presente descrição e das reivindicações, o termo "ppc" significa partes em peso de um dado componente (ou misturas de componentes) da composição polimérica por 100 partes em peso dos polímeros elastoméricos.

[24] Preferivelmente, a mistura enchedora compreende: (i) de 10 a 80 % em peso, preferivelmente de 25 a 70 % em peso, do pelo menos um primeiro negro de fumo; (ii) de 20 a 90 % em peso, preferivelmente de 30 a 75 % em peso, do pelo menos um segundo negro de fumo, as porcentagens em

peso sendo expressadas com respeito ao peso total da mistura enchedora.

[25] De acordo com uma forma de realização preferida, a composição polimérica semicondutora de acordo com um presente invenção compreende de 0,5 a 70 ppc, preferivelmente de 2 a 40 ppc, do pelo menos uma grafita tendo uma área de superfície específica não maior do que 20 m²/g.

[26] Na presente descrição e nas reivindicações subsequentes, como "polímero elastomérico" significa um homopolímero ou copolímero de estrutura substancialmente amorfa que atinge as propriedades elásticas desejadas quando reticulada. De acordo com a natureza química da reticulação do polímero elastomérico pode ser realizado em meios diferentes, tal como pela reação radical (por exemplo pelos peróxidos orgânicos), por um sistema de vulcanização de enxofre, ou também pela irradiação.

[27] Preferivelmente, o pelo menos um polímero elastomérico da presente invenção pode ser selecionado de:

(i) polímeros elastoméricos de dieno, geralmente tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo de 20°C, preferivelmente na faixa de 0°C a -90°C;

(ii) polietilenos clorados ou clorossulfonatados;

(iii) copolímeros elastoméricos de pelo menos uma mono-olefina com pelo menos um comonômero olefínico ou um derivado do mesmo;

(iv) borrachas de poliéster;

(v) borrachas de poliuretano.

[28] Com relação aos polímeros elastoméricos de dieno (i), estes podem ser de origem natural ou podem ser obtidos pela polimerização de solução, polimerização de emulsão ou polimerização de fase gasosa de pelo menos uma diolefina conjugada, opcionalmente em mistura com pelo menos um comonômero selecionado de monovinilarenos e/ou comonômeros polares

em uma quantidade de não mais do que 60 % em peso.

[29] A diolefina conjugada geralmente contém de 4 a 12, preferivelmente de 4 a 8, átomos de carbono e opcionalmente pode conter pelo menos um átomo de halogênio, preferivelmente cloro e bromo. Pode ser selecionado preferivelmente do grupo que compreende: 1,3-butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno ou misturas dos mesmos, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno e isopreno são particularmente preferidos.

[30] Monovinilarenos que podem ser opcionalmente usados como comonômeros geralmente contém de 8 a 20, preferivelmente de 8 a 12, átomos de carbono e podem ser preferivelmente selecionados de: estireno, 1-vinilnaftaleno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-p-tolilestireno ou misturas dos mesmos. Estireno é particularmente preferido.

[31] Os comonômeros polares podem ser preferivelmente selecionados de: vinilpiridina, vinilquinolina, ácido acrílico e ésteres de ácido alquilacrílicos, nitrilas ou misturas dos mesmos, tal como, por exemplo, acrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilonitrila ou misturas dos mesmos.

[32] Preferivelmente, o polímero elastomérico de dieno (i) pode ser selecionado de: cis-1,4-poliisopreno (natural ou sintético, preferivelmente natural borracha), 3,4-poliisopreno, polibutadieno, policloropreno, copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila (NBR), copolímeros de estireno/1,3-butadieno (SBR), copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, estireno/copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila ou misturas dos mesmos. Particularmente preferido são os copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila (NBR), disponíveis por exemplo sob o nome comercial KrynacTM pela Lanxess Deutschland GmbH.

[33] Com relação aos polietilenos clorados ou clorossulfonatados (ii), estes podem ser obtidos pela cloração ou clorossulfonação de polietileno.

[34] A cloração de polietileno é geralmente realizada pela reação radical de polietileno com cloro ativado por meios de radiação UV ou pelos peróxidos. O teor de cloro no polímero final é geralmente de 25 % a 45 % em peso. Os graus são comercialmente disponíveis, por exemplo, sob o nome comercial TyrinTM pela The Dow Chemical Co.

[35] A clorossulfonação de polietileno é geralmente realizada pela dissolução do polietileno em um solvente clorado e saturação da dita solução com cloro e dióxido de enxofre sob a radiação UV. O teor de cloro no polímero final é geralmente de 20 % a 45 % em peso, enquanto o teor de enxofre é geralmente de 0,8 a 2 % em peso. Os graus comercialmente são disponíveis, por exemplo, sob o nome comercial HypalonTM pelo Du Pont Performance Elastomers LLC.

[36] Com relação aos copolímeros elastoméricos (iii), estes podem ser obtidos pela copolimerização de pelo menos uma mono-olefina com pelo menos um comonômero olefínico ou um derivado do mesmo. As monoolefinas podem ser selecionadas de: etileno e α -olefinas geralmente contendo de 3 a 12 átomos de carbono, tal como: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno 1-octeno ou misturas dos mesmos. Os seguintes são preferidos: copolímeros de etileno com uma α -olefina e opcionalmente com um dieno; homopolímeros ou copolímeros de isobuteno destes com quantidades pequenas de um dieno, que são opcionalmente pelo menos parcialmente halogenados. O dieno opcionalmente presente geralmente contém de 4 a 20 átomos de carbono e é preferivelmente selecionado de: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, vinilnorborneno ou misturas dos mesmos. Particularmente preferido são: copolímeros de etileno/propileno (EPR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), poliisobuteno,

borrachas de butila, borrachas de halobutila, em particular clorobutila ou borracha de bromobutila; ou misturas dos mesmos. Preferivelmente, as borrachas EPR/EPDM tem a seguinte composição de monômero: 55 a 80 % em peso, preferivelmente 65 a 75 % em peso, de etileno; 20 a 45 % em peso, preferivelmente 25 a 35 % em peso, de propileno; 0 a 10 % em peso, preferivelmente 0 a 5 % em peso, de um dieno (preferivelmente 5 a etileno-2-norborneno).

