

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 768**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/375 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

H01B 7/28 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821000 .2**

96 Fecha de presentación: **08.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2074167**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **Composición de aislamiento para medio y alto voltaje estabilizada**

30 Prioridad:
16.10.2006 EP 06122326

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2012

72 Inventor/es:
HERBST, Heinz y
KOLB, Markus

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2012

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 381 768 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de aislamiento para medio y alto voltaje estabilizada

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden un polietileno, un antioxidante fenólico que contiene azufre, un agente antiestático migratorio y un peróxido orgánico. Las composiciones son útiles para la preparación de un polietileno reticulado como aislamiento para cable de cables de medio y alto voltaje con resistencia a la arborescencia higroscópica mejorada.

Se sabe que los cables aislados de medio y alto voltaje experimentan una duración reducida cuando se instalan en un entorno en el que el aislamiento está expuesto a agua, por ejemplo bajo tierra o zonas de mucha humedad. La duración reducida se ha atribuido a la formación de arborescencias higroscópicas que se producen cuando un material polimérico orgánico se somete a un campo eléctrico durante un período de tiempo prolongado en presencia de agua en forma líquida o de vapor. Se cree que la formación de arborescencias higroscópicas está provocada por una interacción compleja del campo eléctrico de corriente alterna, la humedad, el tiempo y la presencia de iones. El resultado neto es una reducción en la resistencia dieléctrica del aislamiento.

U.S. 6.869.995 B2 divulga un cable para energía eléctrica aislado con una composición de polietileno que tiene una resistencia mejorada a arborescencias higroscópicas. La composición comprende (i) un polietileno, (ii) 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tiobis(2-terc-butil-5-metilfenol) y 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol) o una mezcla de dichos compuestos; y (iii) un polietilenglicol que tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 100.000.

US-A-2002/0198344 divulga una composición de polietileno para el uso como un aislamiento para hilo y cable que tiene resistencia al quemado mejorada que comprende (a) un polietileno, (b) un inhibidor del quemado que tiene un punto de fusión por debajo de 50°C a presión atmosférica y (c) un peróxido orgánico.

Las composiciones conocidas para la preparación de un polietileno reticulado como aislamiento para cable de cables de medio y alto voltaje con resistencia a arborescencias higroscópicas no satisfacen todavía completamente en todos los aspectos los altos requisitos que se requiere que cumpla un material de aislamiento. Especialmente, la cutilización de polietilenglicol da un problema de exudación del material de aislamiento.

Se ha encontrado ahora que la sustitución del polietilenglicol por un agente antiestático migratorio mejora la estabilidad del aislamiento para cable de cables de medio y alto voltaje contra arborescencias higroscópicas.

La presente invención proporciona por lo tanto una composición que comprende

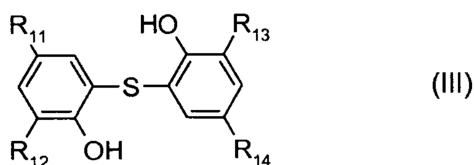
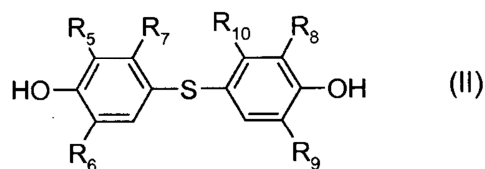
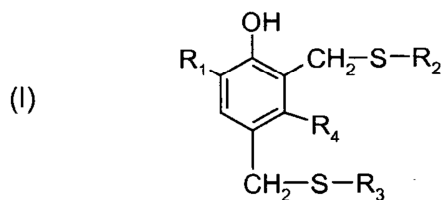
a) un polietileno,

b) un antioxidante fenólico que contiene azufre,

c) a agente antiestático migratorio de acuerdo con la reivindicación 1, y

d) un peróxido orgánico.

