

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 599**

51 Int. Cl.:
C08K 5/07 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08015869 .4**
96 Fecha de presentación: **09.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2163576**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2010**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE POLIOLEFINA PARA CABLES DE TENSIÓN MEDIA/ALTA/EXTRA ALTA QUE COMPRENEN UN ESTABILIZADOR DE TENSIÓN DE TIPO BENZOFENONA.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.03.2012

73 Titular/es:
BOREALIS AG
IZD TOWER WAGRAMERSTRASSE, 17-19
1220 VIENNA, AT

72 Inventor/es:
Hjertberg, Thomas y
Englund, Villgot

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

ES 2 376 599 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de poliolefina para cables de tensión media/alta/extra alta que comprenden un estabilizador de tensión de tipo benzofenona

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina con resistencia a la descarga eléctrica mejorada, a un alambre o cable, en particular a un cable de tensión media, alta o extra alta, que comprende tal composición, y al uso de tal composición para la producción de un alambre o cable, en particular un cable de tensión media, alta o extra alta.

10 Un cable de energía eléctrica de media tensión típico, habitualmente usado para tensiones de 6 a 36 kV, un cable de alta tensión típico usado para tensiones mayores de 36 kV, y un cable de extra alta tensión típico usado para tensiones mayores de 220 kV, comprende uno o más conductores en un núcleo de cable que está rodeado por varias capas de materiales poliméricos, incluyendo una capa semiconductor interna, seguida por una capa aislante, y después por una capa semiconductor externa. Estas capas normalmente están entrecruzadas. A estas capas se les pueden añadir capas adicionales, tales como una cinta metálica o una capa protectora de alambre, pantallas y, por último, capa(s) de revestimiento más externa(s). Las capas del cable se basan en diferentes tipos de composiciones poliméricas. Como materiales aislantes, actualmente se usan predominantemente poliolefinas entrecruzadas como polietileno de baja densidad entrecruzado.

20 Es un fin constante de los fabricantes de cables aumentar la resistencia a la descarga eléctrica de los materiales de cables, en particular los materiales aislantes de cables, para alcanzar mayor seguridad o desarrollar nuevas construcciones de cables donde el aislamiento se somete a mayor esfuerzo. Los defectos en el aislamiento ponen un límite sobre el espesor de aislamiento mínimo y por tanto al esfuerzo de diseño eléctrico máximo aplicado al cable. Se sabe que reducir la cantidad de contaminantes en el material aislante asegura una alta fiabilidad en las construcciones de cables de alta tensión. Sin embargo, actualmente ya usan materiales superlimpios para aislamiento y las mejoras en la resistencia a la descarga eléctrica por la reducción adicional de contaminantes están asociadas con un aumento significativo en el coste.

30 Se sabe además que usar aditivos activos, es decir los denominados estabilizadores de tensión, aumenta la resistencia a la descarga eléctrica de los materiales aislantes del cable. Por ejemplo, en el documento US 3.482.033 se divulga el uso de una mezcla de aceite de hidrocarburo no volátil de alto contenido aromático o un hidrocarburo muy aromático de baja fusión junto con estabilizadores de tensión activos tales como polihalopolifenilos o aromáticos que contienen grupo nitro.

35 El documento US 2003/0013780 A1 divulga una composición de olefina termoplástica que incluye un componente básico de poliolefina termoplástica y al menos un fotoiniciador que puede ser un compuesto benzofenona tal como, por ejemplo, una cetona de Michler.

40 La patente de EE UU no. 1.787.065 se refiere a un método de tratamiento de caucho y el uso de benzofenonas para disminuir el deterioro del caucho para la fabricación de neumáticos.

45 El documento JP-A-60-112840 divulga composiciones de caucho en las que se incorporan aminobenzofenonas sustituidas como aditivos en la fabricación de neumáticos para disminuir la resistencia a la rodadura y para mejorar el rendimiento de frenada sobre carretera mojada.

50 Además, se conocen los estabilizadores de tensión del documento WO 01/08166. En este documento, se divulgan estabilizadores de tensión basados en benzofenona como molécula núcleo sustituida con grupos alquilo, arilo, alcoxi y ariloxi.

55 Sin embargo, todavía existe la necesidad para estabilizadores de tensión que mejoren la resistencia a la descarga eléctrica de composiciones de poliolefina usadas para aislamiento de cables de tensión media/alta/extra alta. Tales compuestos estabilizadores de tensión habitualmente deben tener un potencial de ionización bajo para disminuir la energía de electrones de alta energía y por tanto aumentar la resistencia a la descarga eléctrica de forma eficaz (véase, por ejemplo, A.C. Ashcraft, A.M. Eichhorn y S.R.G., "Laboratory Studies of Treeing in Solid Dielectrics and Voltage Stabilization of Polyethylene" presentado como I.E.E.E. International Symposium on Electrical Insulation, Montreal, Canadá, 1976).

60 Al mismo tiempo, los compuestos deben ser solubles en la poliolefina, habitualmente polietileno entrecruzado, usada como polímero matriz en la composición y, además, deben mostrar tendencia de migración baja, de modo que la pérdida del compuesto en el material aislante con el tiempo sea tan baja como sea posible.

65 Aún más, como las composiciones aislantes habitualmente son poliolefinas entrecruzadas, el estabilizador de tensión debe ser compatible tanto como sea posible con los agentes de entrecruzamiento comúnmente usados, tales como peróxidos orgánicos, de modo que, por una parte, el proceso de entrecruzamiento no esté afectado negativamente y, por otra parte, el estabilizador de tensión no reaccione o se descomponga lo que reduciría su

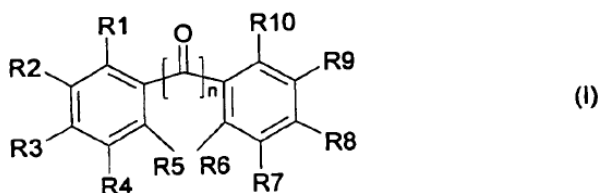
eficacia o incluso, en el peor caso, lo haría inactivo. Por supuesto, el estabilizador de tensión también debe ser compatible en este sentido con respecto a todos los otros componentes de la composición de poliolefina.

Por tanto, es un objeto proporcionar un estabilizador de tensión para mejorar la resistencia a la descarga eléctrica de una composición de poliolefina, en especial para el uso como una composición aislante en un cable de tensión media/alta/extra alta, que tiene las propiedades mencionadas anteriormente, en particular proporciona una mejora significativa en la descarga eléctrica, preferiblemente tiene también una buena solubilidad en la matriz de poliolefina y una baja tendencia de migración, y más preferiblemente es compatible con respecto a otros componentes de la composición de poliolefina, en particular con agentes de entrecruzamiento.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los objetos anteriores se pueden alcanzar mediante el uso de un derivado de benzofenona, que comprende uno o más sustituyentes en los grupos fenilo de la molécula de benzofenona que comprende un grupo amino, como compuesto estabilizador de tensión.

Por tanto, la presente invención proporciona una composición de poliolefina que comprende

- (i) una poliolefina (A),
- (ii) un derivado de benzofenona (B) que comprende, preferiblemente consiste en, la unidad estructural según la siguiente fórmula (I):



en donde

uno o más de los átomos de carbono en los anillos de fenilo a los que está unido el residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 también puede ser un heteroátomo, tal como N, en cuyo caso el respectivo residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 no está presente;

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos;

o al menos dos de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 junto con los átomos de anillo del sistema de anillos de la fórmula (I) a los que están unidos, forman un anillo adicional aromático o no aromático fusionado al sistema de anillos de fórmula (I), y en donde el sistema de anillos de fórmula (I) con dicho al menos un anillo adicional fusionado puede tener además de uno a ocho sustituyentes, R1' a R8', cada uno de los cuales se selecciona independientemente de dichos mismos grupos que R1 a R10; y

n = de 1 a 10;

siempre que

- (i) al menos uno de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10, o si están presentes, al menos uno de dichos R1' a R8', sea un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos y que contiene un grupo amino, en donde el grupo hidrocarbilo se define como en la reivindicación 1.

El término "grupo hidrocarbilo" indica cualquier sustituyente que está compuesto de átomos de carbono e hidrógeno independientemente del grado de saturación, por ejemplo, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo y grupos aromáticos compuestos de C y H. Donde se indica que el grupo hidrocarbilo puede contener heteroátomos estos son átomos diferentes de C y H, tales como Si, N, P, O o S, típicamente N u O.