[37] O primeiro negro de fumo (i) tem um número de adsorção DBP de 250 a 600 ml/100 g, preferivelmente de 300 a 500 ml/100 g.

[38] Preferivelmente o primeiro negro de fumo (i) têm uma área de superfície de BET maior do que 500 m²/g, preferivelmente de 600 a 2.000 m²/g.

[39] O segundo negro de fumo (ii) tem um número de adsorção DBP de 80 a 250 ml/100 g, preferivelmente de 100 a 200 ml/100 g.

[40] Preferivelmente o segundo negro de fumo (ii) têm uma área de superfície de BET de 20 a 400 m²/g, preferivelmente de 30 a 200 m²/g.

[41] Um número de absorção DBP é medido de acordo com o ASTM D2414-01 padrão, enquanto a área de superfície específica BET é medida de acordo com o ASTM D 4820 padrão.

[42] Os negros de fumo dos tipos acima são conhecidos e disponíveis de fontes comerciais. Por exemplos, o primeiro negro de fumo (tendo estrutura alta) pode ser selecionado de produtos comercializados por Akzo Nobel sob o nome comercial KetjenblackTM, tal como os graus EC-300 J e EC-600JD.

[43] Como o segundo negro de fumo, tendo estrutura média-baixa, pode ser selecionado de graus comerciais conhecidos como N 550 e N 330 vendido por Konimpex Ltd., ou também de graus comerciais vendidos por Timcal Ltd. Sob o nome comercial EnsacoTM, por exemplo o grau 250 G.

[44] Uma grafita adequada para a presente invenção têm uma área

de superfície de BET não maior do que 20 m²/g, preferivelmente não maior do que 15 m²/g. Pode ser de origem natural ou sintética ou pode ser na forma de partículas semelhantes as placas, de superfície plana, cristalina. Alternativamente, a grafita pode ser amorfa na forma de partículas. A grafita sintética é geralmente uma mistura de grafita cristalina e carbono intercrystalino de reticulação.

[45] De acordo com um forma de realização preferida, a grafita adequada para a presente invenção tem uma distribuição de tamanho de partícula com um valor d50 de pelo menos 3 µm, preferivelmente de 5 a 25 µm. Mais preferivelmente, a grafita adequada para a presente invenção tem uma distribuição de tamanho de partícula com um valor d90 de pelo menos 10 µm, preferivelmente de 15 a 50 µm. A distribuição do tamanho de partícula pode ser determinada pela dispersão de luz a laser usando a técnica Malvern. Os valores d50 e d90 correspondem a uma quantidade cumulativa das partículas iguais a 50 % em peso e 90 % em peso da quantidade total tendo um tamanho de partícula não maior do que d50 e não maior do que d90 respectivamente.

[46] Será observado que, nas composições poliméricas semi condutoras de acordo com a presente invenção, a grafita tem um efeito notável na redução da viscosidade e deste modo no melhoramento da processabilidade das composições por si só sem ter qualquer impacto negativo na condutividade, que permanece substancialmente não mudado quando a adição de grafita a composição semi condutora. Este permite aumentar a quantidade de negros de fumo adicionados, especialmente de negro de fumo altamente estruturado, deste modo como para aumentar a condutividade enquanto a manutenção da boa processabilidade.

[47] As composições poliméricas semi condutoras de acordo com a presente invenção também podem compreender outros componentes. Por exemplo, a fim de reticular o polímero elastomérico, pelo menos um agente

de reticulação pode ser adicionado.

[48] Preferivelmente, a reticulação do polímero elastomérico pode ser realizada pela reação radical, denominado pela decomposição térmica de pelo menos um iniciador radical, usualmente selecionado de peróxidos orgânicos, tal como, por exemplo, peróxido de dicumila, peróxido de t-butil cumila, bis(terbutilperoxiisopropil) benzeno, bis(terbutilperoxi)2,5 dimetil hexano, bis(terbutilperoxi)2,5 dimetil hexina 2,4-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, peróxido de di-t-butila.

[49] Por outro lado pelo menos um iniciador radical, pelo menos um coagente de reticulação pode ser adicionado, tal como: cianurato de trialila, isocianurato de trialila, acrilatos ou diacrilatos, polibutadieno tendo um teor alto dos grupos vinilas terminais, e misturas dos mesmos.

[50] Alternativamente, a reticulação pode ser atingida pela adição de um sistema de vulcanização com base em enxofre de acordo com as técnicas bem conhecidas. O sistema de vulcanização com base em enxofre usualmente compreende enxofre ou um doador de enxofre, pelo menos um acelerador e pelo menos um atirador. Os aceleradores comumente usados na técnica podem ser selecionados de: ditiocarbamatos, guanidina, tiouréia, tiazóis, sulfenamidas, tiuramos, aminas, xantatos, ou misturas dos mesmos ativadores que são particularmente efetivos são compostos de zinco, tal como ZnO, ZnCO₃, sais de zinco de ácidos graxos saturados ou não saturados contendo de 8 a 18 átomos de carbono (por exemplo estearato de zinco) e também BiO, PbO, Pb₃O₄, PbO₂, ou misturas dos mesmos

[51] Outros componentes que podem ser incluídos nas composições poliméricas semi condutoras de acordo com a presente invenção são: antioxidantes, agentes anti-idade, plasticizantes, lubrificantes, retardantes de chama.

Breve descrição dos desenhos.

[52] As características adicionais serão aparentes a partir da

descrição detalhada dando em seguida com referência aos desenhos acompanhados, em que:

A Figura 1 é um aspecto perspectivo de um cabo de energia, particularmente adequado para a voltagem média ou alta, de acordo com a invenção;

A Figura 2 é um aspecto secundário de uma seção axial de uma junta de cabo elétrico que conecta os dois cabos elétricos, de acordo com a invenção.