Preferiblemente, el antioxidante fenólico que contiene azufre es un compuesto de la fórmula I, II o III



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₂₀; o con alquilo C₁-C₂₀ sustituido con alqueno C₂-C₂₀, alquino C₃-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₉, fenilo o toliolo;

5 R₂ y R₃ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₂₀; con alquilo C₁-C₂₀ sustituido con fenilo, hidroxilo, ciano, formilo, acetilo o -O-CO-R₁₅; alqueno C₂-C₂₀, alquino C₃-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₉; o con cicloalquilo C₅-C₉ sustituido con hidroxilo, fenilo, 4-clorofenilo, 2-metoxycarbonilfenilo, p-tolilo, 1,3-benzotiazol-2-ilo, -(CHR₁₆)_nCOOR₁₇ o -(CHR₁₆)_nCONR₁₈R₁₉;

R₄ es hidrógeno o metilo,

R₅ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,

10 R₆ es alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,

R₇ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R₈ es alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,

R₉ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,

R₁₀ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

15 R₁₁ es alquilo C₁-C₄,

R₁₂ es alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,

R₁₃ es alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,

R₁₄ es alquilo C₁-C₄,

R₁₅ es alquilo C₁-C₂₀,

20 R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆,

R₁₇ es alquilo C₁-C₂₀; con alquilo C₃-C₂₀ interrumpido por oxígeno o azufre; cicloalquilo C₅-C₉, fenilo, bencilo o toliolo,

R₁₈ y R₁₉ son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₆, y

n es 1 o 2.

25 Un alquilo que tiene hasta 20 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo u octadecilo.

30 Radicales alqueno C₂-C₂₀ son, por ejemplo, vinilo, alilo (prop-2-enilo), but-3-enilo, pent-4-enilo, hex-5-enilo, oct-7-enilo, dec-9-enilo o dodec-11-enilo.

Radicales alquino C₃-C₂₀ son, por ejemplo, propargilo, but-3-inilo, hex-5-inilo, oct-7-inilo, dec-9-inilo, dodec-11-inilo, tetradec-13-inilo, hexadec-15-inilo, octadec-17-inilo o eicos-19-inilo.

Radicales cicloalquilo C₅-C₉ son, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo y en particular ciclohexilo.

35 Radicales alquilo C₁-C₂₀ sustituidos con fenilo son, por ejemplo, bencilo, fenetilo, α-metilbencilo, α,α-dimetilbencilo, fenilbutilo, fenil-α,α-dimetilpropilo, fenilhexilo, fenil-α,α-dimetilbutilo, feniloctilo o fenil-α,α-dimetilhexilo.

Radicales alquilo C₁-C₂₀ sustituidos con uno o dos grupos hidroxilo son, por ejemplo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxibutilo, 2-hidroxihexilo, 2-hidroxioctilo, 2-hidroxidecilo, 2-hidroxidodecilo, 2-hidroxitetradecilo, 2-

hidroxihexadecilo, 2-hidroxiocetadecilo, 2-hidroxiieicosilo o 2,3-dihidroxiopropilo.

Radicales alquilo C_1-C_{20} sustituidos con fenilo e hidroxi son, por ejemplo, 1-fenil-2-hidroxi etilo.

Radicales alquilo C_1-C_{20} sustituidos con ciano son, por ejemplo, 2-ciano etilo.

- 5 Alquilo C_3-C_{20} interrumpido por uno a cinco oxígenos o azufres son, por ejemplo, 3-oxapropilo, 3-tiapropilo, 3-oxabutilo, 3-tiabutilo, 3-oxapentilo, 3-tiapentilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6,9-trioxadecilo o 3,6,9,12,15,18-hexaoxanonadecilo.

Composiciones interesantes comprenden como antioxidante fenólico que contiene azufre un compuesto de la fórmula I, en la que R_2 y R_3 independientemente entre sí son alquilo C_6-C_{18} .

- 10 Composiciones preferidas comprenden como antioxidante fenólico que contiene azufre un compuesto de la fórmula II o III, en la que al menos uno de los radicales R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{12} o R_{13} es terc-butilo.

También se da preferencia a composiciones que comprenden como antioxidante fenólico que contiene azufre un compuesto de la fórmula I, en la que

R_1 es metilo,

R_2 y R_3 independientemente entre sí son alquilo C_8-C_{12} ,

- 15 R_4 es hidrógeno;

un compuesto de la fórmula II, en la que

R_5 es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

R_6 es alquilo C_1-C_4 ,

R_7 es hidrógeno o metilo,

- 20 R_8 es alquilo C_1-C_4 ,

R_9 es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

R_{10} es hidrógeno o metilo, y

un compuesto de la fórmula III, en la que

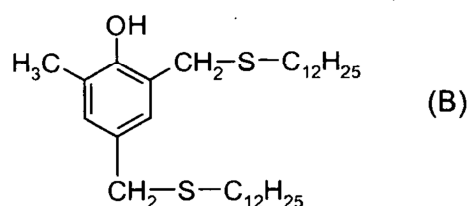
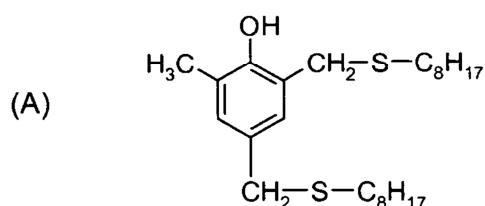
R_{11} es metilo,