Se ha determinado que el uso de los compuestos anteriores como estabilizadores de tensión da composiciones de poliolefina aislantes con resistencia a la descarga eléctrica significativamente mejorada. La mejora en la resistencia a la descarga eléctrica se puede ver de los altos valores de la estabilidad de campo molar medido como en el presente documento posteriormente. Además, los compuestos tienen una buena solubilidad en la matriz de poliolefina y baja tendencia de migración y son compatibles con los otros componentes de la composición de poliolefina, en particular con agentes de entrecruzamiento.

Preferiblemente, el grupo amino que según la condición (i) está contenido en dicho grupo hidrocarbilo que es al menos uno de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10, o si está presente, al menos uno de dichos R1' a

R8', es un grupo amino terciario. Un grupo amino terciario, en lo que sigue abreviado a grupo amino terc, es un grupo amino que tiene tres sustituyentes hidrocarbilo que pueden contener heteroátomos en el átomo de N.

Dicho al menos uno de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10, o si está presente, al menos uno de dichos R1' a R8' que según la condición (i) es un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos y que contiene un grupo amino, en donde el grupo hidrocarbilo se selecciona de los grupos de $-N(R11)(R12)$ y $-Ar-N(R11)(R12)$, en donde R11 y R12 son independientemente grupos hidrocarbilo que pueden contener heteroátomos, y Ar es un grupo arilo que puede contener heteroátomos y R11 y R12 independientemente contienen de 4 a 30 átomos de carbono.

Preferiblemente, en los compuestos con las unidades estructurales según la fórmula (I) todos los átomos en los anillos de fenilo o naftilo que los que está unido un residuo R1 a R10 son átomos de carbono.

Además, preferiblemente, R11 y R12, independientemente son un grupo arilo o alquilo, más preferiblemente un grupo alquilo, y aún más preferiblemente son un grupo alquilo lineal, que puede o no contener un grupo funcional en el extremo, que, si está presente, preferiblemente es un $-CH=CH_2$, un halógeno, un hidroxilo, grupo ácido carboxílico o haluro ácido.

Preferiblemente Ar es un grupo fenilo sustituido o sin sustituir, preferiblemente sin sustituir.

El número n en la fórmula (I) preferiblemente es de 1 a 3, más preferiblemente es 1 o 2, y lo más preferiblemente es 1.

Además, preferiblemente, los compuestos que comprenden, o consisten en, una unidad estructural según la fórmula (I) están libres de sustituyentes halógenos o sustituyentes que contienen átomos de halógeno.

Además se prefiere que en las unidades estructurales según la fórmula (I) uno o dos de R1 a R10 o, si están presentes, de R1' a R8' sea o sean grupos hidrocarbilo que comprenden un grupo amino en cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente, y el resto de R1 a R10, o, si están presentes, R1' a R8', sean H.

En tales casos donde dos o más de R1 a R10 o, si están presentes, R1' a R8', sean grupos hidrocarbilo como se ha descrito, se prefiere que estos grupos hidrocarbilo estén separados por al menos un átomo de anillo adicional, por ejemplo, estén localizados en grupos fenilo diferentes o estén en posición meta entre sí si los dos grupos están unidos al mismo grupo fenilo en la estructura de la fórmula (I).

En una primera forma de realización preferida, el derivado de benzofenona (B) comprende, o consiste en, una unidad estructural en la que en la fórmula (I) R3 y R8 independientemente son un grupo $N(R11)(R12)$, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R9 y R10 son H, y $n = 1$, en donde R11 y R12 tienen el significado que se ha definido en cualquiera de las formas de realización anteriores.

Un ejemplo para y una forma de realización preferida del derivado de benzofenona (B) de la primera forma de realización preferida es N,N,N',N'-tetraoctil-benzofenona-4-4'-diamina.

En una segunda forma de realización preferida, el derivado de benzofenona (B) comprende, o consiste en, una unidad estructural en la que en la fórmula (I) R3 es un grupo $N(R11)(R12)$, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son H, y $n = 1$, en donde R11 y R12 tienen el significado que se ha definido en cualquiera de las formas de realización anteriores.

Un ejemplo para y una forma de realización preferida del derivado de benzofenona (B) de la segunda forma de realización preferida es N,N-dioctilbenzofenona-4-amina.

Se prefiere en todas las formas de realización anteriores que el derivado de benzofenona (B) consista en la unidad estructural descrita para la forma de realización particular. Sin embargo, para todos los casos donde el/los sistema(s) aromático(s) de fórmula (I) contiene(n) al menos dos sustituyentes, también es posible que las unidades estructurales de cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente formen estructuras oligoméricas, para aumentar el peso molecular.

Es además posible y también está dentro del ámbito de la invención unir el compuesto (B) a uno o más componentes adicionales de la composición de poliolefina de la invención, por ejemplo, unirlo a la poliolefina (A).

Esto se puede hacer mediante copolimerización de comonómeros que contienen estabilizadores de tensión y monómeros "regulares" de por ejemplo, poliolefina (A), o mediante injerto de compuestos estabilizadores de tensión adecuados en un esqueleto polimérico.

Preferiblemente, el compuesto (B) está presente en la composición en una cantidad desde el 0,001 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 5% en peso, aún más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 4%

en peso, aún más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 2% en peso.

5 La poliolefina (A) puede ser cualquier material de poliolefina adecuado para ser usado para la producción de una capa de cable, preferiblemente capa de cable de energía eléctrica, más preferiblemente una capa aislante de un cable de energía eléctrica.

10 La poliolefina (A) preferiblemente comprende, o consiste en, un polietileno o un polipropileno. Donde en el presente documento se hace referencia a un "polímero", por ejemplo, polietileno, esto se pretende que signifique tanto un homo- como un copolímero, por ejemplo un homo- y copolímero de etileno.

15 Donde la poliolefina (A) comprende, o consiste en, un polietileno, el polímero se puede producir en un proceso de alta presión o en un proceso de baja presión en presencia de un catalizador, por ejemplo un catalizador de cromo, Ziegler-Natta o de sitio único, lo que produce un polietileno unimodal o multimodal.

Donde la poliolefina (A) comprende, o consiste en, un polipropileno, este puede ser un homo- o copolímero de propileno unimodal o multimodal y/o un polipropileno heterofásico.

20 Además, donde la poliolefina (A) comprende, o consiste en, un polipropileno, se prefiere que tenga un MFR₂ (230°C, 2,16 kg) desde 0,001 hasta 25 g/10 min.

25 En una forma de realización preferida, la poliolefina (A), comprende o consiste en un homo- o copolímero de etileno. En el caso de un copolímero de etileno, se prefiere que incluya desde el 0,001 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 40% en peso, aún más preferiblemente menos del 35% en peso, aún más preferiblemente menos del 30% en peso, más preferiblemente menos del 25% en peso de uno o más comonómeros.

Preferiblemente, la densidad del homo o copolímero de etileno es mayor de 0,860 g/cm³.

30 Además, preferiblemente, la densidad del homo o copolímero de etileno no es mayor de 0,960 g/cm³.

El MFR₂ (2,16 kg, 190°C) del homo o copolímero de etileno preferiblemente es desde 0,01 hasta 50 g/10 min, más preferiblemente es desde 0,1 hasta 20 g/10 min, aún más preferiblemente es desde 0,2 hasta 15 g/10 min, y lo más preferiblemente es desde 0,2 a 10 g/10 min.

35 Aún más, se prefiere que la poliolefina (A) comprenda o consista en un polietileno que se ha producido por un proceso de alta presión usando polimerización de radicales libres lo que produce preferiblemente un polietileno de baja densidad (PEBD). En general, la polimerización se realiza a presiones de 120 a 350 MPa y a temperaturas de 150 a 350°C.

40 El PEBD puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno.

Como comonómero en el copolímero de etileno, se puede usar una alfa-olefina no polar, sola o además con tipos adicionales de comonómeros. Tales alfa-olefinas también pueden comprender insaturación adicional presente, por ejemplo, en comonómeros poliinsaturados tales como dienos.

45 Las alfa-olefinas no polares preferidas son alfa olefinas de C₃-C₂₀, preferiblemente se usan como comonómeros alfa-olefinas de C₃ a C₁₀, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno, comonómeros poliinsaturados preferiblemente dienos no conjugados de C₈ a C₁₄, tales como un dieno no conjugado de C₈ a C₁₄, por ejemplo, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, o cualquier mezcla de los mismos. Ejemplos adicionales de comonómeros poliinsaturados son dienos que como 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno o mezclas de los mismos se pueden mencionar.