[53] As figuras acima mostram apenas as formas de realização preferidas da invenção. As modificações adequadas podem ser feitas a estas formas de realização de acordo com as técnicas específicas necessárias e requerimentos de aplicação sem divergir do escopo da invenção.

Descrição detalhada das formas de realização preferidas.

[54] Na figura 1, o cabo (1) compreende um condutor (2), uma camada inerte com propriedades semi condutoras (3), uma camada intermediária com propriedades isolantes (4), uma camada exterior com propriedades semi condutoras (5), uma camada de avaliação metálica (6) e um revestimento (7).

[55] O condutor (2) geralmente consiste de fios elétricos metálicos, preferivelmente de cobre ou alumínio ou ligas deste, filamentados juntos pelos métodos convencionais, ou de um alumínio sólido ou haste de cobre.

[56] A camada isolante (4) pode ser produzida pela extrusão de um material polimérico em torno do condutor (2). O material polimérico é geralmente com base em: poliolefinas tal como: polietileno (PE), densidade de polietileno particularmente baixo (LDPE), densidade de polietileno linear baixo (LLDPE), densidade de polietileno médio (MDPE), densidade de polietileno alta (HDPE); polipropileno (PP); propileno termoplástico/copolímeros de etileno; borrachas de etileno-propileno (EPR); borrachas de etileno-propileno-dieno (EPDM); etileno/copolímeros de ésteres

insaturados tal como: etileno/copolímero de acetato de vinila (EVA), etileno/copolímero de acrilato de metila (EMA), etileno/copolímero de acrilato de etila (EEA), etileno/copolímero de acrilato de butila (EBA); ou misturas dos mesmos.

[57] Pelo menos uma das camadas semicondutoras (3) e (5) é feito pela extrusão de uma composição polimérica semi condutora de acordo com a presente invenção.

[58] Em torno da camada semi condutora externa (5), uma camada de avaliação metálica (6) é usualmente posicionada, geralmente feita de fios elétricos eletricamente conduzidos ou faixas helicoidamente enroladas em torno do núcleo do cabo. O material eletricamente conduzido dos ditos fios metálicos ou faixas é usualmente cobre ou alumínio ou ligas deste. Esta camada de avaliação (6) é então coberta por um revestimento (7), usualmente aplicado pela extrusão de um material polimérico, tal como polietileno ou cloreto de polivinila.

[59] O cabo também pode ser fornecido com uma estrutura protegida (não mostrado na figura 1) o propósito principal de que é para proteger mecanicamente o cabo contra os impactos ou compressões. Esta estrutura protetora pode ser, por exemplo, um reforço metálico ou uma camada de polímero expandido como descrito no WO 98/52197 no nome do requerente.

[60] O cabo de acordo com a presente invenção pode ser fabricado de acordo com os métodos conhecidos, por exemplo pela extrusão de várias camadas em torno do condutor central. A extrusão de duas ou mais camadas é vantajosamente realizada em uma passagem simples, por exemplo pelo método tandem em que os extrusores individuais são dispostos em séries, ou pela co-extrusão com um cabeça de extrusão múltipla. Quando requerido, após a etapa de extrusão o núcleo do cabo é reticulado de acordo com as técnicas bem conhecidas. A camada de avaliação é então aplicada em torno do núcleo

deste modo produzido. Finalmente, o revestimento de acordo com a presente invenção é aplicado, usualmente por uma etapa de extrusão adicional.

[61] A Figura 2 é um aspecto secundário de uma seção axial de uma junta que conecta os dois cabos elétricos, de acordo com uma possível forma de realização da invenção.

[62] Na figura 2, o número de referência (10) indica a junta como um total que conecta um par de cabos (11, 12) do tipo de núcleo simples.

[63] A zona de junção é coberta por uma junta elastomérica (13) que é deslizantemente ajustada em uma extremidade de um dos cabos (11, 12) antes destes serem conectados juntos e sucessivamente posicionados acima da dita zona de junção uma vez que a conexão elétrica dos cabos condutores sejam realizados.

[64] A junta (13) compreende um eletrodo semi condutor (14) que é posicionado em correspondência da zona de junção. A junta (13) ainda compreende um elemento isolante (15) em que o dito eletrodo (14) é incluído. A junta (13) ainda compreende um elemento semi condutor (16) que compreende duas telas de controle de tensão na forma de copo (16a, 16b) e uma tela isolante (17). As avaliações de controle de tensão na forma de copo (16a, 16b) tem propriedades semi condutoras e tem a função de transportar o campo elétrico. A tela isolante (17), que também tem propriedades semi condutoras, eletricamente conecta as telas de controle de tensão (16a, 16b) de modo como para restaurar a zona de junção, a continuidade das camadas semicondutoras dos cabos (11, 12).

[65] De acordo com a presente invenção, pelo menos um dos elementos semi condutivos descritos acima, denominado eletrodo (14), o elemento semi condutor (16) que compreende as duas telas de controle de tensão na forma de copo (16a, 16b), a tela isolante (17), pode ser feitas a partir da composição polimérica semi condutora de acordo com a presente invenção.

[66] Os seguintes exemplos de trabalho são dados para melhor ilustrar a invenção, mas sem limitar este.

EXEMPLOS 1 a 5

[67] As seguintes composições foram preparadas usando um polietileno clorado (CPE) como polímero elastomérico. Nas composições relacionadas na Tabela 1 as quantidades de vários componentes são expressadas como ppc, para os componentes da mistura enchedora as porcentagens em peso com relação ao peso total da mistura enchedora também são relacionados.

[68] As composições foram preparadas pelo uso de um misturador Banbury interno onde todos os ingredientes foram adicionados no começo, com a exceção do peróxido, que foi adicionado após o descarte em um misturador de moinho aberto. Na extremidade do processo de mistura, a cura foi realizada por uma pressão elétrica (15 minutos a 180°C e 200 bar) para fornecer as placas de amostra de 1,0 mm de espessura.