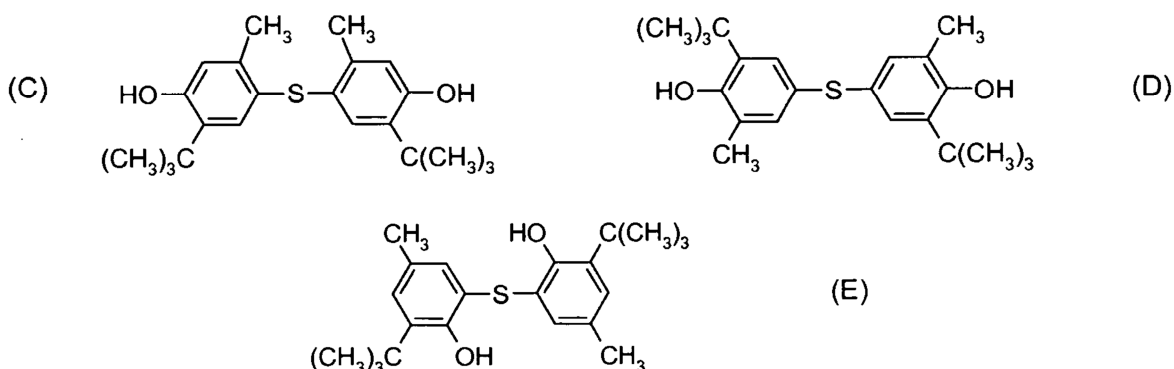
- 25 R_{12} es C_1-C_4 -alquilo,

R_{13} es alquilo C_1-C_4 , y

R_{14} es metilo.

Se da particular preferencia a composiciones que comprenden como antioxidante fenólico que contiene azufre los compuestos de las fórmulas A, B, C, D y E.





Los compuestos de la fórmula A, B, C, D y E están disponibles comercialmente como, por ejemplo, Irgastab Cable KV10 (RTM), Irganox 1726 (RTM), Irganox 415 (RTM), Ethanox 736 (RTM) [disponibles de Albemarle] e Irganox 1081 (RTM) de Ciba Specialty Chemicals Inc.

Los compuestos de la fórmula I, II y III se divulgan, por ejemplo, en U.S. 6.869.995 B2 o US-A-2002/0198344 y pueden prepararse mediante métodos conocidos en la técnica según se divulga, por ejemplo, en las referencias mencionadas anteriormente.

Las composiciones de la invención comprende como agente antiestático migratorio un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en alquilaminas etoxiladas, dialquilaminas etoxiladas, ésteres de glicerol con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈, ésteres poliglicéricos, éster glicídico, sulfonatos de alquilo, ésteres pentaeritritólicos, ésteres de sorbitán y dietanolamidas de ácidos grasos o mezclas de los mismos.

Composiciones preferidas comprenden como agente antiestático migratorio un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en alquil(C₈-C₁₈)-aminas etoxiladas, dialquil(C₈-C₁₈)-aminas etoxiladas, ésteres de poliglicerol con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈, ésteres de glicerol con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈, sulfonatos de alquilo C₈-C₁₈, ésteres de pentaeritritol con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈, ésteres de sorbitán con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈ y dietanolamidas de ácidos carboxílicos C₈-C₁₈ o mezclas de los mismos.

Composiciones preferidas comprenden como agente antiestático migratorio un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en alquil(C₈-C₁₈)-aminas etoxiladas, dialquil(C₈-C₁₈)-aminas etoxiladas, estearato de poliglicerol, monoestearato de glicerol, sulfonatos de alquilo C₈-C₁₈, monoestearato de pentaeritritol, diestearato de pentaeritritol, monopalmitato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, monooleato de sorbitán y dietanolamida láurica o mezclas de los mismos.

Estos agentes antiestáticos migratorios se conocen en la bibliografía y, por ejemplo, están disponibles comercialmente bajo las marcas "ATMER" de Uniquema (grupo ICI).

