



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112012006463-0 A2



(22) Data do Depósito: 08/09/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 31/08/2021

(54) Título: ARTIGO MOLDADO OU EXTRUDADO E COMPOSIÇÃO SEMICONDUTIVA

(51) Int. Cl.: C08L 23/08; C08L 23/16; C08L 75/04; C08L 83/04.

(30) Prioridade Unionista: 22/09/2009 US 61/244,618.

(71) Depositante(es): UNION CARBIDE CHEMICAL & PLASTICS TECHNOLOGY LLC.

(72) Inventor(es): MOHAMED ESSEGHIR; JEFREY M. COGEN.

(86) Pedido PCT: PCT US2010048075 de 08/09/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/037747 de 31/03/2011

(85) Data da Fase Nacional: 22/03/2012

(57) Resumo: ARTIGO MOLDADO OU EXTRUDADO E COMPOSIÇÃO SEMICONDUTIVA. Artigo moldado ou extrudado, por exemplo, uma peça elétrica ou cabo blindado compreende pelo menos uma camada isolante e pelo menos uma camada semicondutiva, a camada semicondutiva sendo espessa e compreendendo, em porcentagem em peso: A. de a 1 30% em peso de carga condutiva; B. de 10 a 90% em peso de elastômero nãoolefínico; C. de 10 a 90% em peso de um elastômero olefínico; e D. opcionalmente, de 0,5 a 2,5% em peso de peróxido. O negro de fumo e/ou particulados ou pó metálicos tipicamente compreendem a carga, borracha de silicone ou de uretano, o elastômero não-olefínico e o elastômero olefínico de EPR e EPDM.

"ARTIGO MOLDADO OU EXTRUDADO E COMPOSIÇÃO SEMICONDUTIVA"

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a artigos plásticos moldados ou extrudados flexíveis. Numa concretização, a
5 invenção refere-se a artigos plásticos semicondutores flexíveis, moldados ou extrudados, ao passo que em outro aspecto, a invenção refere-se a um processo para fabricar tais artigos. Em outro aspecto ainda, a invenção refere-se a artigos compreendendo um ou mais componentes
10 compreendendo uma mistura de negro de fumo condutivo e uma mistura de compostos elastoméricos diferentes.

Histórico da invenção

Em aplicações de conectores para cabos de alimentação elétrica, uma característica desejada é a flexibilidade
15 do conector para facilitar a instalação. Isso é particularmente importante para os denominados conectores pré-moldados deslizantes ("slip-on") que não são esticados previamente na fábrica, sendo necessário um ajuste perfeito para evitar infiltração de umidade na
20 conexão do cabo (o que pode levar à falha elétrica).

Esses conectores geralmente compreendem uma camada semicondutiva interna, uma camada isolante mais espessa e uma camada semicondutiva externa que reveste todo o corpo da peça. O nível desejado de condutividade da camada
25 semicondutiva é medido através da resistividade volumétrica do material que, para esse tipo de aplicação, é inferior (<) a 1000 ohms por centímetro (ohm-cm) e preferivelmente <500 ohm-cm. Preferivelmente, a resistividade volumétrica é estável sob condições de
30 operação de cabos (geralmente de 0 a 95°C).

Para uma peça típica fabricada com material à base de monômero de etileno/propileno/dieno (EPDM), a quantidade de negro de fumo condutivo necessária para se obter a resistividade volumétrica requerida é geralmente superior
35 (>) a 30 por cento em peso (% peso). Isso é conhecido como limiar de percolação. Considerando que o negro de fumo atua como agente de reforço, esse nível de carga

condutora pode significativamente reduzir a flexibilidade do material a ponto de a camada semicondutiva tornar-se muito mais rígida se comparada com a camada isolante. Em outras palavras, a flexibilidade da peça moldada acabada é severamente comprometida devido à rigidez mais elevada das camadas semicondutivas externa e interna.

Os métodos de formulação utilizando óleos plastificantes e ceras para melhorar a flexibilidade são conhecidos na literatura, embora sejam geralmente restritos quanto ao escopo e ensinamentos. Assim, existe a necessidade de que a tecnologia melhore a flexibilidade da camada semicondutiva para melhorar a flexibilidade geral da peça, mantendo ao mesmo tempo a resistividade volumétrica desejada do cabo, nas condições operacionais esperadas.

Um dos métodos consiste no uso de resinas não-polioléfinicas, como por exemplo, borracha de silicone para o composto semicondutivo. Essa tecnologia existe e está em uso, por exemplo, nos denominados conectores retráteis a frio. Porém, o custo desses materiais é significativamente mais elevado se comparado com o de compostos à base de poliolefina. Além disso, a resistência da borracha de silicone ao rasgo é geralmente menor se comparada com a resistência ao rasgo de materiais de borracha de poliolefina.

25 Sumário da invenção

Numa concretização, a invenção consiste num artigo moldado ou extrudado compreendendo pelo menos uma camada isolante e pelo menos uma camada semicondutiva, a camada semicondutiva compreendendo em porcentagem em peso:

- 30 A. de 1 a 30% em peso de carga condutiva;
B. de 10 a 90% em peso de um elastômero não-olefínico;
C. de 10 a 90% em peso de um elastômero olefínico; e
D. opcionalmente, de 0,5 a 2,5% em peso de peróxido.

Numa concretização, a carga é negro de fumo condutivo e/ou um particulado ou pó metálico. Numa concretização, o elastômero não-olefínico é uma borracha de silicone e/ou uretano. Numa concretização, o elastômero olefínico é uma

borracha de etileno-propileno e/ou uma borracha de EPDM. Numa concretização, a invenção é um artigo moldado por injeção, compreendendo a camada semicondutiva. Numa concretização, a invenção é um conector elétrico moldado por injeção, compreendendo uma camada isolante inserida entre as camadas semicondutivas (ou primeira e segunda) interna e externa, tipicamente com a camada isolante em contato direto tanto com a camada semicondutiva interna como com a camada semicondutiva externa. O conector elétrico tipicamente possui resistividade volumétrica inferior a 1.000 ohm-cm, preferivelmente inferior a 500 ohm-cm.

Numa concretização, a invenção consiste num artigo extrudado compreendendo a camada semicondutiva. Numa concretização, a invenção consiste num cabo flexível blindado compreendendo uma camada isolante inserida entre as camadas semicondutivas interna e externa (ou primeira e segunda), tipicamente com a camada isolante em contato direto tanto com a camada semicondutiva interna como com a camada semicondutiva externa. O conector elétrico tipicamente possui resistividade volumétrica inferior a 1.000 ohm-cm, preferivelmente inferior a 500 ohm-cm.

Numa concretização, a invenção consiste numa composição semicondutiva compreendendo, em porcentagem em peso:

- A. de 1 a 30% em peso de carga condutiva;
- B. de 10 a 90% em peso de um elastômero não-olefínico;
- C. de 10 a 90% em peso de um elastômero olefínico; e
- D. opcionalmente, de 0,5 a 2,5% em peso de peróxido.