50 También es posible usar comonómeros polares, opcionalmente en combinación con el/los comonómero(s) de alfa olefina no polar. Preferiblemente, como unidades monoméricas polares, se usan compuestos que contienen grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo, éter y grupos éster.

55 Aún más preferiblemente, las unidades monoméricas polares se seleccionan del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y acetatos de vinilo o mezclas de los mismos. Más preferido, los comonómeros se seleccionan de acrilatos de alquilo de C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo de C₁ a C₆ y acetato de vinilo. Aún más preferiblemente, el copolímero polar comprende un copolímero de etileno con acrilatos de alquilo de C₁ a C₄, tales como metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo, o cualquier mezcla de los mismos.

60 Si están presentes unidades de comonómero polar en la poliolefina (A) se prefiere que la cantidad sea como se define anterior y posteriormente.

65

Si el PEBD es un copolímero, se prefiere que incluya desde el 0,001 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 40% en peso, aún más preferiblemente menos del 35% en peso, aún más preferiblemente menos del 30% en peso, más preferiblemente menos del 25% en peso de uno o más comonómeros.

5 La poliolefina (A) preferiblemente es entrecruzable. El entrecruzamiento se puede lograr, por ejemplo, incluyendo además un agente de entrecruzamiento en la composición o mediante la incorporación de grupos entrecruzables en la poliolefina (A).

10 En una forma de realización preferida, la composición de polímero según la presente invención comprende además un agente de entrecruzamiento.

15 En el contexto de la presente invención, un agente de entrecruzamiento se define que es cualquier compuesto capaz de generar radicales que puede iniciar una reacción de entrecruzamiento. Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento contiene al menos un enlace O-O- o al menos un enlace -N=N-.

20 El agente de entrecruzamiento, por ejemplo un peróxido, preferiblemente se añade en una cantidad de menos del 10% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 5,0% en peso, aún más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3,0% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,15 hasta el 2,6% en peso, basado en el peso de la composición de polímero entrecruzable.

25 Como peróxidos como ejemplos no limitantes de agentes de entrecruzamiento están, entre otros, di-tert-amilperóxido, 2,5-di(tert-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, 2,5-di(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, tert-butilcumilperóxido, di(tertbutil)peróxido, dicumilperóxido, bis(tertbutilperoxiisopropil)benceno, butil-4,4-bis(tert-butilperoxi)-valerato, 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, tert-butilperoxibenzoato, dibenzoilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, 1,1-di(tert-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(tert-amilperoxi)ciclohexano o cualquier mezcla de los mismos.

30 Preferiblemente, el peróxido se selecciona de 2,5-di(tert-butilperoxi)-2,5-dimetil-hexano, di(tert-butilperoxi-isopropil)benceno, dicumilperóxido, tert-butilcumilperóxido, di(tert-butil)peróxido o mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el peróxido es dicumilperóxido.

Se prefiere que el entrecruzamiento se realice incluyendo un agente de entrecruzamiento, tal como un peróxido en cualquiera de las formas de realización mencionadas anteriormente, en la composición.

35 Sin embargo, el entrecruzamiento también se puede lograr mediante grupos silano hidrolizables, que pueden estar presentes en la poliolefina (A). Por tanto, la poliolefina (A) también puede comprender o consistir en una poliolefina entrecruzable que contiene grupos silano hidrolizables. Los grupos silano hidrolizables típicamente se entrecruzan mediante un catalizador de condensación en presencia de agua.

40 Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en la poliolefina mediante copolimerización de, por ejemplo, monómeros de etileno con comonómeros que contienen un grupo silano o mediante injerto, es decir, mediante modificación química del polímero por la adición de grupos silano principalmente en una reacción de radical libre. Ambos métodos se conocen bien en la técnica.

45 En el caso de que la poliolefina (A) comprenda o consista en una poliolefina insaturada, es decir una poliolefina que comprende dobles enlaces carbono-carbono entonces preferiblemente la poliolefina tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,2 o más, aún más preferiblemente de 0,3 o más, y lo más preferiblemente más de 0,37.

50 El límite superior de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono presente en el polímero no está limitado y puede ser preferiblemente menos de 5,0/1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 3,0/1000 átomos de carbono o más preferiblemente menos de 2,5/1000 átomos de carbono.

55 Cuando se usa en combinación con la poliolefina insaturada el término "cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono" se refiere a esos dobles enlaces que se originan de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos trans-vinileno. La cantidad de cada tipo de doble enlace se mide como se indica en la parte experimental.

60 La incorporación de la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono en el componente poliolefina permite lograr propiedades de entrecruzamiento mejoradas.

La cantidad total de grupos vinilo es preferiblemente mayor de 0,02/1000 átomos de carbono, más preferiblemente mayor de 0,05/1000 átomos de carbono, aún más preferiblemente mayor de 0,08/1000 átomos de carbono y lo más preferiblemente mayor de 0,11/1000 átomos de carbono.

65 Preferiblemente, la cantidad total de grupos vinilo es menor de 4,0/1000 átomos de carbono.

La poliolefina (A) insaturada preferida es un polietileno insaturado o un polipropileno insaturado. Más preferiblemente, la poliolefina insaturada es un polietileno insaturado y más preferiblemente un homo o copolímero insaturado o incluso más preferiblemente un homo o copolímero de PEBD insaturado.

- 5 Preferiblemente, la poliolefina insaturada se prepara mediante copolimerización de al menos un monómero de olefina con al menos un comonómero poliinsaturado.

10 En una forma de realización preferida, el comonómero poliinsaturado consiste en una cadena lineal de carbono con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 átomos de carbono entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal.

También se puede usar siloxanos que tienen la siguiente fórmula:

15 $\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}=\text{CH}_2$, en donde $n = 1$ o mayor

como un comonómero poliinsaturado. Como ejemplo, se puede mencionar divinilsiloxanos, por ejemplo alfa,omega-divinilsiloxano.

20 Además del comonómero poliinsaturado, se pueden usar opcionalmente comonómeros adicionales, preferiblemente comonómeros de alfa olefina de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ no polar, más preferiblemente comonómeros de alfa olefina de C_3 a C_{10} sin insaturación adicional, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno y/o 1-noneno, comonómeros polares o cualquier mezcla de los mismos.

25 También es posible usar comonómeros polares, opcionalmente en combinación con el/los comonómero(s) de alfa olefina no polar. Preferiblemente, como unidades monoméricas polares, se usan compuestos que contienen grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo, éter y grupos éster.

30 Aún más preferiblemente, las unidades monoméricas polares se seleccionan del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y acetatos de vinilo o mezclas de los mismos. Más preferido, los comonómeros se seleccionan de acrilatos de alquilo de C_1 a C_6 , metacrilatos de alquilo de C_1 a C_6 y acetato de vinilo. Aún más preferiblemente, el copolímero polar comprende un copolímero de etileno con acrilatos de alquilo de C_1 a C_4 , tales como metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo, o cualquier mezcla de los mismos.

35 Si están presentes unidades de comonómero polar en la poliolefina (A) se prefiere que la cantidad sea como se ha definido anteriormente.

40 Cuando se prepara la poliolefina insaturada tal como un polietileno insaturado en un proceso a alta presión, la polimerización en general se realiza a presiones en el intervalo de 120 a 350 MPa y a temperaturas en el intervalo de 150 a 350°C.

La poliolefina puede ser unimodal o polimodal, por ejemplo, bimodal.

45 En una forma de realización preferida, la poliolefina (A) como polietileno o el polietileno preferiblemente insaturado contiene al menos el 50% en peso de unidades monoméricas de etileno.

Se prefiere polietileno, o preferiblemente polietileno insaturado, de baja densidad.

50 Además de los componentes poliolefina (A) y el compuesto aromático (B), la composición de polímero puede comprender más componentes, que pueden ser, por ejemplo, de cualquier tipo de otro polímero.

En una forma de realización, la composición de polímero de la invención comprende además un copolímero polar (C).

55 Los copolímeros polares (C) preferiblemente son copolímeros de olefinas, más preferiblemente copolímeros de propileno o etileno que contienen comonómeros polares, preferiblemente los definidos anteriormente.

60 Preferiblemente la composición de polímero comprende además un retardador de abrasión. En el contexto de la presente invención, un "retardador de abrasión" se define que es un compuesto que reduce la formación de abrasión durante la extrusión de una composición de polímero, a temperaturas de extrusión típicas usadas, si se compara con la misma composición de polímero extruída sin dicho compuesto. Además de las propiedades de retrasar la abrasión, el retardador de abrasión puede producir simultáneamente efectos adicionales como potenciar, es decir, aumentar el rendimiento de entrecruzamiento durante el paso de entrecruzamiento.