Composiciones interesantes comprenden como peróxido orgánico peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de terc-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-amilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-amilperoxi)hexeno-3, α,α-di[(terc-butilperoxi)-isopropil]-benceno, peróxido de di-terc-amilo, 1,3,5-tri-[(terc-butilperoxi)-isopropil]benceno, 1,3-dimetil-3-(terc-butilperoxi)butanol, 1,3-dimetil-3-(terc-amilperoxi)butanol o mezclas de los mismos.

Otros peróxidos orgánicos adecuados son, por ejemplo, peróxido de ácido succínico, peróxido de benzoilo, hexanoato de terc-butil-peroxi-2-etilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peroxiisobutilato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, peroxilaurato de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, peroxiacetato de terc-butilo, diperoxifitalato de di-terc-butilo, ácido terc-butilperoximaleico, peróxido de ciclohexanona, peroxibenzoato de terc-butilo. Se prefieren los peróxidos de dialquilo.

Los peróxidos orgánicos tienen una temperatura de descomposición en el intervalo de 100 a 200°C. Se prefiere especialmente el peróxido de dicumilo, que tiene una temperatura de descomposición de 150°C.

El polietileno como componente (a) es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una proporción menor de una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, y, opcionalmente, un dieno, o una mezcla o combinación de tales homopolímeros y copolímeros. La mezcla puede ser una combinación mecánica o una combinación in situ. Ejemplos de las alfa-olefinas son propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. El polietileno también puede ser un copolímero de etileno y un éster insaturado tal como un éster vinílico, p. ej., acetato de vinilo o un éster de ácido acrílico o metacrílico.

Poliétilenos adecuados son los llamados polietilenos de alta presión. Una variedad de tales polímeros está disponible comercialmente. Los polietilenos de alta presión son preferiblemente homopolímeros de etileno que tienen una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³. El homopolímero también puede tener un índice del fundido en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 g por 10 minutos, y preferiblemente tiene un índice del fundido en el intervalo de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 3 g por 10 minutos. El índice del fundido se determina bajo ASTM D-1238.

El antioxidante fenólico que contiene azufre se añadirá preferiblemente al polietileno en concentraciones de 0,01 a 10%, preferiblemente de 0,01 a 5%, típicamente de 0,01 a 2,5%, basado en el peso del polietileno.

El agente antiestático migratorio se añadirá preferiblemente al polietileno en concentraciones de 0,01 a 10%, preferiblemente de 0,01 a 5%, típicamente de 0,01 a 2,5%, basado en el peso del polietileno.

El peróxido orgánico se añadirá preferiblemente al polietileno en concentraciones de 0,5 a 5%, preferiblemente de 1 a 3%, basado en el peso del polietileno.

Preferiblemente, la cantidad en peso del antioxidante fenólico que contiene azufre con respecto a la cantidad en peso del agente antiestático migratorio es de 0,5:20 a 20:0,5, típicamente de 1:10 a 10:1.

La cantidad total del antioxidante fenólico que contiene azufre y el agente antiestático migratorio es preferiblemente de 0,01 a 10%, típicamente de 0,05 a 5%, basado en el peso del polietileno.

Además de los componentes (a), (b), (c) y (d), las composiciones de la invención pueden comprender aditivos adicionales, tales como, por ejemplo, los siguientes:

1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).

1.4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

1.5. Éteres de tiobifenilo hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-secamilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).

1.6. Alquilidenbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)díciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo éter 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencilico, mercaptoacetato de octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilo, mercaptoacetato de tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, ditiotereftalato de bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo),

sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), mercaptoacetato de isoocetil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.

1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo malonato de dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencilo), malonato de di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencilo), malonato de di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), malonato de bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo).

5 1.9. Compuestos hidroxibencilados aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.

10 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencilo).

15 1.11. Fosfonatos de bencilo, por ejemplo fosfonato de dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, fosfonato de dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, fosfonato de dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, fosfonato de dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilo, la sal cálcica del éster monoetílico de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo.

20 1.13. Ésteres de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados, p. ej. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano.

25 1.14. Ésteres de ácido β-(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados, p. ej. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5,5]undecano.

30 1.15. Ésteres de ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados, p. ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano.

35 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihidroxilados, p. ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano.

1.17. Amidas de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, p. ej. N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrada por Uniroyal).