TABELA 1

EXEMPLO	1(*)	2	3	4	5
Tyrin™ CM 3551 E	100	100	100	100	100
Ketjenblack™ EC-300J	32,0 (33,3%)	32,0 (37,2%)	32,0 (57,1%)	32,0 (37,2%)	32,0 (57,1%)
N 550	64,0 (66,7%)	54,0 (62,8%)	24,0 (42,9%)	54,0 (62,8%)	24,0 (42,9%)
Timrex™ KS-25	--	10,0	40,0	--	--
Timrex™ KS-44	--	--	--	10,0	40,0
Ácido esteárico	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
DIDP	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
TMQ	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Sandoflam™ Sb-90	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Rhenogran™ TAC/S	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Luperox™ F 40 MF	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8

(*) comparativo

- Tyrin™ CM 3551 E (Dow Chem. Co.): polietileno clorado na forma de pó, tendo: viscosidade de Mooney ML (1+4) @ 121°C = 90, densidade (g/cm³) = 1,16;

- Ketjenblack™ EC-300J (Akzo Nobel). negro de fumo tendo:

número de absorção DBP = 360 ml/100 g; área de superfície BET = 795 m²/g;

- N550 (Konimpex Ltd.): negro de fumo tendo: número de absorção DBP = 121 ml/100 g; área de superfície BET = 40 m²/g;

- TimrexTM KS-25 (Timcal Ltd.): grafita cristalina tendo área de superfície BET = 12 m²/g; d50 = 11,0 µm; d90 = 27,2 µm;

- TimrexTM KS-44 (Timcal Ltd.): grafita cristalina tendo área de superfície BET = 9 m²/g; d50 = 18,6 µm; d90 = 45,4 µm;

- DIDP : diisododeciltalato (plasticizante);

- TMQ : antioxidante de tingimento (derivado de quinolina);

- SandoflamTM Sb-90 : pentaóxido de antimônio (10 % em peso) pré-dispersado em cera (90 % em peso) - RhenogranTM TAC/S : cianurato de triálila (70 % em peso) pré-dispersado em sílica (30 % em peso)

- LuperoxTM F 40 MF : bis-peróxido (40 % em peso) pré-dispersado em uma mistura EVA-EPR (60 % em peso).

[69] As composições deste modo obtidas foram testadas como seguem:

- viscosidade de Mooney (ASTM D 1646-92)

- resistividade de volume (UNI EN ISO 3915)

- propriedades mecânicas (CEI 20-34/1-1 ast. 9.1)

[70] Os resultados são relacionados na Tabela 2.

TABELA 2

EXEMPLO	1(*)	2	3	4	5
Viscosidade de Mooney ML(1+4) @ 100°C	> 200	125,3	102,3	132,8	104,8
Resistividade de volume (Ohm•m)	4,7	3,7	12,7	7,5	5,3
Resistência à tração (MPa)	11,1	10,8	13,9	11,9	13,2
Alongamento na quebra (%)	407,0	458,3	366,1	328,4	382,6
Módulo em 50 %. (MPa)	2,3	2,1	4,2	3,0	3,8

(*) comparativo

[71] A presença de grafita fornece um melhoramento substancial (redução) na viscosidade da composição e na viabilidade deste, sem significativamente afetar as propriedades mecânicas. A resistividade de volume não é apreciavelmente alterada.

EXEMPLOS 6 a 10

[72] Seguindo os mesmos protocolos dos Exemplos 1 a 5, as seguintes composições foram preparadas usando um acrilonitrila/borracha 1,3-butadieno (NBR) como polímero elastomérico. Nas composições relacionadas na Tabela 3 as quantidades de vários componentes são expressadas como ppc, para os componentes da mistura enchedora as porcentagens em peso com relação ao peso total da mistura enchedora também são relacionadas

TABELA 3

EXEMPLO	6 (*)	7	8	9	10
Krynac TM 3345 C	100	100	100	100	100
Ketjenblack TM EC-300J	32,0 (30,4%)	32,0 (48,9%)	48,0 (59,0%)	32,0 (48,9%)	48,0 (59,0%)
N 550	73,4 (69,6%)	33,4 (51,1%)	33,4 (41,0%)	33,4 (51,1%)	33,4 (41,0%)
Timrex TM LG-44	--	40,0	40,0	--	--
Timrex TM KS-44	--	--	--	40,0	40,0
Óxido de zinco S,V,	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Agentes lubrificantes	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
TMQ	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
DIDP	51,1	51,1	51,1	51,1	51,1
Luperox TM F 40 MF	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1

(*) comparativo

- KrynacTM 3345C (Lanxess): acrilonitrila/borracha de copolímero de 1,3-butadieno tendo: viscosidade de Mooney ML (1+4) @ 100°C = 46, gravidade específica (g/cm³) = 0,8, teor de acrilonitrila = 32, % em peso;

- KetjenblackTM EC-300J (Akzo Nobel): negro de fumo tendo: número de absorção DBP = 360 ml/100 g; área de superfície BET = 795 m²/g;

- N550 (Konimpex Ltd.): negro de fumo tendo: número de

absorção DBP = 121 ml/100 g; área de superfície BET = 40 m²/g;

- TimrexTM LG-44 (Timcal Ltd.): grafita natural tendo área de superfície BET < 6 m²/g; d50 = 18,0 µm; d90 = 40,0 µm;

- TimrexTM KS-44 (Timcal Ltd.): grafita cristalina tendo área de superfície BET = 9 m²/g; d50 = 18,6 µm; d90 = 45,4 µm;

- TMQ : antioxidante de tingimento (derivado de quinolina)

- DIDP : diisododeciltalato (plasticizante)

- LuperoxTM F 40 MF bis-peróxido (40 % em peso) pré-dispersado em uma mistura EVA-EPR (60 % em peso).