Descrição detalhada da concretização preferida

Salvo especificação em contrário, implícita do contexto, ou habitual no estado da técnica, todas as partes e porcentagens são baseadas em peso e todos os métodos de teste estão vigentes a contar da data de depósito deste relatório. Para fins da prática patentária americana, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente ou publicação referidos são aqui incorporados por referência em tua totalidade (ou sua versão americana equivalente é

incorporada por referência) especialmente com respeito à descrição de técnicas sintéticas, definições (à medida que não for incompatível com nenhuma definição especificação prevista no presente relatório) e conhecimento geral do estado da técnica.

As faixas numéricas citadas no presente relatório são aproximadas, podendo incluir, pois, valores fora da faixa, salvo indicação em contrário. As faixas numéricas incluem todos os valores dos e inclusive os valores mínimos e os valores máximos, em incrementos de uma unidade, contanto que exista um intervalo de pelo menos duas unidades entre qualquer valor mínimo e valor máximo. Como exemplo, se uma propriedade composicional, física ou outra propriedade, tal como, por exemplo, peso molecular, viscosidade, índice de fusão, etc., for de 100 a 1.000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como 100, 101, 102, etc., e subfaixas tais como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., sejam expressamente enumerados. Para faixas contendo valores inferiores a um ou contendo números fracionários maiores que um (ex: 1,1, 1,5, etc.), uma unidade é considerada como 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, conforme apropriado. Para faixas contendo números de um único dígito inferiores a dez (ex: 1 a 5), uma unidade é tipicamente considerada como sendo 0,1. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as possíveis combinações de valores numéricos entre o valor mais baixo e o valor mais alto enumerado, devem ser consideradas como expressamente citadas no presente relatório. As faixas numéricas são providas no presente relatório, entre outras coisas, para as quantidades de componente da composição e para várias propriedades dos componentes da composição.

"Cabo" e termos similares significam pelo menos um fio ou fibra ótica dentro de um isolamento, jaqueta ou bainha de proteção. Tipicamente, um cabo consiste de dois ou mais fios ou fibras óticas unidos, tipicamente num isolamento, jaqueta ou bainha de proteção comum. Os fios ou fibras

individuais no interior da jaqueta podem ser desencapados, encapados ou isolados. A combinação de cabos pode conter tanto fios elétricos como fibras óticas. O cabo, etc., pode ser projetado para aplicações em baixa, média e alta tensão. Projetos típicos de cabos estão ilustrados em USP 5.246.783, 6.496.629 e 6.714.707.

"Polímero" significa um composto preparado reagindo-se (ou seja, polimerizando-se) monômeros, de tipo igual ou diferente. O termo genérico polímero abrange, portanto, o termo "homopolímero", geralmente empregado para se referir a polímeros preparados com apenas um tipo de monômero e o termo "interpolímero" conforme definido abaixo.

"Interpolímero" e "copolímero" significam um polímero preparado através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Esses termos genéricos incluem tanto os polímeros clássicos, ou seja, polímeros preparados com dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados com mais de dois tipos diferentes de monômeros, como por exemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

"Olefina" e termos similares, significam um hidrocarboneto insaturado, alifático ou alicíclico, substituído ou não substituído, tendo uma ou mais ligações duplas. "Olefina substituída" significa uma olefina na qual um ou mais átomos de hidrogênio ligados a qualquer carbono da olefina é substituído com outro grupo, tal como halogênio, arila, arila substituído; cicloalquila, cicloalquila substituído, hetero-cicloalquila, hetero-cicloalquila substituído, halogênio, haloalquila, hidroxí, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro ou uma combinação de dois ou mais de tais substituintes.

"Elastômero" e termos similares significa um polímero similar à borracha que pode ser estirado até pelo menos duas vezes seu comprimento original e que se retrai muito rapidamente até aproximadamente seu comprimento original quando a força exercida sobre o estiramento é liberada.

Um elastômero possui um módulo elástico de cerca de 10.000 psi (68,95 MPa) ou menos e um alongamento geralmente maior que 200% no estado não reticulado à temperatura ambiente utilizando o método de ASTM D638-72.
5 EP274888.

"Elastômero olefínico" e termos similares significam um polímero elastomérico compreendendo pelo menos 50 moles por cento (mol %) de unidades derivadas de uma ou mais olefinas.

10 "Elastômero não-olefínico" e termos similares significam um polímero elastomérico contendo pelo menos 50 moles por cento de unidades derivadas de monômeros que não olefina.

"Elastômero de etileno" e termos similares significam um polímero elastomérico compreendendo pelo menos 50 moles
15 por cento de unidades derivadas de etileno.

"Mistura", "mistura polimérica" e termos similares significam uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Tal mistura pode ou não ser separada em fases. Tal mistura pode ou não conter uma
20 ou mais configurações de domínio, conforme determinado por espectroscopia eletrônica de transmissão, dispersão de luz, dispersão de raios-X e qualquer outro método conhecido no estado da técnica.

"Composição" e termos similares significam uma mistura ou
25 combinação de dois ou mais componentes. Por exemplo, no contexto da preparação de artigo semicondutivo moldado por injeção da presente invenção, uma composição poderia incluir pelo menos uma carga condutiva, pelo menos um elastômero não-olefínico, pelo menos um elastômero
30 olefínico, e pelo menos um iniciador de radical livre.

"Reticulado", "curado" e termos similares significam que o polímero, antes ou após ser moldado num artigo, foi submetido ou exposto a um tratamento que induziu a reticulação e que possui extraíveis de xileno ou decaleno
35 entre 40 e 100 por cento em peso (ou seja, igual ou maior que 40 por cento em peso de teor de gel).

"Reticulável", "curável" e termos similares significam

que o polímero, antes ou após ser moldado num artigo, não é curado ou reticulado e nem foi submetido ou exposto a tratamento que tenha induzido reticulação substancial, embora o polímero compreenda aditivo(s) ou funcionalidade que causam, promovem ou permitem reticulação substancial quando submetido ou exposto a tal tratamento (ex: exposição à água).

Elastômero Olefínico

Os elastômeros olefínicos úteis na prática da presente invenção incluem tanto homopolímeros como interpolímeros poliolefínicos. Exemplos de homopolímeros poliolefínicos são os homopolímeros de etileno e propileno. Exemplos de interpolímeros poliolefínicos são os interpolímeros de etileno/ α -olefina e os interpolímeros de propileno/ α -olefina. A α -olefina é preferivelmente uma α -olefina C_{3-20} linear, ramificada ou cíclica (para os interpolímeros de propileno/ α -olefina, o etileno é considerado uma α -olefina). Exemplos de α -olefinas C_{3-20} incluem propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno e 1-octadeceno. As α -olefinas também podem conter uma estrutura cíclica tal como ciclohexano ou ciclopentano, resultando numa α -olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) e vinil ciclohexano. Embora não sejam α -olefinas no sentido clássico do termo, para fins da presente invenção, certas olefinas cíclicas, tais como norborneno e olefinas relacionadas, são α -olefinas e podem ser usadas em lugar de algumas ou de todas as α -olefinas acima descritas. De forma similar, estireno e suas olefinas relacionadas (por exemplo, α -metilestireno, etc.) são α -olefinas para fins da presente invenção. Copolímeros poliolefínicos ilustrativos incluem etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, e similares. Terpolímeros ilustrativos incluem etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno e etileno/buteno/estireno. Os copolímeros podem ser

aleatórios ou em bloco.