65 Los retardadores de abrasión preferidos son dímeros insaturados de monómeros de alfa-metil alqueno aromáticos, tal como 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno sustituido o sin sustituir, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, ésteres y éteres que contienen vinilo monofuncional, hidrocarburos monocíclicos que tienen al menos

dos o más dobles enlaces, o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el retardador de abrasión se selecciona de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno sustituido o sin sustituir o mezclas de los mismos.

5 Preferiblemente la cantidad de retardador de abrasión está en el intervalo desde el 0,005 hasta el 1,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo desde el 0,01 hasta el 0,8% en peso, basado en el peso de la composición de poliolefina entrecruzable. Intervalos adicionales preferidos son desde el 0,03 hasta el 0,75% en peso, desde el 0,05 hasta el 0,70% en peso y desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso, basado en el peso de la composición de poliolefina entrecruzable.

10 La composición polimérica puede contener aditivos adicionales, tales como antioxidante(s), estabilizante(s), ayuda(s) de procesamiento y/o potenciador(es) de entrecruzamiento. Como antioxidante, se pueden mencionar fenoles con impedimento o semiimpedimento estérico, aminas aromáticas, aminas alifáticas con impedimento estérico, fosfatos orgánicos, compuestos tio y mezclas de los mismos.

15 Los potenciadores de entrecruzamiento típicos pueden incluir compuestos que contienen al menos 1, preferiblemente al menos 2, grupos insaturados, por ejemplo grupos vinilo o alilo, tal como un compuesto alifático o aromático, un éster, un éter o una cetona, que contiene al menos 1, preferiblemente al menos 2, grupo(s) insaturado(s), tal como un cianurato, un isocianurato, un fosfato, un orto formato, un éter alifático o aromático o un éster alílico de ácido benceno tricarbóxico. Ejemplos de ésteres, éteres y cetonas son compuestos seleccionados de los grupos generales de diacrilatos, triacrilatos, tetraacrilatos, trialilcianurato, trialilisocianurato, o cualquier mezcla de los mismos, que tienen, por ejemplo un trialilcianurato, trialilisocianurato, y di-, tri- o tetraacrilatos.

20 Como aditivos adicionales se pueden mencionar aditivos retardadores de llama, depuradores de ácidos, relleno(s) inorgánico(s), preferiblemente seleccionados de negro de carbón o relleno retardador de llama, retardador(es) de arborescencia en agua y otro(s) estabilizador(es) de tensión.

25 Si usa un antioxidante, opcionalmente una mezcla de dos o más antioxidantes, la cantidad añadida puede variar desde el 0,005 hasta el 2,5% en peso, basado en el peso de la composición de polímero.

30 En general, si se usa un polietileno en la composición, el/los antioxidante(s) se añade(n) preferiblemente en una cantidad desde el 0,005 hasta el 1,5% en peso, más preferiblemente 0,01-1,2% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,04 hasta el 0,80% en peso, basado en el peso de la composición de polímero.

35 De forma similar, si se usa un polipropileno en la composición, el/los antioxidante(s) preferiblemente se añade(n) en una cantidad desde el 0,005 hasta el 2% en peso, más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 1,5% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 1% en peso, basado en el peso de la composición de polímero.

40 Pueden estar presentes aditivo(s) adicional(es) en una cantidad desde el 0,001 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,005 hasta el 3% en peso, y aún más preferiblemente desde el 0,005 hasta el 2% en peso, basado en el peso de la composición de polímero. Los aditivos retardadores de llama y rellenos inorgánicos se pueden añadir en cantidades mayores.

45 Si se usa para capas semiconductoras, la composición puede comprender negro de carbón en las cantidades habituales, preferiblemente en una cantidad desde el 10 hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% en peso.

50 El MFR₂ (2,16 kg, 190°C) de la composición polimérica preferiblemente es desde 0,01 hasta 50 g/10 min, más preferiblemente es desde 0,1 hasta 20 g/10 min, y lo más preferiblemente es desde 0,2 hasta 10 g/10 min cuando no está presente relleno inorgánico.

La poliolefina (A) y el compuesto (B), opcionalmente en combinación con uno o más aditivos adicionales discutidos anteriormente, se pueden mezclar por cualquier técnica de mezclado convencional para producir la composición polimérica de la invención.

55 La composición polimérica preferiblemente contiene dobles enlaces carbono-carbono en una cantidad de al menos 0,1/1000 átomos de carbono, o preferiblemente al menos 0,2/1000 átomos de carbono o más preferido 0,30/1000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono presentes en la composición de polímero no está limitado y puede ser preferiblemente de menos de 5,0/1000 átomos de carbono, preferiblemente de menos de 3,0/1000 átomos de carbono o más preferiblemente de menos de 2,5/1000 átomos de carbono.

60 La cantidad total de dobles enlaces de la composición polimérica entrecruzable se basa en grupos vinilo, vinilideno y trans-vinileno/1000 átomos de carbono de componente (A) y/o cualquier componente adicional en la composición polimérica que comprende tales grupos.

65

Los dobles enlaces C-C presentes en la composición polimérica incluyen grupos vinilo y la cantidad total de dichos grupos vinilo es, en el orden de preferencia dado, de al menos 0,02/1000 átomos de carbono, al menos 0,05/1000 átomos de carbono, al menos 0,08/1000 átomos de carbono, al menos 0,1/1000 átomos de carbono o al menos 0,11/1000 átomos de carbono.

5 El límite superior de la cantidad total de grupos vinilo presentes en la composición polimérica es típicamente, en orden de preferencia dado, de hasta 4,0/1000 átomos de carbono, de hasta 3,0/1000 átomos de carbono, de hasta 2,5/1000 átomos de carbono, o de hasta 2,0/1000 átomos de carbono.

10 Según esto, la cantidad total de grupos vinilo, si están presentes, contribuye a la cantidad total de dobles enlaces C-C presentes en la composición polimérica. La cantidad total de grupos vinilo puede consistir, por ejemplo, en cualquiera de los grupos vinilo mencionados anteriormente del polímero y, si están presentes, otros aditivos tales como potenciadores, retardadores de abrasión u otro(s) aditivo(s) adicional(es) añadidos.

15 A partir de la composición polimérica descrita anteriormente, se puede preparar una composición entrecruzada mediante mezcla con un agente de entrecruzamiento, seguido por tratamiento en condiciones de entrecruzamiento, lo que aumenta así el nivel de entrecruzamiento. El entrecruzamiento se puede realizar por tratamiento a temperatura aumentada, por ejemplo, a una temperatura de al menos en el intervalo de 150-160°C. Cuando se usan peróxidos, el entrecruzamiento generalmente se inicia aumentando la temperatura a la temperatura de descomposición del peróxido correspondiente. Cuando el peróxido se descompone, se generan radicales libres del peróxido. Estos radicales inician entonces la reacción de entrecruzamiento.

20 La cantidad de aditivo(s) en la composición de poliolefina según la invención es en general desde el 0,05 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 12% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 10% en peso.

25 A partir de la composición polimérica de la presente invención, se puede preparar un artículo multicapa en donde al menos una capa comprende dicha composición polimérica. Cuando se inicia el entrecruzamiento, se obtiene un artículo multicapa entrecruzado. Preferiblemente, el artículo multicapa (entrecruzado o no) es un cable, preferiblemente un cable eléctrico.

30 En el contexto de la presente invención, un cable eléctrico se define que es un cable que transfiere energía que opera a cualquier tensión. La tensión aplicada al cable eléctrico puede ser alterna (CA), directa (CD) o transitoria (impulso).

35 En una forma de realización preferida, el artículo multicapa es un cable eléctrico que opera a tensiones mayores de 1 kV. En otras formas de realización preferidas, el cable eléctrico preparado según la presente invención opera a 6 kV o más.

40 El cable eléctrico se puede preparar en un proceso en donde la composición de la presente invención, opcionalmente en combinación con un agente de entrecruzamiento, se aplica sobre un sustrato por extrusión. En tal proceso de extrusión, la secuencia de mezcla de los componentes de la composición puede variar, como se explica a continuación.

45 Según una forma de realización preferida, la poliolefina (A), opcionalmente en combinación con otro(s) componente(s) polimérico(s), y el compuesto (B) se mezclan entre sí y posiblemente con aditivo(s) adicional(es), en pellas sólidas o polvo de los diferentes componentes del polímero o por mezcla por fusión, seguido por la formación de pellas a partir del fundido.