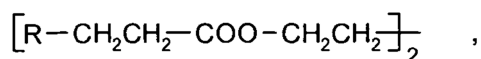
45 1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

50 1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-

butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

10 2. Absorbentes UV y estabilizantes frente a la luz

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxycarboniletil-2'-hidroxifenil)-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300;



25 donde R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

30 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo salicilato de 4-terc-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, salicilato de dibenzoilresorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoilresorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.

35 2.4. Acrilatos, por ejemplo α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β,β -difenilacrilato de isooctilo, α -carbometoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de butilo, α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato) de neopentilo.

40 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos con níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tales como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres monoalquílicos, p. ej. el éster metílico o etílico, de ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos con níquel de cetoximas, p. ej. de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos con níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

45 2.6. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decano-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado

de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4,5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Nº Reg. CAS [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N'-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Nº Reg. CAS [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxocarbonil-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster de ácido 4-metoximetilmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; Nº Reg. CAS 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[1-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-on-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-on-4-il)amino)-s-triazina.

2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butyl-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas disustituidas con o- y p-metoxi y mezclas de oxanilidas disustituidas con o- y p-etoxi.

2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-6-fenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-salicilolhidrazina, N,N'-bis(salicilol)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-salicilolamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalildihidrazida, oxanilida, isoftaloildihidrazida, sebacoilbisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoldihidrazida, N,N'-bis(salicilol)oxalildihidrazida, N,N'-bis(salicilol)tiopropionildihidrazida.

4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenil), difosfito de diisododecilpentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butyl-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de diisododeciloxipentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butylfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butylfenil)-4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)etilo, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2'-nitrido-[fosfito de trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diilo)], fosfito de 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diilo), 5-butyl-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butylfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurylhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenada.

6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo

hidrogenada.

7. Tiosinérgicos, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de diestearilo o disulfuro de diestearilo.

5 8. Eliminadores de peróxido, por ejemplo ésteres de ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres laurílico, estearílico, miristílico o tridecílico, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis(β -dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

9. Estabilizantes de poliamidas, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

10 10. Coestabilizantes básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato cálcico, estearato de zinc, behenato magnésico, estearato magnésico, ricinoleato sódico y palmitato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

15 11. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos y las sales de los mismos, p. ej. ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato sódico o benzoato sódico; compuestos poliméricos, tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Especialmente preferidos son el 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, el 1,3:2,4-di(parametildibenciliden)sorbitol y el 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol.

20 12. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, cuentas de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato bórico, óxidos y hidróxidos metálicos, negro de carbono, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

25 13. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control del flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, biocidas, antimicrobianos y agentes de expansión.

30 14. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo las divulgadas en U.S. 4.325.863, U.S. 4.338.244, U.S. 5.175.312, U.S. 5.216.052, U.S. 5.252.643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839, EP-A-0591102, EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoil-etoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis [5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)-benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona.

Los aditivos adicionales se usan típicamente en concentraciones de 0,01 a 10%, basado en el peso total del polietileno que ha de tratarse.

35 Composiciones preferidas de la invención comprenden como aditivos adicionales antioxidantes fenólicos, estabilizantes frente a la luz y/o estabilizantes de procesamiento.

Opcionalmente, puede añadirse aceite de soja epoxidado en una cantidad de 1 a 3%, preferiblemente 2%, con respecto al polietileno, contra la degradación del color.

40 La composición de la presente invención puede formularse en la forma de una mezcla madre o concentrado que comprende cada uno de los componentes (a), (b), (c) y (d) en una cantidad de 5 a 90% en peso, todo en conjunto 100%.

Los componentes (b), (c) y (d), con o sin aditivos adicionales, pueden incorporarse en forma pura o encapsulados en ceras, aceites o polímeros en el polietileno.

45 En una realización preferida la composición se prepara en una extrusora. Los componentes (b), (c) y (d), y opcionalmente aditivos adicionales, se mezclan con el polietileno y a continuación se extruyen.

El producto extruido se reticula a continuación al exponerlo a una temperatura mayor que la temperatura de descomposición a la que se descompone en peróxido orgánico. La extrusión puede realizarse alrededor de uno o más conductores eléctricos para formar un cable de medio voltaje o alto voltaje. El conductor bien es un conductor

desnudo o bien está rodeado por un aislamiento primario y/o una capa semiconductor. El cable se expone a continuación a temperaturas de reticulación.

5 La reticulación puede llevarse a cabo de cualquier modo convencional tal como en un horno o en un tubo de vulcanización continuo, opcionalmente, pero no necesariamente, bajo una atmósfera de nitrógeno y presión incrementada.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de polietileno reticulado que comprende calentar una composición que comprende los componentes (a), (b), (c) y (d).