O elastômero olefínico pode também compreender um ou mais grupos funcionais, tal como um éster insaturado ou ácido, e esses elastômeros (poliolefinas) são bastante conhecidos e podem ser preparados através de técnicas de alta pressão convencionais. Os ésteres insaturados podem ser acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila ou carboxilatos de vinila. Os grupos alquila podem ter de 1 a 8 átomos de carbono e preferivelmente de 1 a 4 átomos de carbono. Os grupos carboxilato podem ter de 2 a 8 átomos de carbono e preferivelmente de 2 a 5 átomos de carbono. A porção do copolímero atribuída ao éster comonômero pode estar na faixa de 1 a 50 por cento em peso, com base no peso do copolímero. Exemplos de acrilatos e metacrilatos são o acrilato de etila, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de t-butila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, e acrilato de 2-etilhexila. Exemplos de carboxilatos de vinila são o acetato de vinila, propionato de vinila e butanoato de vinila. Exemplos de ácidos insaturados incluem ácidos acrílicos ou ácidos maleicos.

Grupos funcionais podem também ser incluídos no elastômero olefínico através de enxerto que pode ser conduzido da forma conhecida no estado da técnica. Numa concretização, o enxerto pode ocorrer por meio de funcionalização na presença de radical livre o que tipicamente inclui misturar sob fusão um polímero olefínico, um iniciador de radical livre (tal como um peróxido ou similar) e um composto contendo um grupo funcional. Durante a mistura sob fusão, o iniciador de radical livre reage (mistura sob fusão reativa) com o polímero olefínico para formar radicais de polímero. O composto contendo um grupo funcional liga-se à cadeia principal dos radicais de polímero para formar um polímero funcionalizado. Compostos representativos contendo grupos funcionais incluem, embora não se restrinjam a alcóxissilanos, por exemplo, vinil

trimetoxisilano, vinil trietoxisilano e vinil ácidos carboxílicos e anidridos, por exemplo, anidrido maleico. Exemplos mais específicos de elastômeros olefínicos úteis na presente invenção incluem polietileno de muito baixa densidade VLDPE) (ex: polietileno de etileno/1-hexeno FLEXOMER® fabricado pela The Dow Chemical Company), copolímeros de etileno/ α -olefina lineares homogeneamente ramificados (ex: TAFMER® da Mitsui Petrochemicals Company Limited e EXACT® da Exxon Chemical Company), polímeros de etileno/ α -olefina homogeneamente ramificados, substancialmente lineares (ex: polietileno AFFINITY® e ENGAGE® da The Dow Chemical Company) e copolímeros olefínicos, tais como os descritos em USP 7.355.089 (ex: INFUSE® da The Dow Chemical Company). Os copolímeros olefínicos mais preferidos são os copolímeros de etileno lineares homogeneamente ramificados e substancialmente lineares. Os copolímeros de etileno substancialmente lineares são especialmente preferidos, e descritos com mais detalhes em USP 5.272.236, 5.278.272 e 5.986.028.

Os elastômeros olefínicos úteis na prática da presente invenção também incluem propileno, buteno e outros copolímeros à base de alceno, por exemplo, copolímero compreendendo a maioria das unidades derivadas de propileno e a minoria das unidades derivadas de outra α -olefina (incluindo etileno). Polímeros de propileno representativo úteis na prática da presente invenção incluem os polímeros VERSIFY® da The Dow Chemical Company, e os polímeros VISTAMAXX® da ExxonMobil Chemical Company.

Misturas de qualquer um dos elastômeros olefínicos acima citados podem também ser usadas na presente invenção e os elastômeros olefínicos podem ser misturados ou diluídos com um ou mais de outros polímeros, à medida que, de um modo preferido, os elastômeros olefínicos da presente invenção constituam cerca de pelo menos 50, preferivelmente cerca de pelo menos 75 e mais preferivelmente cerca de pelo menos 80 por cento em peso

do componente de polímero termoplástico da mistura e mantenham sua flexibilidade. Num modo menos preferido e dependendo das propriedades que se busca obter, o teor de elastômero olefínico pode ser inferior a 50% do componente de polímero termoplástico.

Os elastômeros olefínicos, particularmente os elastômeros de etileno, úteis na prática da presente invenção, tipicamente possuem, antes do enxerto, uma densidade inferior a 0,91, preferivelmente inferior a 0,90 gramas por centímetro cúbico (g/cm^3). Os copolímeros de etileno tipicamente possuem uma densidade maior que 0,85, preferivelmente maior que 0,86 g/cm^3 . A densidade é medida através do procedimento ASTM D-792. Geralmente, quanto maior o teor de α -olefina do interpolímero, menor a densidade e mais amorfo o interpolímero. Os copolímeros poliolefínicos de baixa densidade são geralmente caracterizados como semi-cristalinos, tendo boas propriedades ópticas, como por exemplo, alta transmissão de luz visível e UV e baixa opacidade.

Os elastômeros de etileno úteis na prática da presente invenção tipicamente possuem, antes do enxerto, um índice de fusão superior a 0,10 e preferivelmente superior a 1 grama por 10 minutos ($\text{g}/10 \text{ min}$). Os elastômeros de etileno tipicamente possuem um índice de fusão inferior a 500 e preferivelmente inferior a 100 $\text{g}/10 \text{ min}$. O índice de fusão é medido através do procedimento de ASTM D-1238 ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$).

O elastômero olefínico é tipicamente utilizado em quantidades que variam de 10 a 90% em peso, com base no peso da composição. Preferivelmente, o elastômero olefínico é utilizado numa quantidade variando de 20 a 80, mais preferivelmente de 25 a 50% em peso, com base no peso da composição.

Elastômeros Não-Olefínicos

Os elastômeros não-olefínicos úteis na prática da presente invenção incluem os elastômeros de silicone e uretano, borracha de estireno-butadieno (SBR), borracha

de nitrila, cloropreno, fluoroelastômeros, perfluoroelastômeros, poliéter amidas em bloco e polietileno clorossulfonado. Os elastômeros de silicone são poliorganosiloxanos e tipicamente possuem uma fórmula unitária média $R_aSiO_{(4-a)/2}$ que pode ter uma estrutura linear ou parcialmente ramificada, embora seja preferivelmente linear. Cada R pode ser igual ou diferente. R é um grupo hidrocarboneto monovalente substituído ou não substituído, que pode ser, por exemplo, um grupo alquila, tal como metila, etila, propila, butila, e grupos octila; grupos arila, tais como grupos fenila e tolila; grupos aralquila; grupos alquenila, por exemplo, grupos vinila, alila, butenila, hexenila e heptenila; e grupos alquila halogenados, por exemplo, grupos cloropropila e 3,3,3-trifluoropropila. O poliorganosiloxano pode ser terminado com qualquer um dos grupos acima citados ou com grupos hidroxila. Quando R for um grupo alquenila, o grupo alquenila é preferivelmente um grupo vinila ou grupo hexenila. De fato, os grupos alquenila podem estar presentes no poliorganosiloxano em grupos terminais e/ou cadeias laterais de polímero.