50 Posteriormente, si se usa, se añaden el agente de entrecruzamiento, preferiblemente un peróxido, y opcionalmente un retardador de abrasión y/o un potenciador de entrecruzamiento a las pellas o polvo en un segundo paso. De forma alternativa, el retardador de abrasión y/o potenciador de entrecruzamiento se podrían añadir ya en el primer paso, junto con los aditivos. Las pellas finales se alimentan al extrusor, por ejemplo, un extrusor de cable.

55 Según otra forma de realización preferida, en lugar de un proceso en dos pasos, la poliolefina (A) y cualquier componente polimérico adicional de la composición, preferiblemente en forma de pellas o polvo, el compuesto (B) y, opcionalmente, los aditivos adicionales, agente de entrecruzamiento y/o retardador de abrasión, se añaden al extrusor de composición de husillo único o doble. Preferiblemente, el extrusor de composición se opera con control de temperatura cuidadoso.

60 Según otra forma de realización preferida, se añade una mezcla del componente (B) con todos los otros aditivos, es decir, incluyendo antioxidante(s) y agente de entrecruzamiento y opcionalmente retardador de abrasión y/o aditivos adicionales tal como potenciador de entrecruzamiento, a las pellas o polvo hecho de la poliolefina (A) y opcionalmente otro(s) componente(s) polimérico(s).

65

Según otra forma de realización preferida, en un primer paso se preparan pellas hechas de la poliolefina (A) y el compuesto (B), que opcionalmente contienen componentes poliméricos adicionales y demás aditivo(s) adicional(es), por ejemplo, mediante mezcla por fusión. Estas pellas, obtenidas de la mezcla por fusión, se alimentan después en el extrusor de cable. Opcionalmente, después se alimentan el agente de entrecruzamiento y opcionalmente un retardador de abrasión y/o potenciador de entrecruzamiento antes de la tolva, en la tolva o directamente en el extrusor de cable y opcionalmente junto con componentes poliméricos adicionales si estos no se han añadido en el primer paso. De forma alternativa, el agente de entrecruzamiento y/o retardador de abrasión y/o potenciador de entrecruzamiento ya se añaden a las pellas antes de alimentar estas pellas en el extrusor de cable o solo se añade el agente de entrecruzamiento antes de la tolva, en la tolva o directamente en el extrusor de cable si todos los otros componentes ya se han añadido en paso(s) anterior(es).

Según otra forma de realización preferida, se alimentan al extrusor pellas hechas de la poliolefina (A) y cualquier componente polimérico adicional sin ningún componente adicional más. Posteriormente, el componente (B) y opcionalmente antioxidante(s), agente(s) de entrecruzamiento y opcionalmente un retardador de abrasión, opcionalmente en combinación con aditivo(s) adicional(es) tal como un potenciador de entrecruzamiento se alimentan en la tolva o directamente se alimentan en la fusión polimérica en el extrusor de cable. El compuesto (B) se podría añadir en este paso en lugar de, junto con el/los antioxidante(s), agente de entrecruzamiento, retardador de abrasión y los otros aditivos opcionales usados. De forma alternativa, uno o más de estos componentes, es decir, agente de entrecruzamiento, retardador de abrasión, potenciador de entrecruzamiento, antioxidante(s), compuesto (B) o una mezcla de estos componentes, se añade ya a las pellas antes de alimentar estas pellas en el extrusor de cable, por ejemplo, se necesita añadir los componentes que no están ya presentes en las pellas alimentadas que deben estar presentes en el cable en cualquier posición en el paso de extrusión de cable.

Según otra forma de realización preferida, el compuesto (B) se puede proporcionar también en una mezcla maestra que comprende al menos un polímero matriz y el compuesto (B). El compuesto (B) también podría estar presente en las pellas y se podrían añadir antioxidante(s), agente de entrecruzamiento, etc., en una o más mezclas maestras.

La mezcla maestra se añade luego o se mezcla con la poliolefina (A) y posiblemente más componentes poliméricos y se procesa adicionalmente de una manera conocida para producir un artículo, tal como un cable eléctrico.

Cuando se produce un cable eléctrico por extrusión, la composición de polímero se puede aplicar sobre el conductor metálico y/o al menos una capa de recubrimiento del mismo, por ejemplo una capa semiconductora o capa aislante. Las condiciones típicas de extrusión se mencionan en el documento WO 92/08222.

La composición se puede realizar por cualquier método de composición conocido, incluyendo la extrusión del producto final con un extrusor de husillo o un amasador.

La presente invención se refiere además a un alambre o cable, que comprende la composición de poliolefina en cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente.

En una forma de realización preferida, la invención se refiere a un cable de tensión media, alta o extra alta que comprende uno o más conductores en un núcleo de cable, una capa semiconductora interna, seguida por una capa aislante y después una capa semiconductora externa, en donde al menos unas de estas capas, preferiblemente la capa aislante, comprende la composición de poliolefina como se describe anteriormente.

El término "conductor" significa en el presente documento anterior y posteriormente, que el conductor comprende uno o más alambres. Además, el cable puede comprender uno o más de tales conductores. Preferiblemente, el conductor es un conductor eléctrico.

Una o más de esas capas también pueden estar entrecruzadas.

Además de las capas semiconductora y aislante, pueden estar presentes más capas en cables de tensión media, alta o extra alta, tal como una cinta metálica o capa protectora de alambre, pantalla(s) y, por último, capa(s) de revestimiento más externa(s).

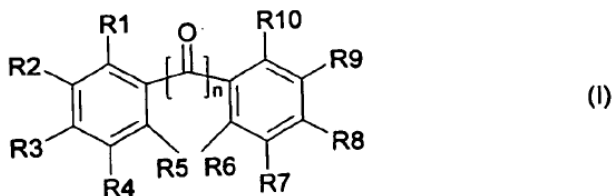
La invención se refiere además al uso de la composición de poliolefina en cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente para la producción de una capa de un alambre o cable, preferiblemente de una capa, más preferiblemente una capa aislante, de un cable de tensión media, alta o extra alta.

Aún más, la presente invención se refiere a una composición de poliolefina que comprende un compuesto estabilizador de tensión según la fórmula (I) anterior y que tiene una estabilidad de campo molar de al menos 7500 kV kg/(mm mol), más preferiblemente de al menos 10000 kV kg/(mm mol), aún más preferiblemente de al menos 12000 kV kg/(mm mol), y lo más preferiblemente de al menos 15000 kV kg/(mm mol), medido en el método de ensayo de arborescencia eléctrica descrito posteriormente.

65

Las formas de realización preferidas de esta composición de poliolefina son las que comprenden los componentes descritos anteriormente (A), poliolefina (A) y (B) en cualquiera de las formas de realización y cantidades descritas anteriormente.

- 5 Por último, la invención se refiere al uso, como un estabilizador de tensión en una composición de poliolefina, de un derivado de benzofenona (B) que comprende, preferiblemente consiste en, la unidad estructural según la siguiente fórmula (I):



en donde

- 10 uno o más de los átomos de carbono en los anillos de fenilo a los que está unido el residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 también puede ser un heteroátomo, tal como N, en cuyo caso el respectivo residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 no está presente;

- 15 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos;

- o al menos dos de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 junto con los átomos de anillo del sistema de anillos de la fórmula (I) a los que están unidos, forman un anillo adicional aromático o no aromático fusionado al sistema de anillos de fórmula (I), y en donde el sistema de anillos de fórmula (I) con dicho al menos un anillo adicional fusionado puede tener además de uno a ocho sustituyentes, R1' a R'8, cada uno de los cuales se selecciona independientemente de los mismos dichos grupos que R1 a R10; y

n = de 1 a 10;

- 25 siempre que

- (i) al menos uno de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10, o si están presentes, al menos uno de dichos R1' a R'8, es un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos y que contiene un grupo amino, en donde el grupo hidrocarbilo se define como en la reivindicación 15.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más la presente invención, mediante referencia a las figuras:

- Figura 1: Resultados del ensayo eléctrico de la composición del ejemplo 1.

- Figura 2: Resultados del ensayo eléctrico de la composición del ejemplo 2.

Figura 3: Resultados del ensayo eléctrico de la composición del ejemplo comparativo 2.

40 Ejemplos

1. Métodos de medida

- a) Índice de fluidez

- 45 El índice de fluidez (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C para polietilenos y se puede determinar a diferentes cargas tal como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁). EL MFR se determina a 230°C para polipropilenos.