Una realización adicional de la presente invención se refiere a un aislamiento para cable de cables de medio y alto voltaje que comprende un polietileno reticulado preparado como se esboza anteriormente.

10 La composición estabilizada es adecuada para el uso como un aislamiento para cable de cables de energía de medio y alto voltaje con resistencia a la arborescencia higroscópica mejorada. Un intervalo para el voltaje medio es de 6 kV a 69 kV. "Alto voltaje" se refiere a un voltaje que supera aproximadamente 69 kV, especialmente 100-200 kV.

15 Los componentes (b), (c) y (d) preferidos, y opcionalmente aditivos adicionales, en el procedimiento para la preparación del polietileno reticulado son iguales que los descritos para la composición.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Las partes o los porcentajes se refieren al peso.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de espécimen y medida del crecimiento de arborescencias higroscópicas en LDPE.

20 La cantidad usada de aditivos de acuerdo con las Tablas 1-3 se premezcla con el peróxido (peróxido de dicumilo o peróxido de terc-butilcumilo). 300 g de pellas de polímero [EXXON LD 100 MED, precalentadas a 70°C durante aproximadamente una hora] y la mezcla de aditivo/peróxido se pone en un matraz redondo. Esta mezcla se calienta en un baño de agua a 70°C y se hace girar hasta que la combinación de aditivo/peróxido se impregna y las pellas parecen estar secas. Estas pellas secas se homogeneizan en un molino de dos rodillos a 115°C durante 15 minutos.

25 28 g de la lámina del molino de rodillos se dan sobre cada cara del molde de compresión (de acuerdo con ASTM D-6097-00). El molde de compresión se mantiene bajo presión durante 5 minutos a 120°C seguido por 20 minutos a 180°C. Posteriormente, el molde se enfría hasta temperatura ambiente bajo presión.

30 El electrolito (NaCl 0,01 N) se carga en un cono que se pone en un baño puesto a tierra. El electrodo de platino se sumerge en el cono cargado y se conecta a la fuente de energía. Una potencia de 5 kV a una frecuencia de 6 kHz se aplica durante 7 días a 65°C. Los especímenes expuestos se introducen con agua coloreada con azul de metileno durante 1 hora. Las longitudes de las arborescencias higroscópicas visualizadas se miden a través del microscopio. La comparación con la muestra de referencia da el grado de crecimiento de arborescencias higroscópicas (WTGR) en porcentaje. Cuanto menor es el porcentaje, mejor es la resistencia a arborescencias higroscópicas. Los resultados se resumen en las Tablas 1-3.

Tabla 1:

Ejemplo	Componentes	WTGR en%
1a ^{a)}	0,25% de Irganox 415 ^{c)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	100
1b ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,25% de Atmer 163 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	15
1c ^{d)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,50% de Atmer 163 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	22
1d ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,75% de Atmer 163 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	11
1e ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 1,00% de Atmer 163 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	13

Tabla 2:

Ejemplo	Componentes	WTGR en%
1f ^{a)}	0,25% de Irganox 415 ^{c)} 1,90% de Peróxido de terc-butilcumilo	100
1g ^{b)}	0,25% de Irganox 1081 ^{f)} 0,75% de Atmer 163 ^{e)} 1,90% de Peróxido de terc-butilcumilo	75
1h ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,75% de Atmer 163 ^{e)} 1,90% de Peróxido de terc-butilcumilo	17
1i ^{b)}	0,25% de Irganox 1726 ^{g)} 0,75% de Atmer 163 ^{e)} 21,90% de Peróxido de terc-butilcumilo	26
1j ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,25% de Atmer 163 ^{e)} 0,50% de Atmer 129 ^{e)} 1,90% de Peróxido de terc-butilcumilo	12

5

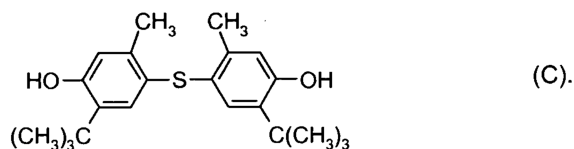
Tabla 3:

Ejemplo	Componentes	WTGR en%
1k ^{a)}	0,25% de Irganox 415 ^{c)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	100
1l ^{b)}	0,25% de Irganox 1081 ^{f)} 0,75% de Atmer 163 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	68
1m ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,75% de Atmer 169 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	22
1n ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,75% de Atmer 261 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	37
1o ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,75% de Atmer 110 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	42
1p ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,75% de Atmer 184 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	22
10q ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,75% de Atmer 181 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	32
1r ^{b)}	0,25% de Irgastab Cable KV 10 ^{d)} 0,75% de Atmer 182 ^{e)} 1,30% de Peróxido de dicumilo	37

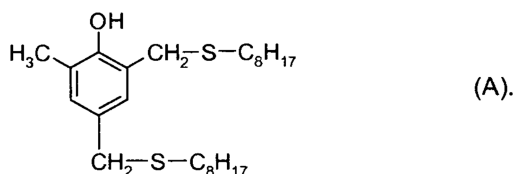
a) Ejemplo de Comparación.

b) Ejemplos de acuerdo con la invención.

c) Irganox 415 (RTM) es un compuesto de la fórmula C



5 d) Irgastab Cable KV 10 (RTM) es un compuesto de la fórmula A



e) Atmer 163 (RTM; ICI Group) es una dialquil(C₁₃-C₁₅)-amina etoxilada [derivado de 2,2'-imino-bis-etanol].

Atmer 129 (RTM; ICI Group) es un monoestearato de glicerol

Atmer 169 (RTM; ICI Group) es una amina de coco etoxilada

10 Atmer 261 (RTM; ICI Group) es una amina de sebo etoxilada

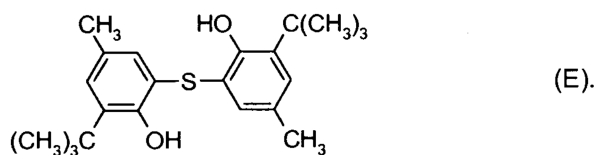
Atmer 110 (RTM; ICI Group) es un monolaureato de sorbitán etoxilado

Atmer 184 (RTM; ICI Group) es un estearato de poliglicerol

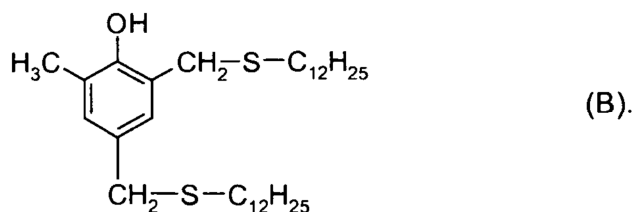
Atmer 181 (RTM; ICI Group) es un monoestearato de pentaeritritol

Atmer 182 (RTM; ICI Group) es un diestearato de pentaeritritol

15 f) Irganox 1081 (RTM) es un compuesto de la fórmula E



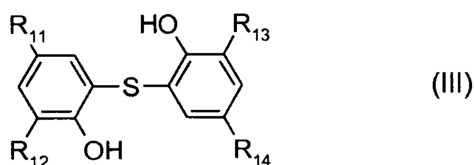
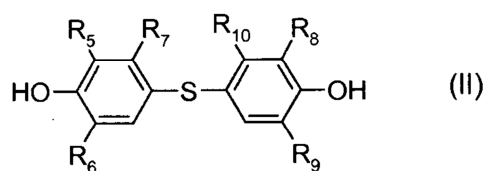
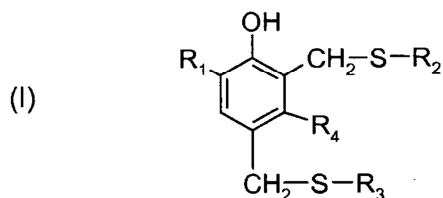
g) Irganox 1726 (RTM) es un compuesto de la fórmula B



20 Los Ejemplos de la invención 1b a 1e, 1g a 1j y 1l a 1r muestran claramente en comparación con los Ejemplos 1a, 1f y 1k de acuerdo con el estado de la estabilización de la técnica un grado de crecimiento de las arborescencias higroscópicas reducido notable.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende
 - a) un polietileno,
 - b) un antioxidante fenólico que contiene azufre,
 - 5 c) un agente antiestático migratorio, en donde el agente antiestático migratorio se selecciona del grupo que consiste en alquilaminas etoxiladas, dialquilaminas etoxiladas, ésteres poliglicéricos, ésteres de glicerol con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈, éster glicídicos, sulfonatos de alquilo, ésteres pentaeritritólicos, ésteres de sorbitán y dietanolamidas de ácidos grasos o mezclas de los mismos, y
 - d) un peróxido orgánico.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el antioxidante fenólico que contiene azufre es un compuesto de la fórmula I, II o III



en la que

- 15 R₁ es alquilo C₁-C₂₀; o con alquilo C₁-C₂₀ sustituido con alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₃-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₉, fenilo o toliilo;
- R₂ y R₃ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₂₀; con alquilo C₁-C₂₀ sustituido con fenilo, hidroxilo, ciano, formilo, acetilo o -O-CO-R₁₅; alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₃-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₉; o con cicloalquilo C₅-C₉ sustituido con hidroxilo, fenilo, 4-clorofenilo, 2-metoxicarbonilfenilo, p-tolilo, 1,3-benzotiazol-2-ilo, -(CHR₁₆)_nCOOR₁₇ o
- 20 -(CHR₁₆)_nCONR₁₈R₁₉;
- R₄ es hidrógeno o metilo,
- R₅ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,
- R₆ es alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,
- R₇ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
- 25 R₈ es alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,
- R₉ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,
- R₁₀ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
- R₁₁ es alquilo C₁-C₄,
- R₁₂ es alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,

R₁₃ es alquilo C₁-C₁₂ o ciclohexilo,

R₁₄ es alquilo C₁-C₄,

R₁₅ es alquilo C₁-C₂₀,

R₁₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆,

5 R₁₇ es alquilo C₁-C₂₀; con alquilo C₃-C₂₀ interrumpido por oxígeno o azufre; cicloalquilo C₅-C₉, fenilo, bencilo o toloilo,

R₁₈ y R₁₉ son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₆, y

n es 1 o 2.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el antioxidante fenólico que contiene azufre es un compuesto de la fórmula I, en la que R₂ y R₃ independientemente entre sí son alquilo C₆-C₁₈.

10 4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el antioxidante fenólico que contiene azufre es un compuesto de la fórmula II o III, en la que al menos uno de los radicales R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₂ o R₁₃ es terc-butilo.

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el antioxidante fenólico que contiene azufre es un compuesto de la fórmula I, en la que

R₁ es metilo,

15 R₂ y R₃ independientemente entre sí son alquilo C₈-G₁₂, y

R₄ es hidrógeno.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el antioxidante fenólico que contiene azufre es un compuesto de la fórmula II, en la que

R₅ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

20 R₆ es alquilo C₁-C₄,

R₇ es hidrógeno o metilo,

R₈ es alquilo C₁-C₄,

R₉ es hidrógeno o C₁-C₄-alquilo, y

R₁₀ es hidrógeno o metilo.

25 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el antioxidante fenólico que contiene azufre es un compuesto de la fórmula III, en la que

R₁₁ es metilo,

R₁₂ es alquilo C₁-C₄,

R₁₃ es alquilo C₁-C₄, y

30 R₁₄ es metilo.

8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente antiestático migratorio se selecciona del grupo que consiste en alquil(C₈-C₁₈)-aminas etoxiladas, dialquil(C₈-C₁₈)-aminas etoxiladas, ésteres de poliglicerol con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈, ésteres de glicerol con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈, sulfonatos de alquilo C₈-C₁₈, ésteres de pentaeritritol con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈, ésteres de sorbitán con ácidos carboxílicos C₈-C₁₈ y dietanolamidas de ácidos carboxílicos C₈-C₁₈ o mezclas de los mismos.

35

9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el agente antiestático migratorio se selecciona del

grupo que consiste en alquil(C₈-C₁₈)-aminas etoxiladas, dialquil(C₈-C₁₈)-aminas etoxiladas, estearato de poliglicerol, monoestearato de glicerol, sulfonatos de alquilo C₈-C₁₈, monoestearato de pentaeritritol, diestearato de pentaeritritol, monopalmitato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, monooleato de sorbitán y dietanolamida láurica o mezclas de los mismos.

- 5 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende también, además de los componentes (a), (b), (c) y (d), aditivos adicionales.

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende como aditivos adicionales antioxidantes fenólicos, estabilizantes frente a la luz y/o estabilizantes del procesamiento.
- 10 12. Un procedimiento para la preparación de una composición de polietileno reticulado que comprende calentar la composición de acuerdo con la reivindicación 1.

13. Un aislamiento para cable de cables de medio y alto voltaje que comprende un polietileno reticulado preparado de acuerdo con la reivindicación 12.