Borrachas de silicone ou poliorganosiloxanos representativos incluem, embora não se restrinjam a polidimetilsiloxano com terminação dimetilvinilsiloxi, polidimetilsiloxano com terminação trimetilsiloxi, copolímero de metilvinilsiloxano e dimetilsiloxano com terminação trimetilsiloxi, copolímero de metilvinilsiloxano e dimetilsiloxano com terminação dimetilvinilsiloxi, polidimetilsiloxano com terminação dimetilhidroxisiloxi, copolímero de metilvinilsiloxano e dimetilsiloxano com terminação dimetilhidroxisiloxi, copolímero de metilvinilsiloxano e dimetilsiloxano com terminação metilvinilhidroxisiloxi, polidimetilsiloxano com terminação dimetilhexenilsiloxi, copolímero de metilhexenilsiloxano e dimetilsiloxano com terminação trimetilsiloxi, copolímero de metilhexenilsiloxano e

dimetilsiloxano com terminação dimetilhexenilsiloxi, copolímero de metilfenilsiloxano e dimetilsiloxano com terminação dimetilhexenilsiloxi, copolímero de metilfenilsiloxano e dimetilsiloxano com terminação dimetilhexenilsiloxi, copolímero de metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano e dimetilsiloxano com terminação dimetilvinilsiloxi, e copolímero de metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano e dimetilsiloxano com terminação dimetilhexenilsiloxi.

10 Os elastômeros de uretano são preparados com polímeros reativos, tais como poliéteres e poliésteres e compostos orgânicos com funcionalidade isocianato. Um exemplo típico é o produto de reação de um poliéter com funcionalidade diidroxí e/ou um poliéter com
15 funcionalidade triidroxí com diisocianato de tolueno, de forma que todo o hidroxí seja reagido para formar ligações uretano deixando os grupos isocianato para reação posterior. Este tipo de produto de reação é denominado pré-polímero que pode se autocurar mediante
20 exposição à umidade ou através de adição estequiométrica de policarbinóis ou de outros materiais reativos polifuncionais que reagem com isocianatos. Os elastômeros de uretano são preparados comercialmente com várias relações de compostos de isocianato e poliéteres ou
25 poliésteres.

O mais comum dos elastômeros de uretano são os que contêm poliéteres ou poliésteres com funcionalidade hidroxila e isocianatos poliméricos polifuncionais com baixo peso molecular. Outro material comum para uso com poliéteres e
30 poliésteres com funcionalidade hidroxila é diisocianato de tolueno.

Exemplos não restritivos de borrachas de uretano apropriadas incluem os elastômeros de poliuretano termoplástico da Lubrizol Corporation; poliuretanos termoplásticos ESTANETM, poliuretanos termoplásticos
35 TECOFLEXTM, poliuretanos termoplásticos CARBOTHANETM, poliuretanos termoplásticos TECOPHILICTM, poliuretanos

termoplásticos TECOPLAST™ e poliuretanos termoplásticos TECOTHANE™, todos da Noveon; poliuretanos termoplásticos ELASTOLLAN™ e outros poliuretanos termoplásticos da BASF; bem como materiais de poliuretano termoplástico adicionais da Bayer, Huntsman, Lubrizol Corporation, Merquinsa e outros fornecedores. Borrachas de uretano preferidas são os denominados uretanos "usináveis", tais como os da série MILLATHANE™ da TSI Industries.

Informações adicionais sobre tais materiais de uretano podem ser encontradas em Golding, Polymers and Resins, Van Nostrande, 1959, páginas 325 e seg. e Saunders e Frisch, Polyurethanes, Chemistry and Technology, Parte II, Interscience Publishers, 1964, entre outros.

As borrachas de silicone e uretano podem ser usadas isoladamente ou em combinação entre si, e são tipicamente utilizadas em quantidades variando de 90 a 10% em peso com base no peso da composição. Preferivelmente, as borrachas são usadas numa quantidade variando de 80 a 20, mais preferivelmente de 50 a 75% em peso, com base no peso da composição.

Carga Condutiva

Qualquer carga condutiva que confira resistividade volumétrica inferior a 1.000, preferivelmente inferior a 500 e mais preferivelmente inferior a 250 ohm-cm à composição semicondutiva pode ser usada na prática da presente invenção. Cargas condutivas representativas incluem, embora não se restrinjam a negros de fumo condutivos e particulados metálicos. Os negros de fumo condutivos podem ser selecionados de qualquer negro de fumo relacionado em ASTM D-1765-76, que inclui negros de fumo relacionados de acordo com sua designação ASTM: N110 N242 N326 N358 N568 N765 N270 N327 N363 N601 N774 N166 N285 N330 N375 N650 N785 S212 N293 N332 N440 N660 N787 N294 N339 N472 N683 N880 N220 S300 N347 N539 N741 N907 N231 S301 N351 N542 N754 N990 N234 S315 N356 N550 N762. Obviamente, quaisquer outros negros de fumo de natureza similar e que sejam apropriados e eficazes para uso na

composição de borracha, tais como negros de fumo Ketjenblack EC, Vulcan C e XC e os denominados "negros condutivos", negros de fumo recentes similares a qualquer um dos acima citados, ainda que possam ser designados por outros números, e, obviamente, misturas, estão também incluídos na lista de negros condutivos que podem ser empregados na prática da presente invenção.

Numa concretização, o negro de fumo é um grafeno, tal como grafite, nanotubos de carbono e/ou fulerenos ou suas misturas com outros negros de fumo. O tamanho médio de partícula de tal material é tipicamente de proporções nanoescalares.

Opcionalmente, isoladamente ou com negro de fumo, pelo menos um pó metálico ou partícula metálica de natureza condutiva, pode ser usado como carga condutiva. Esses pós ou partículas metálicos tipicamente possuem um tamanho médio de partícula de 0,1 a 100, mais tipicamente de 0,3 a 30 microns, conforme medido através de alargamento das linhas de difração de raio X. As partículas/pós metálicos podem ter um formato de partícula desejado embora, como se sabe, a seleção do formato possa depender do uso final pretendido do produto carregado com metal. Formas esféricas, plaquetas, formas prismáticas, filamentos e similares podem ser usados.

Metais que podem ser usados como carga condutiva incluem, isoladamente ou em mistura com um ou mais desses outros metais, ou na forma de ligas finamente pulverizadas, alumínio, índio, estanho, chumbo, bismuto, bem como elementos dos Grupos II-B a VII-B do Sistema Periódico incluindo zinco, cádmio, escândio, titânio, zircônio, vanádio, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, rênio, ferro, rutênio, ósmio, cobalto, ródio, irídio, níquel, paládio, platina e similares. São particularmente satisfatórios para conveniência e barateamento relativo o alumínio, zinco, ferro, níquel, estanho, chumbo e prata. Cobre, embora condutivo, pode, em sua forma metálica, ter seu uso questionado em algumas formulações de composição

de borracha.