- 50 b) Determinación de la cantidad de dobles enlaces

- El procedimiento para la determinación de la cantidad de dobles enlaces/1000 átomos de carbono se basa en el método ASTM D3124-72. En ese método, se da una descripción detallada para la determinación de grupos vinilideno/1000 átomos de carbono basado en 2,3-dimetil-1,3-butadieno. El procedimiento de preparación de muestra descrito también se ha aplicado para la determinación de grupos vinilo/1000 átomos de carbono, grupos vinilideno/1000 átomos de carbono y grupos *trans*-vinileno/1000 átomos de carbono en la presente invención. Sin embargo, para la determinación del coeficiente de extinción para estos tres tipos de dobles enlaces, se han usado

los tres compuestos siguientes; 1-deceno para vinilo, 2-metil-1-hepteno para vinilideno y trans-4-deceno para *trans*-vinileno, y se siguió el procedimiento como se describe en ASTM D3124 sección 9.

5 La cantidad total de dobles enlaces se analizó por medio de espectrometría de IR y se da como la cantidad de enlaces vinilo/1000 átomos de carbono, enlaces vinilideno/1000 átomos de carbono y enlaces *trans*-vinileno/1000 átomos de carbono, respectivamente.

10 Se presionaron películas finas con un espesor de 0,5-1,0 mm. Se midió el espesor real. El análisis de FT-IR se realizó en un Perkin Elmer 2000. Se registraron cuatro barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

10 Se trazó una línea base desde 980 cm⁻¹ hasta aproximadamente 840 cm⁻¹. Se determinaron las alturas de pico a aproximadamente 888 cm⁻¹ para vinilideno, aproximadamente 910 cm⁻¹ para vinilo y aproximadamente 965 cm⁻¹ para *trans*-vinileno. La cantidad de dobles enlaces/1000 átomos de carbono se calculó usando las siguientes fórmulas:

15
$$\text{vinilideno/1000 átomos de carbono} = (14 \times A)/(18,24 \times L \times D)$$

$$\text{vinilo/1000 átomos de carbono} = (14 \times A)/(13,13 \times L \times D)$$

20
$$\text{trans-vinileno/1000 átomos de carbono} = (14 \times A)/(15,14 \times L \times D)$$

en donde

A: absorbancia (altura de pico)

25 L: espesor de la película en mm

D: densidad del material (g/cm³)

30 c) Determinación del contenido de vinilo originado del compuesto poliinsaturado

La cantidad de grupo vinilo que se originan del comonomero poliinsaturado por 1000 átomos de carbono se determinó y calculó como sigue:

35 El polímero que se va a analizar y un polímero de referencia se han producido en el mismo reactor, básicamente usando las mismas condiciones, es decir, temperaturas pico, presión y velocidad de producción similares, pero con la única diferencia de que se añade el comonomero poliinsaturado al polímero que se va a analizar y no se añade al polímero de referencia. La cantidad total de grupos vinilo de cada polímero se determinó por medidas de FT-IR, como se describe anteriormente. Después, se asume que el nivel basal de grupos vinilo, es decir, los formados por el proceso y de los agentes de transferencia de cadena que resultan en grupos vinilo (si están presentes), es igual para el polímero de referencia y el polímero que se va a analizar con la única excepción de que en el polímero que se va a analizar también se añade un comonomero poliinsaturado al reactor. Este nivel basal se resta después de la cantidad medida de grupos vinilo en el polímero que se va a analizar, lo que resulta por tanto en la cantidad de grupos vinilo/1000 átomos de carbono, que resultan del comonomero poliinsaturado.

45 d) Ensayo de arborescencia eléctrica

50 El campo arborescente se obtiene por una configuración de electrodo de alambre plano (R. Huuva, V. Englund, S. M. Gubanski, et al., "Development of New Test Setup for Investigation of Electrical Tree Inception in Polyethylene," presentado en Nordic Insulation Conference, Trondheim, 2005; "New Test Arrangements for Measuring Electrical Treeing Resistance in Polymers", Huuva R., Chalmers University of Technology, ISSN: 1652-8891). El objeto de prueba se conecta después a una fuente de alta tensión de CA antes de sumergirlo en aceite de transformador. La tensión se aumenta con 0,5 kV/s hasta que se alcanza arborescencia eléctrica. Se registra el curso entero de los hechos con una cámara CCD que permite tanto un análisis visual a tiempo real como un análisis por ordenador posterior usando el paquete de programas comercialmente disponible Adobe Premiere Pro para determinar el campo de comienzo de la arborescencia. El ensayo se hace a temperatura y humedad ambiente.

55 Aplicando una prueba de Kruskal Wallis a los conjuntos de datos, donde el material de referencia entrecruzado y el mismo material con los diferentes estabilizadores de tensión añadidos, se ve que el material con estabilizador de tensión añadido se separaron del material de referencia a un grado que variaba desde el 99,7 hasta el 99,9%. Esto significa que los dos conjuntos de datos están significativamente separados.

e) Densidad

La densidad del polímero se midió según ISO 1183/D.

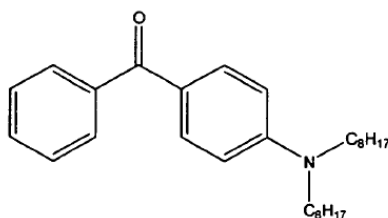
65

2. Composiciones producidas y ensayadas

a) Producción de estabilizadores de tensión

5 A menos que se especifique de otra manera todos los reactivos están comercialmente disponibles o se pueden producir según métodos bien conocidos en la bibliografía.

i) Síntesis de N,N-dioctilbenzofenona-4-amina

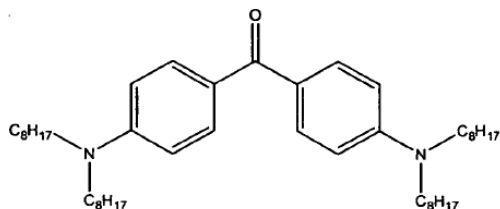


10 Se añadieron 4-bromobenzofenona (1,94 g, 7,4 mmoles), hidróxido de potasio (0,66 g, 11,8 mmoles), bromuro de cetil-trimetilamonio (0,0204 g, 0,056 mmoles) y bis(tri-tert-butilfosfina)paladio(0) (0,051 g, 0,10 mmoles) a una botella que se había vaciado y rellenado con nitrógeno tres veces. A la botella se añadieron tolueno burbujeado con nitrógeno (10 ml) y agua (2,1 ml), y después se añadió dioctilamina (4,20 g, 17,4 mmoles) gota a gota. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 20 horas y después se apagó con agua. La mezcla se extrajo con diclorometano tres veces, se lavó con salmuera dos veces, se secó y evaporó para dar un aceite amarillo. El aceite se purificó usando cromatografía en gradiente (éter de petróleo, después diclorometano y por último cloroformo) lo que dio el producto deseado como un aceite amarillo (2,73 g, 73%).

20 Maldi [m/z]: 421,20

RMN [H, deltaCDCI3]: 0,87(6H, t), 1,20-1,35 (20H,m), 1,61 (4H, m), 3,33 (4H,t), 6,60 (2H,d), 7,44 (2H, t), 7,50 (1H, m), 7,71 (2H,d), 7,77 (2H,d)

25 ii) Síntesis de N,N,N',N'-tetraoctilbenzofenona-4,4'-diamina



30 Se añadieron 4,4'-dibromobenzofenona (1,947 g, 5,8 mmoles), hidróxido de potasio (1,04 g, 18,5 mmoles), bromuro de cetil-trimetilamonio (0,032 g, 0,088 mmoles) y bis(tri-tert-butilfosfina)paladio(0) (0,076 g, 0,15 mmoles) a una botella que se había vaciado y rellenado con nitrógeno tres veces. A la botella se añadieron tolueno burbujeado con nitrógeno (10 ml) y agua (2,1 ml), y después se añadió dioctilamina (6,00 g, 25,0 mmoles) gota a gota. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 24 horas y después se apagó con agua. La mezcla se extrajo con tolueno tres veces, se lavó con salmuera dos veces, se secó y evaporó para dar un aceite amarillo. El aceite se purificó usando cromatografía rápida (tolueno) para dar el producto deseado (1,08 g, 28%) como un aceite amarillo.