[73] As composições deste modo obtido foram testadas de acordo com os mesmos procedimentos relacionados pelos exemplos 1 a 5. Os resultados são relacionados na Tabela 4.

TABELA 4

EXEMPLO	6 (*)	7	8	9	10
Viscosidade de Mooney ML(1+4) @ 100°C	81,6	40,8	79,9	45,7	88,1
Resistividade de volume (Ohm•m)	0,486	0,258	0,073	0,292	0,042
Resistência à tração (MPa)	11,5	9,6	8,1	8,6	9,7
Alongamento na quebra (%)	237	315	239	305	257
Módulo em 50 %. (MPa)	2,3	3,1	3,4	2,2	3,4

(*) comparativo

[74] A capacidade de grafita para melhorar (diminuição) da viscosidade (ver, por exemplo, Exemplo 7 versus Exemplo 6) permite o aumento da quantidade do primeiro negro de fumo (Exemplo 8) com um aumento significativo da condutividade (isto é diminuição da resistividade) sem prejudicar a viscosidade da composição (ver, por exemplo, Exemplo 8 versus Exemplo 6)

EXEMPLOS 11 a 14

[75] Seguindo os mesmos protocolos dos Exemplos 1 a 10, as

seguintes composições foram preparadas usando o mesmo NBR dos Exemplos 6 a 10 como polímero elastomérico. Nas composições relacionadas na Tabela 5 as quantidades de vários componentes são expressadas como ppc, para os componentes da mistura enchedora as porcentagens em peso com relação ao peso total da mistura enchedora também são relacionados.

TABELA 5

EXEMPLO	11 (*)	12	13	14
Krynac TM 3345 C	100	100	100	100
Ketjenblack TM EC-300J	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)
N550	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)
Timrex TM LG-44	--	1,0	2,0	8,0
Óxido de zinco S,V,	4,9	4,9	4,9	4,9
Agentes lubrificantes	9,4	9,4	9,4	9,4
TMQ	2,2	2,2	2,2	2,2
DIDP	51,1	51,1	51,1	51,1
Luperox TM F 40 MF	3,1	3,1	3,1	3,1

(*) comparativo

- KrynacTM 3345 C (Lanxess) : acrilonitrila/borracha de copolímero de 1,3-butadieno, tendo: viscosidade de Mooney ML (1+4) @ 100°C = 46, gravidade específica (g/cm³) = 0,98, teor de acrilonitrila = 32,7 % em peso;
- KetjenblackTM EC-300J (Akzo Nobel): negro de fumo tendo: número de absorção DBP = 360 ml/100 g; área de superfície BET = 795 m²/g;
- N550 (Konimpex Ltd.): negro de fumo tendo: número de absorção DBP = 121 ml/100 g; área de superfície BET = 40 m²/g.
- TimrexTM LG-44 (Timcal Ltd.): grafita natural tendo área de superfície BET < 6 m²/g; d50 = 18,0 µm; d90 = 40,0 µm;
- TMQ : antioxidante de tingimento (derivado de quinolina);
- DIDP : diisododeciltalato (plasticizante);
- LuperoxTM F 40 MF bis-peróxido (40 % em peso) pré-dispersado em uma mistura EVA-EPR (60 % em peso).

[76] As composições deste modo obtidas foram testadas de acordo com os mesmos procedimentos relacionados por exemplos 1 a 5. Os

resultados são relacionados na Tabela 6.

TABELA 6

EXEMPLO	11 (*)	12	13	14
Viscosidade de Mooney ML(1+4) @ 100°C	82,6	73,5	73,9	71,7
Resistividade de volume (Ohm•m)	0,18	0,13	0,11	0,09
Resistência à tração (MPa)	8,1	7,9	7,8	7,7
Alongamento na quebra (%)	174,5	180,3	171,6	166,3
Módulo em 50 %. (MPa)	2,2	2,1	2,2	2,6

(*) comparativo

[77] A adição de grafita positivamente afeta a viscosidade da composição melhorando a viabilidade ainda deste em baixas quantidades. Uma pouca diminuição da resistividade foi notificada provavelmente devido a melhor mistura do negro de fumo condutor.

EXEMPLOS 15 a 18

[78] Seguindo os mesmos protocolos dos Exemplos 1 a 10, as seguintes composições foram preparadas usando o mesmo NBR dos Exemplos 6 a 10 como polímero elastomérico. Nas composições relacionadas na Tabela 7 as quantidades de vários componentes são expressados como ppc, para os componentes da mistura enchedora as porcentagens em peso com relação ao peso total da mistura enchedora também são relacionados.

TABELA 7

EXEMPLO	15 (*)	16	17	18
Krynac™ 3345 C	100	100	100	100
Ketjenblack™ EC-300J	32,0 (30,4%)	32,0 (30,9%)	32,0 (31,6%)	32,0 (32,9%)
N550	73,4 (69,6%)	71,4 (69,1%)	69,4 (68,4%)	65,4 (67,1%)
Timrex™ LG-44	--	2,0	4,0	8,0
Óxido de zinco S,V,	4,9	4,9	4,9	4,9
Agentes lubrificantes	9,4	9,4	9,4	9,4
TMQ	2,2	2,2	2,2	2,2
DIDP	51,1	51,1	51,1	51,1
Luperox™ F 40 MF	3,1	3,1	3,1	3,1

(*) comparativo

- KrynacTM 3345 C (Lanxess): acrilonitrila/borracha de copolímero de 1,3-butadieno, tendo: viscosidade de Mooney ML (1+4) @ 100°C = 46, gravidade específica (g/cm³) = 0,98, teor de acrilonitrila = 32,7 % em peso;

- KetjenblackTM EC-300J (Akzo Nobel): negro de fumo tendo: número de absorção DBP = 360 ml/100 g; área de superfície BET = 795 m²/g;

- N550 (Konimpex Ltd.): negro de fumo tendo: número de absorção

- DBP = 121 ml/100 g; área de superfície BET = 40 m²/g.

- TimrexTM LG-44 (Timcal Ltd.): grafita natural tendo área de superfície BET < 6 m²/g; d50 = 18,0 µm; d90 = 40,0 µm;

- TMQ : antioxidante de tingimento (derivado de quinolina);

- DIDP : diisododeciltalato (plasticizante);

- LuperoxTM F 40 MF bis-peróxido (40 % em peso) pré-dispersado em uma mistura EVA-EPR (60 % em peso).

[79] As composições deste modo obtidas foram testadas de acordo com os mesmos procedimentos relacionados por exemplos 1 a 5. Os resultados são relacionados na Tabela 8.

TABELA 8

EXEMPLO	15 (*)	16	17	18
Viscosidade de Mooney ML(1+4) @ 100°C	82,6	75,8	73,8	67,2
Resistividade de volume (Ohm•m)	0,18	0,09	0,12	0,08
Resistência à tração (MPa)	8,1	8,2	8,2	8,5
Alongamento na quebra (%)	174,5	170,6	180,6	183,9
Modulo em 50 %. (MPa)	2,2	2,3	2,2	2,4

(*) comparativo

[80] A adição de grafita positivamente afeta a viscosidade da composição melhorando a viabilidade deste ainda em baixas quantidades. Um pouco melhoramento da condutividade foi noticiado a respeito da redução de N550, provavelmente devido a melhor mistura do último.

EXEMPLOS 19 a 21

[81] A fim de mostrar a efetividade das composições da invenção com relação as tecnologias alternativas, as composições foram feitas usando um plasticizante orgânico no lugar de uma grafita.

[82] Seguindo os mesmos protocolos dos Exemplos 1 a 10, as seguintes composições foram preparadas usando um NBR análogo aquele dos Exemplos 6 a 10 como polímero elastomérico, adicionados com uma cloroparafina comercial como agente plasticizante. Nas composições relacionadas na Tabela 9 as quantidades de vários componentes são expressados como ppc, para os componentes da mistura enchedora as porcentagens em peso com relação ao peso total da mistura enchedora também são relacionados.

TABELA 9

EXEMPLO	19 (*)	20 (*)	21 (*)
Krynac TM 3450	100	100	100
Ketjenblack TM EC-300J	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)	32,0 (30,4%)
N 550	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)	73,4 (69,6%)
Sandoflam TM Sb-90	5,0	5,0	5,0
Óxido de zinco S,V,	4,9	4,9	4,9
Agentes lubrificantes	9,4	9,4	9,4
TMQ	2,2	2,2	2,2
DIDP	51,1	51,1	51,1
Cloparin TM 50	--	12,0	20,0
Luperox TM F 40 MF	3,1	3,1	3,1

(*) comparativo

- KrynacTM 3450 (Lanxess): acrilonitrila/borracha de copolímero de 1,3-butadieno, tendo: viscosidade de Mooney ML (1+4) @ 100°C = 50, gravidade específica (g/cm³) = 0,98, teor de acrilonitrila = 34,0 % em peso;

- Ketjenblack™ EC-300J (Akzo Nobel). negro de fumo tendo: número de absorção DBP = 360 ml/100 g; área de superfície BET = 795 m²/g;
- N550 (Konimpex Ltd.): negro de fumo tendo: número de absorção DBP = 121 ml/100 g; área de superfície BET = 40 m²/g
- Sandoflam™ Sb-90: pentaóxido de antimônio (10 % em peso) pré-dispersado em cera (90 % em peso)
- TMQ : antioxidante de tingimento (derivado de quinolina);
- DIDP : diisododeciltalato (plasticizante);
- Cloparin™ 50: cloroparafina;
- Luperox™ F 40 MF: bis-peróxido (40 % em peso) pré-dispersado em uma mistura EVA-EPR (60 % em peso).

[83] As composições deste modo obtidas foram testadas de acordo com os mesmos procedimentos relacionados por exemplos 1 a 5. Os resultados são relacionados na Tabela 10.

TABELA 10

EXEMPLO	19 (*)	20 (*)	21 (*)
Viscosidade de Mooney ML(1+4) @ 100°C	68,6	69,3	68,7
Resistividade de volume (Ohm•m)	0,13	0,25	0,21
Resistência à tração (MPa)	10,8	10,8	11,1
Alongamento na quebra (%)	238	251	271
Resistência à tração (MPa) após envelhecimento	12,0	15,1	17,5
Alongamento na quebra (MPa) após envelhecimento	61	50	33

(*) comparativo

[84] Os resultados acima claramente mostram que o uso de um agente plasticizante comum, tal como uma cloroparafina, não permite a diminuição desejada da viscosidade.

[85] Embora um aumento da condutividade deve ser expresso por causa das características polares da cloroparafina, tal efeito atualmente não foi observada. Além disso, as características mecânicas das composições após o envelhecimento das amostras em um forno a 120°C por 240 horas pioraram dramaticamente, provavelmente devido à perda de plasticizante.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo elétrico, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um elemento feito de um material polimérico semicondutor, em que o dito pelo menos um elemento é obtido pela reticulação a composição polimérica semicondutora que compreende:

(a) pelo menos um polímero elastomérico;

(b) uma mistura enchedora que compreende: (i) pelo menos um primeiro negro de fumo tendo um número de absorção de ftalato de dibutila (DBP) de 250 a 600 ml/100 g; (ii) pelo menos um segundo negro de fumo, diferente do primeiro, tendo um número de absorção de ftalato de dibutila (DBP) de 80 a 250 ml/100 g, e

(c) pelo menos uma grafita tendo uma área de superfície específica, medida de acordo com o método BET, não maior do que 20 m²/g.

2. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito artigo elétrico é um cabo elétrico.

3. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito artigo elétrico é uma junta de cabo elétrico.

4. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito artigo elétrico sendo uma terminação de cabo elétrico.

5. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a composição polimérica semicondutora compreende de 25 a 250 ppc da mistura enchedora.

6. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a composição polimérica semicondutora compreende de 60 a 150 ppc da mistura enchedora.

7. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a mistura enchedora

compreende: (i) de 10 a 80 % em peso do pelo menos um primeiro negro de fumo; (ii) de 20 a 90 % em peso do pelo menos um segundo negro de fumo, as porcentagens em peso sendo expressadas com respeito ao peso total da mistura enchedora.

8. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a mistura enchedora compreende: (i) de 25 a 70 % em peso do pelo menos um primeiro negro de fumo; (ii) de 30 a 75 % em peso do pelo menos um segundo negro de fumo, as porcentagens em peso sendo expressadas com respeito ao peso total da mistura enchedora.

9. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a composição polimérica semicondutora compreende de 0,5 a 70 ppc do pelo menos uma grafita tendo uma área de superfície específica não maior do que 20 m²/g.

10. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a composição polimérica semicondutora compreende de 2 a 40 ppc do pelo menos uma grafita tendo uma área de superfície específica não maior do que 20 m²/g.

11. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um polímero elastomérico é selecionado de:

(i) polímeros elastoméricos de dieno tendo uma temperatura de transição vítrea (Tg) abaixo de 20°C;

(ii) polietilenos clorados ou clorossulfonatados;

(iii) copolímeros elastoméricos de pelo menos uma mono-olefina com pelo menos um comonômero olefínico ou um derivado do mesmo;

(iv) borrachas de poliéster;

(v) borrachas de poliuretano.

12. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 11,

caracterizado pelo fato de que os polímeros elastoméricos de dieno (i) são obtidos pela polimerização de pelo menos uma diolefina conjugada, opcionalmente em mistura com pelo menos um comonômero selecionado de monovinilarenos e/ou comonômeros polares em uma quantidade de não mais do que 60 % em peso.

13. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a diolefina conjugada, opcionalmente halogenada, contém de 4 a 12 átomos de carbono.

14. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a diolefina conjugada é selecionada do grupo que compreende: 1,3-butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno ou misturas dos mesmos.

15. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que os monovinilarenos contém de 8 a 20 átomos de carbono.

16. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que os monovinilarenos são selecionados de: estireno, 1-vinilnaftaleno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-p-tolilestireno ou misturas dos mesmos.

17. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que os comonômeros polares são selecionados de: vinilpiridina, vinilquinolina, ácido acrílico e ésteres de ácido alquilacrílicos, nitrilas ou misturas dos mesmos

18. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 12 a 17, caracterizado pelo fato de que os polímeros elastoméricos de dieno (i) são selecionados de: cis-1,4-poliisopreno, 3,4-poliisopreno, polibutadieno, policloropreno naturais ou sintéticos, copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros

de 1,3-butadieno/acrilonitrila (NBR), copolímeros de estireno/1,3-butadieno (SBR), copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, estireno/copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila ou misturas dos mesmos.

19. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o polímero elastomérico de dieno (i) é um copolímero de 1,3-butadieno/acrilonitrila (NBR).

20. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os polietilenos clorados (ii) têm um teor de cloro de 25 % a 45 % em peso.

21. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os polietilenos clorosulfonatados (ii) têm um teor de cloro de 20 % a 45 % em peso e um teor de enxofre de 0,8 a 2 % em peso.

22. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os copolímeros elastoméricos (iii) são obtidos pela copolimerização de pelo menos uma mono-olefina contendo de 3 a 12 átomos de carbono com pelo menos um comonômero olefínico ou um derivado do mesmo.

23. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que os copolímeros elastoméricos (iii) são selecionados de: copolímeros de etileno com uma α -olefina e opcionalmente com um dieno; homopolímeros ou copolímeros de isobuteno destes com quantidades pequenas de um dieno, que são opcionalmente pelo menos parcialmente halogenados.

24. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que os copolímeros elastoméricos (iii) são selecionados de: copolímeros de etileno/propileno (EPR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), poliisobuteno, borrachas de butila, borrachas de halobutla ou misturas dos mesmos.

25. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, caracterizado pelo fato de que o primeiro negro de fumo (i) tem um número de adsorção DBP de 300 a 500 ml/100 g.

26. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 25, caracterizado pelo fato de que o primeiro negro de fumo (i) têm uma área de superfície de BET maior do que 500 m²/g.

27. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o primeiro negro de fumo (i) têm uma área de superfície de BET de 600 a 2.000 m²/g.

28. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 27, caracterizado pelo fato de que o segundo negro de fumo (ii) tem um número de adsorção DBP de 100 a 200 ml/100 g.

29. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 28, caracterizado pelo fato de que o segundo negro de fumo (ii) têm uma área de superfície de BET de 20 a 400 m²/g.

30. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o segundo negro de fumo (ii) têm uma área de superfície de BET de 30 a 200 m²/g.

31. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 30, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma grafita têm uma área de superfície de BET não maior do que 15 m²/g.

32. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 31, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma grafita tem uma distribuição de tamanho de partícula com um valor d50 de pelo menos 3 µm.

33. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma grafita tem uma distribuição de tamanho de partícula com um valor d50 de 5 a 25 µm.

34. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das

reivindicações de 1 a 33, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma grafita tem uma distribuição de tamanho de partícula com um valor d90 de pelo menos 10 µm.

35. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma grafita tem uma distribuição de tamanho de partícula com um valor d50 de 15 a 50 µm.

36. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 35, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um polímero elastomérico é reticulado pela decomposição térmica de pelo menos um iniciador de radical.

37. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um polímero elastomérico é reticulado pela decomposição térmica de pelo menos um peróxido orgânico.

38. Artigo elétrico de acordo com a reivindicação 36 ou 37, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um polímero elastomérico é reticulado pela decomposição térmica de pelo menos um iniciador de radical na presença de pelo menos um co-agente de reticulação.

39. Artigo elétrico de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 35, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um polímero elastomérico é reticulado por um sistema de vulcanização com base em enxofre.

40. Composição polimérica semicondutora para a fabricação de um artigo elétrico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 39, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) pelo menos um polímero elastomérico;

(b) pelo menos uma mistura enchedora que compreende: (i) pelo menos um primeiro negro de fumo tendo um número de absorção de ftalato de dibutila (DBP) de 250 a 600 ml/100 g; (ii) pelo menos um segundo negro de fumo, diferente do primeiro, tendo um número de absorção de ftalato

de dibutila (DBP) de 80 a 250 ml/100 g; e

(c) pelo menos uma grafita tendo uma área de superfície específica, medida de acordo com o método BET, não maior do que 20 m²/g.

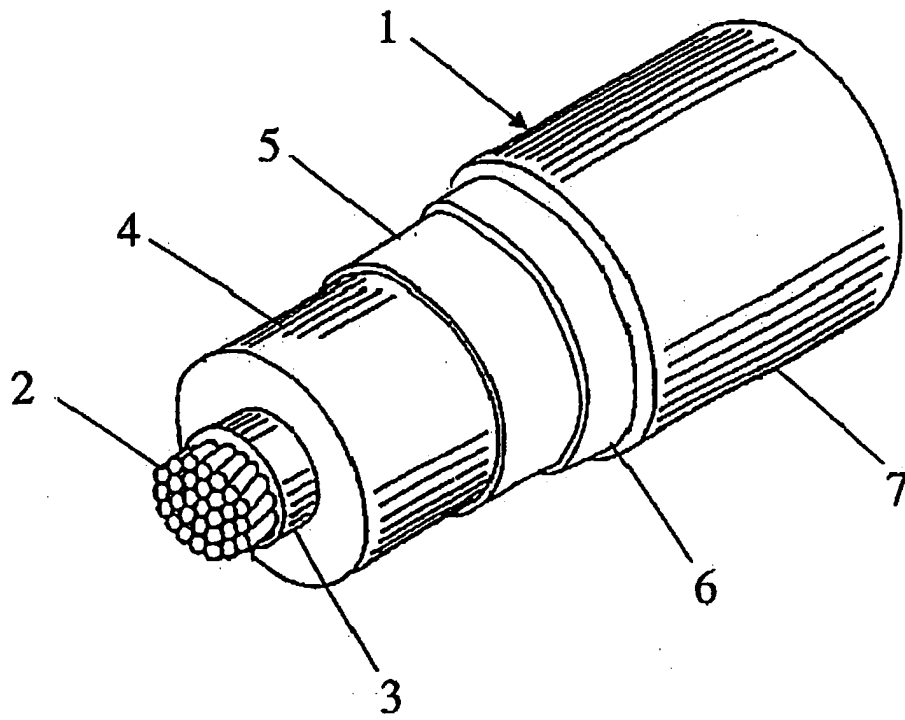


FIG. 1

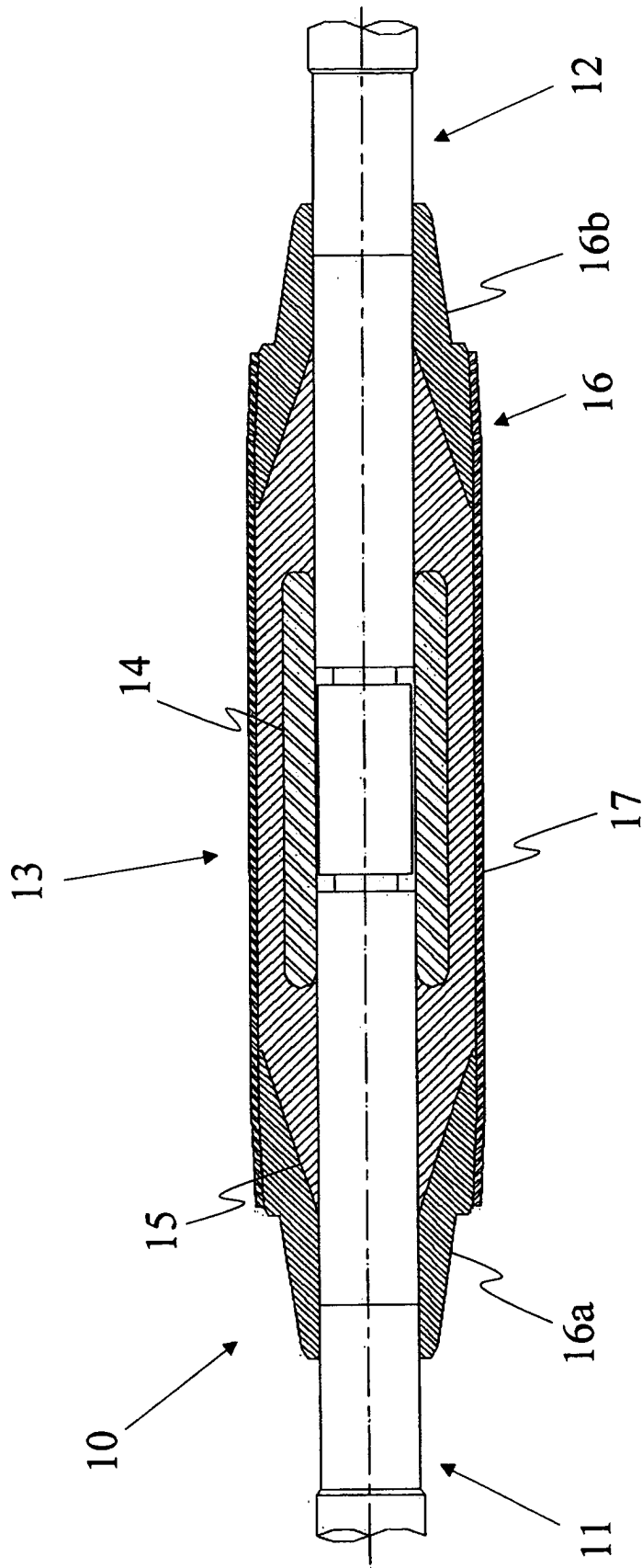


Fig. 2