Misturas de um ou mais negros de fumo com um ou mais pós ou partículas metálicos podem ser empregadas em qualquer proporção relativa, tal como uma relação de peso de 1:99 a 99:1.

As cargas podem carregar ou conter vários revestimentos ou tratamentos de superfície, tais como silanos, ácidos graxos e similares.

A carga condutiva utilizada na prática da presente invenção compreende pelo menos 1, preferivelmente pelo menos 10 e mais preferivelmente pelo menos 20% em peso da composição. A única restrição em relação à quantidade máxima de carga na composição é a imposta por considerações práticas, tais como custo e desempenho, embora tipicamente uma quantidade máxima geral compreenda menos de 40, mais tipicamente menos de 35% em peso da composição.

Aditivos

As composições da presente invenção podem também conter aditivos. Aditivos representativos incluem, embora não se restrinjam a antioxidantes, agentes de cura, co-agentes reticuladores, reforçadores de cura e retardantes de vulcanização prematura ("scorch"), auxiliares de processamento, agentes de acoplamento, estabilizantes ultravioleta (inclusive absorventes UV), agentes antiestáticos, agentes nucleantes, agentes deslizantes, plastificantes (especialmente óleo plastificante), lubrificantes, agentes de controle de viscosidade, secantes, agentes antibloqueio, surfactantes, óleos diluentes, varredores de ácido, retardantes de chama e desativadores de metal. Esses aditivos são tipicamente utilizados de forma convencional e também em quantidades convencionais, como por exemplo, de 0,01% em peso ou menos a 20% em peso com base no peso da composição.

Agentes de cura apropriados incluem os peróxidos orgânicos, mais apropriadamente aqueles com meias-vidas de uma hora a temperaturas superiores a 120°C. Exemplos

de peróxidos orgânicos úteis incluem 1,1-di-t-butil peroxi-3,3,5-trimetilciclohexano, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi) hexano, peróxido de t-butil-cumila, peróxido de di-t-butila, e 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)hexino. Inibidores de vulcanização prematura incluem 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxila (TEMPO) e 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxila (4-hidroxi-TEMPO).

Estabilizantes de luz UV apropriados incluem estabilizantes de luz de amina impedida (HALS) e aditivos de absorvente de luz UV (UVA). Aditivos de absorvente de luz UV (UVA) representativos incluem os tipos benzotriazol, tais como Tinuvin 326 e Tinuvin 328, comercializados pela Ciba, Inc. Misturas de aditivos HAL e UVA são também eficazes. Exemplos de antioxidantes incluem fenóis impedidos tais como tetracis[metileno(3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidro-cinamato)]metano; bis[beta-(3,5-diter-butil-4-hidroxibenzil)metilcarboxietil]-sulfeto, 4,4'-tiobis(2-metil-6-ter-butilfenol), 4,4'-tiobis(2-ter-butil-5-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-ter-butilfenol) e tiodietileno bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi)-hidrocinamato; fosfitos e fosfonitos tais como tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito e di-ter-butilfenilfosfonito; compostos tio tais como dilauriltiodipropionato, dimiristiltiodipropionato, e diasteriltiodipropionato; vários siloxanos, 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizado, n,n'-bis(1,4-dimetilpentil-p-fenilenodiamina), difenilaminas alquiladas, 4,4'-bis(alfa,alfa-dimetilbenzil)difenilamina, difenil-p-fenilenodiamina, di-aril-p-fenilenodiaminas mistas, e outros antidegradantes ou estabilizantes de amina impedida.

Exemplos de auxiliares de processamento incluem, embora não se restrinjam a sais metálicos de ácidos carboxílicos, tais como estearato de zinco ou estearato de cálcio; ácidos graxos tais como ácido esteárico, ácido oléico, ou ácido erúcico; amidas graxas tais como

estearamida, oleamida, erucamida ou N,N'-etileno bis-
estearamida; cera de polietileno; cera de polietileno
oxidado; polímeros de óxido de etileno; copolímeros de
óxido de etileno e de óxido de propileno; ceras vegetais;
5 ceras de petróleo; surfactantes não-iônicos; fluidos de
silicone e polissiloxanos.

Combinação

10 Numa concretização, os componentes das composições
utilizados na prática da presente invenção são
adicionados a um misturador ou extrusora em batelada para
mistura sob fusão. Os componentes podem ser adicionados
em qualquer ordem ou primeiramente preparando-se um ou
mais concentrados para mistura com os outros componentes.
15 Numa concretização, um concentrado ("masterbatch") de
carga condutiva em uma ou numa mistura de resinas é
preparado e então adicionado a outra resina ou resinas.
Os aditivos são geralmente misturados com um ou mais de
outros componentes antes de ser adicionados às resinas
e/ou à carga a granel. Tipicamente, a mistura sob fusão é
20 conduzida a uma temperatura superior à temperatura mais
alta do polímero sob fusão, porém inferior à temperatura
de ativação de peróxido (se um estiver presente). A
composição misturada sob fusão é então liberada para um
molde ou passada por uma matriz para moldagem no artigo
25 desejado, ou convertida em pelotas, filme ou alguma outra
forma para armazenamento ou preparo do material para
alimentação numa próxima etapa de moldagem ou
processamento. Um artigo preferido é um artigo elétrico
moldado preparado através de um processo de moldagem por
30 injeção no qual o material combinado é alimentado para
uma máquina de moldagem por injeção para fabricação de
uma peça moldada de um determinado design. Opcionalmente,
se moldado em pelotas ou alguma configuração similar,
então as pelotas, etc., podem ser revestidas com um
35 agente antibloqueio para facilitar o manuseio durante a
armazenagem.

A combinação das composições pode ser efetuada através de

equipamentos padrão conhecidos no estado da técnica. Exemplos de equipamentos de combinação/formulação são os misturadores internos de batelada, tais como um misturador interno BanburyTM ou BollingTM.

5 Alternativamente, pode-se utilizar os misturadores de rosca simples ou de dupla rosca contínuos, tal como o misturador contínuo Farrel, um misturador (extrusora) de dupla rosca Werner and Pfleiderer ou uma extrusora amassadeira contínua Buss. O tipo de misturador utilizado
10 e suas condições de operação afetam as propriedades da composição, tais como viscosidade, resistividade volumétrica e lisura da superfície extrudada.

Um cabo contendo uma camada semicondutiva compreendendo uma composição da presente invenção pode ser preparado
15 com vários tipos de extrusoras, como por exemplo, dos tipos de rosca simples ou de dupla rosca. Essas composições devem ter capacidade de extrusão em qualquer equipamento apropriado para extrusão de polímero termoplástico. O equipamento de fabricação mais comum
20 para produtos de fios e cabos é uma extrusora de plastificação de rosca simples. Uma descrição de extrusora de rosca simples convencional pode ser encontrada em USP 4.857.600. Um exemplo de coextrusão e de extrusora, pode, portanto, ser encontrado em USP
25 5.575.965. Uma extrusora típica possui uma tremonha em sua extremidade a montante e uma matriz em sua extremidade a jusante. Grânulos de composto polimérico são alimentados por uma tremonha para o interior de um barril da extrusora, que contém uma rosca com filete
30 helicoidal. A relação comprimento/diâmetro do barril e da rosca da extrusora situa-se tipicamente na faixa de cerca de 15:1 a cerca de 30:1. Na extremidade a jusante, entre a extremidade da rosca e da matriz, existe tipicamente um conjunto de filtros (telas) suportado por uma placa
35 perfurada utilizados para filtrar quaisquer contaminantes de particulados grandes do fundido de polímero. A porção de rosca da extrusora é tipicamente dividida em três

seções, a seção de alimentação de sólidos, a seção de compressão ou fusão, e a seção de medição ou bombeamento. Os grânulos do polímero são transportados pela zona de alimentação para o interior da zona de compressão, onde a

5 profundidade do canal de rosca é reduzido para compactar o material, e o polímero termoplástico é fundido através de uma combinação de entrada de calor pelo barril da extrusora e o calor de cisalhamento por atrito gerado pela rosca. A maioria das extrusoras possui zonas

10 múltiplas de aquecimento do barril (mais que duas) ao longo do eixo geométrico do barril de montante a jusante. Cada zona de aquecimento tipicamente possui um aquecedor separado e um controlador térmico para permitir que um perfil de temperatura seja estabelecido ao longo do

15 comprimento do barril. Existem zonas de aquecimento adicionais nos conjuntos de cruzeta e matriz, onde a pressão gerada pela rosca da extrusora faz com que o fundido escoe e seja moldado no produto de fio e cabo que tipicamente se movimenta perpendicularmente ao barril da

20 extrusora. Após a moldagem, as linhas de extrusão termoplástica tipicamente possuem um canal de água para resfriar e solidificar o polímero no produto final de fio ou cabo, e sistemas de coleta em bobina para coletar extensões longas deste produto. Existem muitas variações

25 do processo de fabricação de fios e cabos, por exemplo, há tipos alternativos de designs de rosca, tais como misturador de barreira e outros tipos, bem como equipamentos de processamento alternados, tais como bomba de engrenagem de polímero para gerar a pressão de

30 descarga. As composições descritas neste relatório podem tipicamente ser processadas em qualquer equipamento de fabricação que seja apropriado para extrudar composições para fios e cabos.

Camada Isolante

35 A camada isolante, que é tipicamente adjacente à camada semicondutiva na prática da presente invenção, é bastante conhecida no estado da técnica, podendo sua composição

variar amplamente, o que não é crítico para a prática da presente invenção. A camada isolante pode compreender, por exemplo, um ou mais de um elastômero olefínico, copolímero olefínico em bloco, EPDM, EPR ou silicone, particularmente uma poliolefina funcionalizada, tal como poliolefina enxertada com silano ou copolímero de silano-olefina reticulado com um ou mais agentes reticuladores, por exemplo, silicone com terminação hidroxil. A camada isolante pode ser preenchida ou não preenchida, sendo tipicamente mais espessa que a camada semicondutiva. Camadas isolantes representativas são descritas, entre outros documentos, em USP 5.246.783, WO 00/41187 e EP 1 619 217 A1.

Os exemplos a seguir ilustram várias concretizações da presente invenção. Todas as partes e porcentagens são em peso, salvo se indicado de outra forma.

Concretizações específicas

Preparação de Amostra

Todas as amostras são preparadas utilizando-se um misturador de batelada Bradender de escala laboratorial. O misturador é inicialmente ajustado a 120°C e uma velocidade de rotor de 35 revoluções por minuto (rpm). Primeiramente, as resinas poliméricas são carregadas no misturador, e então o negro de fumo é adicionado lentamente e misturado por 15 minutos. Sempre que possível, a borracha de poliolefina e/ou hidrocarboneto é adicionada primeiro, em seguida o negro de fumo e então a borracha não-poliolefínica, embora isso nem sempre seja possível já que algumas composições tornam o enchimento do misturador impraticável. Em nenhuma circunstância, porém, um concentrado é preparado para adição posterior da borracha não olefínica. Dependendo do nível de negro de fumo e do tipo de resina, as temperaturas de fusão variam de 130 a 140°C no final do ciclo de mistura. Em alguns casos é possível resfriar o material no misturador sem remoção; em outros casos é necessário remover o composto do misturador para resfriamento antes da adição

de peróxido. Nesses casos, o material é recarregado para
adição de peróxido. Em todos os casos, após o peróxido
ser adicionado, a mistura é misturada por mais 10 minutos
5 tempo que a temperatura do composto permaneça abaixo de
125°C para evitar reticulação prematura. O composto assim
preparado é moldado por compressão em placas de 75 mil
que são curadas na prensa (Wabash Modelo #30-1212-451-4ST
MBX) por 10 minutos a 175°C. Os corpos de prova são
10 cortados da placa curada para medições de propriedades
mecânicas. Os componentes da composição e suas
respectivas propriedades são citados na Tabela 1.
Exemplos comparativos são citados na Tabela 2 e os
exemplos da invenção na Tabela 3.

15 Os corpos de prova para o teste de resistividade
volumétrica são placas de 8 x 2 x 0,75", preparados
através de moldagem por compressão do composto de
interesse sob condições termoplásticas. Os corpos de
prova são resfriados à temperatura ambiente e removidos
20 do molde. Os condutores de cobre achatados (16 AWG) são
enrolados em torno de cada placa em cada uma de suas
extremidades para manter os condutores afastados em 2",
estando cada um distante da extremidade da placa em cerca
de 1". As placas envolvidas são recolocadas no molde de 8
25 x 2" e a placa é curada com condutores montados na prensa
por 10 minutos a 175°C. As placas são então resfriadas,
desmoldadas e prontas para o teste.

Tabela 1
Componentes da Composição e Suas Propriedades

Resina	Fornecedor	Descrição	Densidade (g/cm ³)	Índice fusão (I ₂ , 190°C)	Visc. Mooney (ML 1+4, 100°C)	Shore A
ENGAGE 7447	Dow	Elastômero etileno/1- buteno	0,865	5,0		64
ENGAGE 7467	Dow	Elastômero etileno/1- buteno	0,862	1,2		52
NORDEL IP 3722	Dow	borracha hidrocar- boneto	0,880		18	71
NORDEL IP 4640	Dow	borracha hidrocar- boneto	0,860		40	61
NORDEL IP3430	Dow	borracha hidrocarbo- neto	0,860		44	54
SILASTIC GP-30	Dow Corning	Borracha silicone	1,090		N/A	34
SILASTIC 130-25	Dow Corning	borracha silicone	1,090		N/A	22
MILLATHANE 5004	TSE Indus- tries	borracha poliu- retano	1,210		50-70	60

Densidade medida através de ASTM D-792-00, Método B.

I₂ medido através de ASTM D-1238-04 (versão C, condição
5 190°C/2,16 kg)

Viscosidade Mooney medida através de ASTM D-1646-94.

Shore A medida através de ASTM D-2240.

Tabela 2
Exemplos Comparativos

Composições Expressas como % em peso do total				
Exemplo Comparativo	CE1	CE2	CE3	CE4
ENGAGE 7447	63,40			
ENGAGE 7467			20,64	
Nordel IP3722		63,40		
Nordel IP3430			29,48	50,85
Negro de fumo (XC-500)	34,10	34,10	31,45	30,00
Plastificante (SUNPAR 2280)	0,00	0,00	14,74	15,00
Óxido de zinco			1,97	2,00
Peróxido de dicumila	2,50	2,50	1,72	2,15
Total	100,0	100,0	100,0	100,0
Shore A	85	90	67	55
Tração@ruptura (psi)	3028	3079	1132	953
Alongamento@ruptura (%)	291	145	689	653
M100 (psi)	1306	2223	271	165
Resistência ao rasgo Trouser (lbf/pol)	26	14	56	43
Resistividade volumétrica (95°C, 7 dias, ohm-cm)				
Dia 1	233	604	589	1758
Dia 2	246	582	577	1666
Dia 3	257	773	571	1615
Dia 4	400	747	567	1585
Dia 5	893	738	564	1564
Dia 6	1569	759	562	1544
Dia 7	2333	771	558	1534

Shore A medida através de ASTM D-2240.

Tração@ruptura medida através de ASTM D-638.

5 Alongamento@rupturea medido através de ASTM 638.

M100 medido através de ASTM D-638.

Resistência ao rasgo Trouser medida através de ASTM D1938-08.

Resistividade volumétrica medida através de ASTM D-991.

10 CE1 mostra dados para uma mistura de um elastômero poliolefínico (0,865 g/cm³ densidade, 5 MI, Shore A = 64), com 34,1% negro de fumo e 2,5% peróxido. O composto é muito rígido para a aplicação, com Shore A = 85, M100 =

1360 psi, embora com boa resistência à tração, mas com alongamento precário de 291% e baixa resistência ao rasgo. A resistividade volumétrica mostrou-se instável, inicialmente a 233 ohm-cm, aumentando então para mais de 5 2300 ohm-cm após 7 dias de envelhecimento a 95°C.

CE2 mostra dados para uma mistura de uma borracha de hidrocarboneto (0,880 g/cm³ densidade, Shore A = 71) com 34,1% de negro de fumo e 2,5% peróxido. O composto também é rígido para a aplicação, com Shore A = 90, M100 >2000 10 psi, embora com boa resistência à tração, mas com alongamento precário de 145% e baixa resistência ao rasgo. A resistividade volumétrica mostrou-se mais estável do que em CE1, inicialmente a 600 ohm-cm e então aumentando para apenas 771 ohm-cm após 7 dias a 95°C.

15 CE3 mostra dados para uma mistura de um elastômero poliolefínico (0,862 g/cm³ densidade, 1,2 MI, Shore A = 51), uma borracha de hidrocarboneto (0,860 g/cm³ densidade, Shore A = 54) com 31,45% negro de fumo, 14,74% de óleo plastificante para melhorar a flexibilidade, 20 1,97% de óxido de zinco e 1,72% de peróxido. O composto demonstrou flexibilidade significativamente melhorada em relação aos dois primeiros, com Shore A = 67 e M100 = 271, e também alongamento melhorado de 689%, boa resistência à tração, e resistência ao rasgo 25 significativamente melhorada. Neste nível de negro de fumo, a resistividade volumétrica também se mostrou estável a ~560 ohm-cm após 7 dias a 90°C.

CE4 mostra dados para uma mistura de uma borracha de hidrocarboneto (0,860 g/cm³ densidade, Shore A = 54) com 30 30% negro de fumo, 15% de óleo plastificante, 2% óxido de zinco e 2,15% peróxido. O composto também demonstrou flexibilidade significativamente melhorada em relação aos exemplos anteriores, com Shore A = 55, M100 = 165 psi, resistência à tração relativamente boa (953 psi), bom alongamento (653%) e boa resistência ao rasgo. Embora a 35 resistividade volumétrica seja estável após 7 dias a 90°C a ~1550 ohm-cm, neste nível de negro de fumo, o composto

não é aceitável para esta aplicação onde a resistividade volumétrica alvo é de <1000 ohm-cm e preferivelmente de <500 ohm-cm.

Tabela 3

Exemplos da Invenção

5

Exemplos invenção	Composições expressas como % em peso do total						
	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7
ENGAGE 7447	39,02						
ENGAGE 7467		34,15	37,33	19,65			
Nordel IP3722							
Nordel IP3430				19,65	28,38	28,38	33,38
Millathane 5004	39,02	24,39	24,56				
Silastic GP-30				17,68	35,00		
Negro fumo (XC-500)	19,51	24,39	19,65	24,65	25,00	25,00	20,00
Plastificante (Sunpar 2280)		14,63	14,73	14,73	7,50	7,50	7,50
Óxido zinco			1,96	1,96	2,00	2,00	2,00
Peróxido dicumila	2,44	2,44	1,77	1,77	2,15	2,15	2,15
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Shore A	79	69	67	60	59	56	46
Tração@ruptura (%)	309	561	659	833	335	443	578
M100 (psi)	767	313	300	184	278	266	145
Resist.rasgo Trouser (lbf/pol)	80	52	54	43	17,3	18	26
Resistividade volumétrica (95°C, 7 dias, ohm-cm)							
Dia 1	224	56	327	553	76	16	290
Dia 2	199	55	322	534	68	15	265
Dia 3	182	54	323	525	64	15	251
Dia 4	156	54	328	520	61	15	242
Dia 5	123	54	333	515	59	16	237
Dia 6	104	54	340	512	58	17	233
Dia 7	95	54	347	507	57	19	230

O Exemplo 1 mostra dados para uma mistura contendo 39% de um elastômero poliolefínico (0,865 g/cm³ densidade, 5 MI, Shore A = 64), 39% de uma borracha de poliuretano (1,210 den, Shore A=60), 19,5% negro de fumo e 2,44% peróxido.

Se comparado com o CE1, este composto mostra uma Shore A = 79, M100 = 767, alta resistência à tração, alongamento ainda comparavelmente precário, embora uma resistência ao rasgo drasticamente melhorada. O mais importante, porém, apesar de utilizar ~42% menos negro de fumo, possui uma resistividade volumétrica menor e muito mais estável a ~100 ohm-cm após 7 dias de envelhecimento a 95°C.

O Exemplo 2 mostra resultados para uma mistura contendo 34,15% de um elastômero poliolefínico (0,862 g/cm³ densidade, 1,2 MI, Shore A=51), 24,39% de uma borracha de poliuretano (1,210 g/cm³ densidade, Shore A = 60), 14,63% óleo plastificante e 2,44% peróxido. Os dados mostram Shore A melhorada = 69, M100 = 313, boa resistência à tração (952 psi) e alongamento melhorado (561%) e boa resistência ao rasgo. Como no Exemplo 2, com apenas 24,4% de negro de fumo, o composto exibe uma resistividade volumétrica baixa e estável ~55 ohm-cm após 7 dias de envelhecimento a 95°C.

O Exemplo 3 mostra resultados para uma mistura contendo 37,3% de um elastômero poliolefínico (0,862 g/cm³ densidade, 1,2 MI, Shore A=51), 24,56% de uma borracha de poliuretano (1,210 g/cm³ densidade, Shore A = 60), 14,73% óleo plastificante, 19,65% negro de fumo, 1,96 óxido de zinco e 1,77% peróxido. Os dados mostram Shore A do composto mais baixa = 67, M100 = 300, boa resistência à tração (1033 psi) e alongamento melhorado (659%) e boa resistência ao rasgo. Como no Exemplo 2, e com apenas 19,65% de negro de fumo, o composto exibe uma resistividade volumétrica estável ~350 ohm-cm após 7 dias de envelhecimento a 95°C.

O Exemplo 4 mostra resultados para uma mistura contendo 19,65% de um elastômero poliolefínico (0,862 g/cm³ densidade, 1,2 MI, Shore A=51), 19,65% de uma borracha de hidrocarboneto (0,860 g/cm³ densidade, Shore A = 54), 17,68% de uma borracha de silicone (1,090 g/cm³ densidade, Shore A = 34), 24,56% negro de fumo, 14,73% de óleo plastificante, 1,96% óxido de zinco e 1,77%

peróxido. Os dados mostram uma Shore A melhorada = 60, M100 = 184, boa resistência à tração (942 psi), alto alongamento (833%) e boa resistência ao rasgo. Como no Exemplo 2, com apenas 24,56% de negro de fumo, o composto
5 apresenta resistividade volumétrica estável ~520 ohm-cm após 7 dias de envelhecimento a 95°C. Esses resultados devem ser comparados aos do CE3 que utilizou 31,45% de negro de fumo (~22% mais).

O Exemplo 5 mostra resultados para uma mistura de uma
10 borracha de silicone (1,090 g/cm³ densidade, Shore A=34), 25% negro de fumo, 7,5% óleo plastificante, 2,0% óxido de zinco e 2,15% peróxido. Em comparação com CE4, os dados mostram que com apenas 25% de negro de fumo, o composto apresenta resistividade volumétrica estável e muito mais
15 baixa ~60 ohm-cm após 7 dias de envelhecimento a 95°C.

O Exemplo 6 mostra resultados para uma mistura contendo
28,38% de uma borracha de hidrocarboneto (0,860 g/cm³ densidade, Shore A = 54), 35% de uma borracha de silicone (1,090 g/cm³ densidade, Shore A = 22), 25% de negro de
20 fumo, 7,5% óleo plastificante, 2,0% óxido de zinco e 2,15% peróxido. Em comparação com CE4, este composto possui shore A equivalente = 56, embora os dados novamente mostrem que com apenas 25% de negro de fumo, o composto apresenta resistividade volumétrica estável e
25 muito mais baixa ~15 ohm-cm após 7 dias de envelhecimento a 95°C. As propriedades mecânicas desta amostra podem ser também melhoradas, tendo em vista a baixa resistividade volumétrica.

O Exemplo 7 ilustra a forma como as propriedades do
30 composto podem ser balanceadas e mostra os resultados para uma mistura contendo 33,38% de uma borracha de hidrocarboneto (0,860 g/cm³ densidade, Shore A = 54), 35% de uma borracha de silicone (1,090 g/cm³ densidade, Shore A=34), 20% negro de fumo, 7,5% de óleo plastificante,
35 2,0% óxido de zinco e 2,15% peróxido. Em comparação com CE4, os dados mostram shore A muito mais baixa = 46, M100 mais baixo = 145, porém, o mais importante é que com 20%

de negro de fumo, o composto novamente mostra uma resistividade volumétrica estável e muito mais baixa ~230 ohm-cm após 7 dias de envelhecimento a 95°C com balanço melhorado de resistência à tração, alongamento e
5 resistência ao rasgo, em comparação com os Exemplos 5 e 6 acima.

Embora a invenção tenha sido descrita com certos detalhes em todas as concretizações específicas precedentes, o principal objetivo desses detalhes é a ilustração. Muitas
10 variações e modificações podem ser feitas pelo habilitado na técnica sem fugir do escopo e espírito da invenção, conforme descrito nas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo moldado ou extrudado, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos uma camada isolante e pelo menos uma camada semicondutiva, tal camada compreendendo em porcentagem em peso:
- (A) de 1 a 30% em peso de carga condutiva;
 - (B) de 10 a 90% em peso de um elastômero não-olefínico;
 - (C) de 10 a 90% em peso de um elastômero olefínico; e
 - (D) opcionalmente, de 0,5 a 2,5% em peso de peróxido.
2. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser uma peça elétrica ou cabo blindado.
3. Artigo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a carga semicondutiva compreender negro de fumo condutivo.
4. Artigo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a carga semicondutiva compreender um particulado ou pó metálico.
5. Artigo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a carga semicondutiva compreender uma mistura de negro de fumo e de particulado ou pó metálico.
6. Artigo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o polímero não-olefínico ser pelo menos um de resina de silicone e de borracha de uretano.
7. Artigo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o elastômero olefínico ser uma resina de polietileno linear, homogeneamente ramificada.
8. Artigo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de os elastômero não-olefínicos e olefínicos estarem presentes numa relação de peso de elastômero não-olefínico:olefínico entre 10:90 e 90:10.
9. Composição semicondutiva, caracterizada pelo fato de compreender, com base no peso da composição:
- (A) de 1 a 30% em peso de carga condutiva;
 - (B) de 10 a 90% em peso de um elastômero não-olefínico;
 - (C) de 10 a 90% em peso de um elastômero olefínico; e
 - (D) opcionalmente, de 0,5 a 2,5% em peso de peróxido.
10. Artigo, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de a camada isolante compreender uma poliolefina enxertada com silano ou um copolímero de silano-olefina reticulado com silicone com terminação hidroxí.

RESUMO

“ARTIGO MOLDADO OU EXTRUDADO E COMPOSIÇÃO SEMICONDUTIVA”

Artigo moldado ou extrudado, por exemplo, uma peça elétrica ou cabo blindado compreende pelo menos uma
5 camada isolante e pelo menos uma camada semicondutiva, a camada semicondutiva sendo espessa e compreendendo, em porcentagem em peso: A. de a 1 30% em peso de carga condutiva; B. de 10 a 90% em peso de elastômero não-olefínico; C. de 10 a 90% em peso de um elastômero
10 olefínico; e D. opcionalmente, de 0,5 a 2,5% em peso de peróxido. O negro de fumo e/ou particulados ou pó metálicos tipicamente compreendem a carga, borracha de silicone ou de uretano, o elastômero não-olefínico e o elastômero olefínico de EPR e EPDM.