35 Maldi [m/z]: 660,40

40 RMN [H, deltaCDCI3]: 0,89 (12H, t), 1,20-1,45 (40H, m), 1,59 (8H,m), 3,32 (8H, t), 6,60 (4H,d), 7,74 (4H,d)

Ambas síntesis se basan en la siguiente referencia:

45 R. Kuwano, M. Utsunomiya y J. F. Hartwig, "Aqueous Hydroxide as a Base for Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Chlorides and Bromides", J. Org. Chem., vol. 67, pp. 6479-6486, 2002.

b) Producción y ensayo de composiciones

50 Se prepararon y ensayaron varias composiciones que incluían estabilizadores de tensión para la preparación de capas aislantes, junto con un polímero de referencia sin estabilizador de tensión según los siguientes procedimientos:

Material y organización de ensayo para el ensayo de arborescencia eléctrica

5 En cada ensayo para las definiciones generales y para los ejemplos de esta solicitud la organización del ensayo para el polímero de referencia, es decir, el polímero sin compuestos que estabilizan la tensión que se van a ensayar, y para las composiciones de prueba, es decir el polímero de referencia que contiene los compuestos que estabilizan la tensión, fue igual.

10 Se usó un polietileno de baja densidad (PEBD) entrecruzable comercialmente disponible con un nombre de grado, Supercure™ LS4201S, suministrado por Borealis, Suecia, que se preparó mediante polimerización a alta presión y que tenía una densidad de 0,922 g/cm³ (ISO1872-2/ISO1183-2), MFR₂ (ISO 1133, carga 2,16 kg a 190°C) de 2 g/10 min, como el polímero para preparar las composiciones que se van a ensayar, y también como el polímero de referencia.

15 El polímero de referencia estaba en forma de pellas que contenían dicumilperóxido como agente de entrecruzamiento. El soporte de electrodo se hizo de polietileno semiconductor entrecruzado. El electrodo usado fue un alambre de tungsteno de 10 micrómetros suministrado por Luma Metall AB.

Preparación de la muestra para el ensayo de arborescencia eléctrica**20 Impregnación**

25 Las pellas de polímero de referencia para el ensayo de arborescencia eléctrica se molieron a un polvo fino en un triturador Retsch con una malla de 500 micrómetros. Para la preparación de las composiciones según la invención (ejemplos 1 y 2) y la preparación de las composiciones comparativas (ejemplo comparativo 1 y 2), el polvo obtenido se impregnó con el respectivo estabilizador de tensión de prueba en una solución de diclorometano durante una hora mientras se agitaba cada 15 minutos. El diclorometano se eliminó después por medio de evaporación rotatoria y horno de vacío para obtener un polvo seco con un estabilizador de tensión homogéneamente distribuido.

30 Se usaron los siguientes compuestos en las composiciones de prueba como estabilizadores de tensión en las cantidades indicadas basadas en la composición total:

Ejemplo 1: N,N-dioctilbenzofenona-4-amina al 0,5% en peso

35 Ejemplo 2: N,N,N',N'-tetraoctilbenzofenona-4,4'-diamina al 0,4% en peso

Ejemplo comparativo 1: N-octil-carbazol al 2% en peso

40 Ejemplo comparativo 2: 2,4-dioctiloxibenzenofenona al 1% en peso

Preparación de objetos de prueba

45 El objeto de prueba usado en el presente documento está comprendido de un alambre de tungsteno de 10 micrómetros serrado a un soporte de electrodo hecho de polietileno semiconductor entrecruzado. Este se moldea entre dos placas de las composiciones o el material de referencia que se va a ensayar. Estas placas posteriormente se entrecruzan.

50 Las dimensiones, moldeo y entrecruzamiento de las placas son como sigue: el soporte de electrodo tiene 40 mm de longitud y 10 mm de anchura con ambos extremos redondeados a un radio de 5 mm. El alambre se sierra para hacer un bucle donde se produce al campo alto y divergente. El electrodo y su soporte se moldean entre dos placas de polietileno entrecruzable, con o sin la adición de estabilizador de tensión usando un molde de dos piezas que sujeta el soporte de electrodo en su lugar durante el proceso de moldeo entero. Estos objetos de prueba se hacen en lotes de 10.

55 El esquema de moldeo para las placas es de 6 minutos a 130°C, los primeros 3 minutos a 2 kN y los últimos 3 minutos a 200 kN antes de enfriar a temperatura ambiente con presión sostenida durante aproximadamente 15 minutos. El ciclo de moldeo/entrecruzamiento de los objetos de prueba empieza a 2 kN durante 3 minutos y va desde 2 kN a 200 kN durante 18 minutos con una velocidad de aumento de carga de 11 kN/min y se mantiene a 200 kN durante el resto de la duración del ciclo de moldeo/entrecruzamiento. Durante el ciclo de moldeo la temperatura se ajusta a 130°C al principio del ciclo y a esta temperatura durante los primeros seis minutos después de lo cual aumenta a 180°C durante 15 minutos con una velocidad de aumento de temperatura de 3,3°C/min y permanece a 180°C durante 15 minutos para completar el entrecruzamiento de las placas moldeadas antes de descender a temperatura ambiente durante un periodo de aproximadamente 30 minutos. La parte aislante del objeto de prueba será 1,6 mm x 20 mm x aprox. 30 mm después de cortar dependiendo del bucle del alambre.

65 c) Resultados

1. Ensayo de arborescencia eléctrica

5 Las composiciones preparadas así como el polímero de referencia se sometieron a la prueba de arborescencia eléctrica como se describe anteriormente para obtener valores para su estabilidad de campo molar (MFS).

10 La estabilidad de campo molar es un modo de describir la eficacia de un estabilizador de tensión con referencia al material en que se añade. La eficacia es el aumento combinado del umbral y parámetro de escala tomados de la estadística de 3 parámetros de Weibull (Advanced Power Cable Technology, Tanaka T., Greenwood A., CRC Press Inc., 1983, ISBN: 0-8493-5166-9) correlacionada con la concentración de estabilizador de tensión añadido y se puede describir como sigue:

$$((Umbral + Parámetro de escala)_{Estabilizador de tensión} - (Umbral + Parámetro de escala)_{Referencia}) / (moles_{Estabilizador de tensión} / kg_{Polímero})$$

15 Esto también es aplicable cuando se usa la estadística de 2 parámetros de Weibull donde se usa el parámetro de escala, lo que produce la expresión:

$$(Parámetro de escala_{Estabilizador de tensión} - Parámetro de escala_{Referencia}) / (moles_{Estabilizador de tensión} / kg_{Polímero})$$

20 En las ecuaciones anteriores el subíndice “estabilizador de tensión” indica que el parámetro se obtuvo de una muestra en la que el polímero de referencia se había impregnado con los respectivos estabilizadores de tensión, es decir, de una de las composiciones de prueba, mientras que el subíndice “referencia” indica que el parámetro se obtuvo de una muestra del polímero de referencia sin incluir estabilizador de tensión.

25 La estabilidad de campo molar es una modificación de estabilidad de tensión molar que se ha usado cuando se usan montajes de doble aguja donde habitualmente se obtenía una tensión característica.

30 Los valores para la estabilidad de campo molar obtenidos se dan en la tabla 1 (calculados basados en la estadística de 3 parámetros de Weibull):

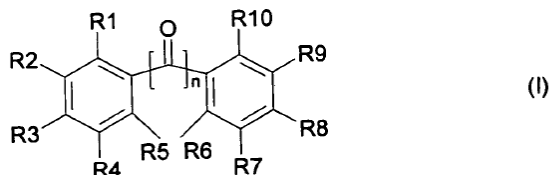
Tabla 1:

Ejemplo	Estabilidad de campo molar kV kg/(mm mol)
Ejemplo 1	16100
Ejemplo 2	50000
Ejemplo comparativo 1	1247
Ejemplo comparativo 2	3430

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina que comprende

- (i) una poliolefina (A)
- (ii) un derivado de benzofenona (B) que comprende, preferiblemente consiste en, la unidad estructural según la siguiente fórmula (I):



en donde

uno o más de los átomos de carbono en los anillos de fenilo a los que está unido el residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 también puede ser un heteroátomo, tal como N, en cuyo caso el respectivo residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 no está presente;

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos;

o al menos dos de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 junto con los átomos de anillo del sistema de anillos de la fórmula (I) a los que están unidos, forman un anillo adicional aromático o no aromático fusionado al sistema de anillos de fórmula (I), y en donde el sistema de anillos de fórmula (I) con dicho al menos un anillo adicional fusionado puede tener además de uno a ocho sustituyentes, R1' a R'8, cada uno de los cuales se selecciona independientemente de los mismos dichos grupos que R1 a R10; y

n = de 1 a 10;

siempre que

al menos uno de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10, o si están presentes, al menos uno de dichos R1' a R'8, sea un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos y que contiene un grupo amino, en donde el grupo hidrocarbilo se selecciona de $-N(R11)(R12)$ y $-Ar-N(R11)(R12)$, en donde R11 y R12 son independientemente grupos hidrocarbilo que pueden contener heteroátomos y Ar es un grupo arilo que puede contener heteroátomos, en donde R11 y R12 independientemente contienen de 4 a 30 átomos de carbono.

2. Composición de poliolefina según la reivindicación 1 en donde R11 y R12, son independientemente un grupo arilo o alquilo.

3. Composición de poliolefina según la reivindicación 2 en donde R11 y R12 son independientemente un grupo alquilo lineal, que puede o no contener un grupo funcional en el extremo.

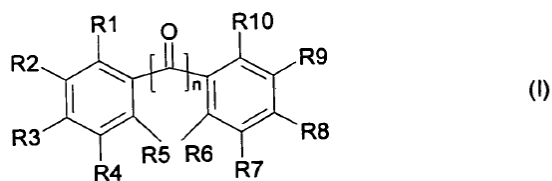
4. Composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R11 y R12 independientemente contienen de 5 a 20 átomos de carbono.

5. Composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde n en la fórmula (I) es 1 o 2.

6. Composición de poliolefina según la reivindicación 5 en donde n en la fórmula (I) es 1.

7. Una mezcla maestra que comprende

- (i) un polímero matriz en una cantidad del 50% en peso o más, y
- (ii) un derivado de benzofenona (B) que comprende, preferiblemente consiste en, la unidad estructural según la siguiente fórmula (I):



en donde

5 uno o más de los átomos de carbono en los anillos de fenilo a los que está unido el residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 también puede ser un heteroátomo, tal como N, en cuyo caso el respectivo residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 no está presente;

10 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos;

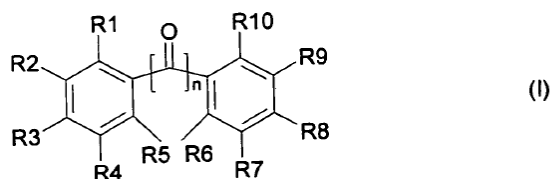
o al menos dos de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 junto con los átomos de anillo del sistema de anillos de la fórmula (I) a los que están unidos, forman un anillo adicional aromático o no aromático fusionado al sistema de anillos de fórmula (I), y en donde el sistema de anillos de fórmula (I) con dicho al menos un anillo adicional fusionado puede tener además de uno a ocho sustituyentes, R1' a R'8, cada uno de los cuales se selecciona independientemente de los mismos dichos grupos que R1 a R10; y

n = de 1 a 10;

20 siempre que

al menos uno de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10, o si están presentes, al menos uno de dichos R1' a R'8, sea un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos y que contiene un grupo amino, en donde el grupo hidrocarbilo se selecciona de $-N(R11)(R12)$ y $-Ar-N(R11)(R12)$, en donde R11 y R12 son independientemente grupos hidrocarbilo que pueden contener heteroátomos y Ar es un grupo arilo que puede contener heteroátomos, en donde R11 y R12 independientemente contienen de 4 a 30 átomos de carbono.

8. Un cable que comprende una capa hecha de una composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Cable según la reivindicación 8 en donde el cable es un cable de media, alta o extra alta tensión que comprende una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa.
10. Cable según la reivindicación 9 en donde al menos la capa aislante está hecha de una composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
11. Cable según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 que un cable de media, alta o extra alta tensión.
12. Uso de una composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de una capa de un cable.
13. Uso de una mezcla maestra según la reivindicación 7 para la producción de una capa de un cable.
14. Una composición de poliolefina que comprende un compuesto estabilizador de tensión según la fórmula (I) como se define en la reivindicación 1 y que tiene una estabilidad de campo molar de al menos 7500 kV kg/(mm mol) medida en el método de ensayo de arborescencia eléctrica.
15. Uso, como un estabilizador de tensión en una composición de poliolefina, de un derivado de benzofenona (B) que comprende, preferiblemente consiste en, la unidad estructural según la siguiente fórmula (I):



en donde

5 uno o más de los átomos de carbono en los anillos de fenilo a los que está unido el residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 también puede ser un heteroátomo, tal como N, en cuyo caso el respectivo residuo R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10 no está presente;

10 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos;

o al menos dos de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 junto con los átomos de anillo del sistema de anillos de la fórmula (I) a los que están unidos, forman un anillo adicional aromático o no aromático fusionado al sistema de anillos de fórmula (I), y en donde el sistema de anillos de fórmula (I) con dicho al menos un anillo adicional fusionado puede tener además de uno a ocho sustituyentes, R1' a R'8, cada uno de los cuales se selecciona independientemente de los mismos dichos grupos que R1 a R10; y

15

n = de 1 a 10;

20 siempre que

al menos uno de dichos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 o R10, o si están presentes, al menos uno de dichos R1' a R8', sea un grupo hidrocarbilo que puede contener heteroátomos y que contiene un grupo amino, en donde el grupo hidrocarbilo se selecciona de $-N(R11)(R12)$ y $-Ar-N(R11)(R12)$, en donde R11 y R12 son independientemente grupos hidrocarbilo que pueden contener heteroátomos y Ar es un grupo arilo que puede contener heteroátomos, en donde R11 y R12 independientemente contienen de 4 a 30 átomos de carbono.

25

Figura 1:

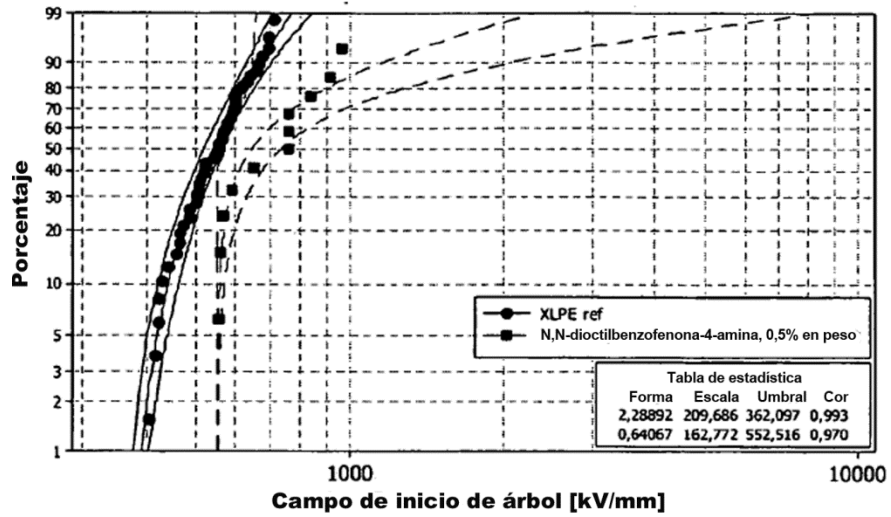


Figura 2:

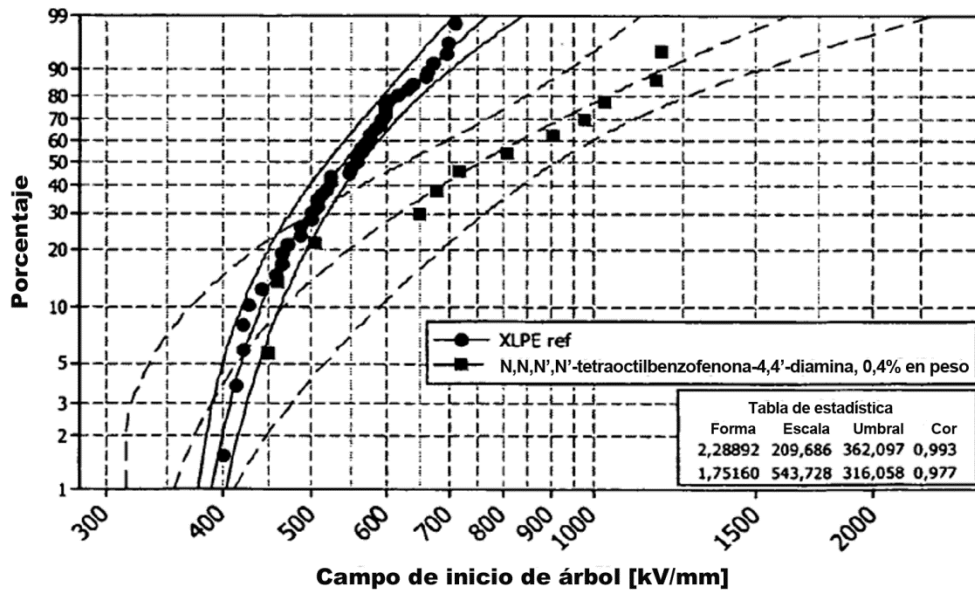


Figura 3:

