

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 601**

51 Int. Cl.:

C08L 23/00	(2006.01) H01B 3/34	(2006.01)
C08K 3/22	(2006.01) H01B 3/42	(2006.01)
H01B 3/44	(2006.01)	
H01B 9/00	(2006.01)	
C08K 5/00	(2006.01)	
C08K 5/053	(2006.01)	
C08K 5/18	(2006.01)	
C08K 5/3435	(2006.01)	
C08L 23/08	(2006.01)	
H01B 3/30	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2008 E 08827115 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2183316**

54 Título: **Composiciones de aislamiento resistentes a la arborescencia**

30 Prioridad:

06.08.2007 US 935309 P
02.01.2008 US 18625 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2013

73 Titular/es:

**GENERAL CABLE TECHNOLOGIES
CORPORATION (100.0%)
4 TESSENEER DRIVE
HIGHLAND HEIGHTS KY 41076, US**

72 Inventor/es:

EASTER, MARK R.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 410 601 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

Composiciones de aislamiento resistentes a la arborescencia

Reivindicación de prioridad

5 Esta solicitud reivindica prioridad de las solicitudes de patente provisional de EE.UU. nº 60/953.309, presentada el 6 de agosto de 2007, y 60/018.625, presentada el 2 de enero de 2008.

Campo de la invención

10 La invención se refiere a composiciones de aislamiento para cables de alimentación eléctrica que tienen un polímero básico de poliolefina y un aditivo que comprende cera de bajo peso molecular o polietilenglicol (PEG) y que opcionalmente comprenden adicionalmente uno o más fotoestabilizadores de amina con impedimento, antioxidantes de amina y otras mezclas extensivas de antioxidantes. La invención se refiere también a una composición de aislamiento que comprende una α -olefina C_2-C_8 en combinación con un homopolímero de polietileno junto con, opcionalmente, uno o más fotoestabilizadores de amina con impedimento y un antioxidante de cresol líquido.

Antecedentes de la invención

15 Los cables de alimentación típicos tienen generalmente uno o más conductores en un núcleo que está rodeado por varias capas que pueden incluir: una primera capa semiconductora polimérica de blindaje, una capa aislante polimérica, una segunda capa semiconductora polimérica de blindaje, un blindaje de cinta metálica y una vaina polimérica.

20 Los materiales poliméricos se han utilizado en el pasado como materiales eléctricos aislantes y semiconductores de blindaje para cables de alimentación. En servicios o productos que requieran el funcionamiento a largo plazo de un cable eléctrico, dichos materiales poliméricos, además de tener propiedades dieléctricas adecuadas, deben ser duraderos. Por ejemplo, el aislamiento polimérico utilizado en alambres de construcción, alambres de alimentación de motores eléctricos o máquinas o cables de transmisión de energía subterráneos, debe ser duradero por necesidades y aspectos prácticos de seguridad y económicos.

25 Un tipo importante de fallo que puede experimentar el aislamiento polimérico de cable de alimentación es el fenómeno conocido como arborescencia. La arborescencia evoluciona generalmente a través de una sección dieléctrica bajo estrés eléctrico de modo que, si es visible, su ruta se parece a un árbol. La arborescencia puede ocurrir y evolucionar lentamente por descarga parcial periódica. Puede ocurrir también lentamente en presencia de humedad sin descarga parcial, o puede ocurrir rápidamente como resultado de una sobretensión. Las arborescencias pueden formarse en sitios de alto estrés eléctrico tales como contaminantes o vacíos en el cuerpo de la interfase de aislamiento-pantalla semiconductora. En dieléctricos orgánicos sólidos, la arborescencia es el mecanismo más probable de fallo eléctrico que no ocurre catastróficamente, sino que más bien parece ser el resultado de un proceso más prolongado. En el pasado, se ha conseguido alargar la vida útil del aislamiento polimérico modificando los materiales poliméricos mediante mezclado intensivo, injerto o copolimerización de moléculas basadas en silano u otros aditivos de modo que las arborescencias se inicien solo a tensiones mayores de las habituales o crezcan más lentamente una vez iniciadas.

35 Hay dos clases de arborescencia conocidas como arborescencia eléctrica y arborescencia higroscópica. La arborescencia eléctrica es el resultado de descargas eléctricas internas que descomponen el dieléctrico. Las sobretensiones altas pueden producir arborescencias eléctricas. El daño resultante de la aplicación de altas tensiones de corriente alterna a las interfases de electrodo/aislamiento, que pueden contener imperfecciones, es comercialmente significativo. En este caso, pueden existir gradientes de estrés localizado muy altos y, con suficiente tiempo, pueden conducir al inicio y crecimiento de arborescencias. Es un ejemplo de esto un cable o conector de alimentación de alta tensión con una interfase rugosa entre el conductor o blindaje de conductor y el aislante primario. El mecanismo de fallo implica la degradación real de la estructura modular del material dieléctrico, quizás por bombardeo electrónico. En el pasado, gran parte de la materia se ha referido a la inhibición de arborescencias eléctricas.

45 En contraposición con la arborescencia eléctrica, que es el resultado de descargas eléctricas internas que descomponen el dieléctrico, la arborescencia higroscópica es el deterioro de un material dieléctrico sólido que se expone simultáneamente a líquido o vapor y a un campo eléctrico. Los cables de alimentación enterrados son especialmente vulnerables a la arborescencia higroscópica. Las arborescencias higroscópicas se inician en sitios de alto estrés eléctrico tales como interfases rugosas, puntos conductores sobresalientes, vacíos o contaminantes embebidos, pero a tensiones menores que las requeridas para las arborescencias eléctricas. En contraposición con las arborescencias eléctricas, las arborescencias higroscópicas tienen las siguientes características distintivas: (a) la presencia de agua es esencial para su crecimiento; (b) no se detectan normalmente descargas parciales durante su crecimiento; (c) pueden crecer durante años antes de alcanzar un tamaño que pueda contribuir a su degradación; (d) aunque de crecimiento lento, se inician y crecen en campos eléctricos mucho menores que los requeridos para el desarrollo de arborescencias eléctricas.

55 Las aplicaciones de aislamiento eléctrico se dividen generalmente en aislamiento de baja tensión (menos de 1 kV), aislamiento de media tensión (en el intervalo de 1 kV a 69 kV) y aislamiento de alta tensión (por encima de 69 kV). En aplicaciones de baja tensión, por ejemplo cables eléctricos y aplicaciones de la industria automovilística, la

arborescencia no es generalmente un problema dominante. Para aplicaciones de media tensión, la arborescencia eléctrica no es generalmente un problema dominante y es mucho menos común que la arborescencia higroscópica, que es frecuentemente un problema. Los aislantes poliméricos más comunes están hechos de homopolímeros de polietileno o elastómeros de etileno-propileno, conocidos de otro modo como caucho de etileno-propileno (EPR) o terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

El polietileno se usa generalmente puro (sin cargas) como material de aislamiento eléctrico. Los polietilenos tienen muy buenas propiedades dieléctricas, especialmente constantes dieléctricas y factores de potencia. La constante dieléctrica del polietileno está en el intervalo de aproximadamente 2,2 a 2,3. El factor de potencia, que es una función de la energía eléctrica disipada y perdida y debería ser lo más bajo posible, es de aproximadamente 0,0002 a temperatura ambiente, un valor muy deseable. Las propiedades mecánicas de los polímeros de polietileno son también adecuadas para utilización en muchas aplicaciones como aislamiento de media tensión, aunque tienden a la deformación a altas temperaturas. Sin embargo, los homopolímeros de polietileno tienen mucha tendencia a la arborescencia higroscópica, especialmente hacia el extremo superior del intervalo de media tensión.

Ha habido intentos de preparar polímeros basados en polietileno que tuvieran estabilidad eléctrica a largo plazo. Por ejemplo, cuando se usa peróxido de dicumilo como agente reticulante para polietileno, el residuo de peróxido funciona como inhibidor de la arborescencia durante cierto tiempo después del endurecimiento. Sin embargo, estos residuos se pierden eventualmente a la mayoría de temperaturas a las que se usa un cable de alimentación eléctrica. La patente de EE.UU. n° 4.144.202, expedida el 13 de marzo de 1979 a Ashcraft *et al.*, da a conocer la incorporación a polietilenos de al menos un organosilano que contiene epóxido como inhibidor de la arborescencia. Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de un aislante polimérico que tenga una resistencia a la arborescencia mejorada frente a dichos polietilenos que contienen silano.

Al contrario que el polietileno, que puede utilizarse puro, el otro aislante común de media tensión, EPR, contiene típicamente un alto nivel de carga para resistir la arborescencia. Cuando se utiliza como aislante de media tensión, el EPR contendrá generalmente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% en peso de carga, lo más probablemente arcilla calcinada, y está preferiblemente reticulado con peróxidos. La presencia de la carga da al EPR una alta resistencia frente a la propagación de arborescencias. El EPR tiene también propiedades mecánicas que son superiores a las del polietileno a temperaturas elevadas. El EPR es también mucho más flexible que el polietileno, lo que puede ser una ventaja para espacios estrechos o de difícil instalación.

Desgraciadamente, aunque las cargas utilizadas con EPR pueden ayudar a evitar la arborescencia, el EPR cargado tendrá generalmente malas propiedades dieléctricas, concretamente una mala constante dieléctrica y un mal factor de potencia. La constante dieléctrica de EPR cargado está en el intervalo de aproximadamente 2,3 a aproximadamente 2,8. Su factor de potencia es del orden de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,005 a temperatura ambiente, que es aproximadamente un orden de magnitud peor que el del polietileno.

Por tanto, tanto polietilenos como EPR tienen graves limitaciones como aislante eléctrico en aplicaciones de cable. Aunque los polímeros de polietileno tienen buenas propiedades eléctricas, tienen mala resistencia a la arborescencia higroscópica. Aunque el EPR cargado tiene buena resistencia a la arborescencia y buenas propiedades mecánicas, tiene propiedades dieléctricas inferiores a los polímeros de polietileno.

Los fotoestabilizadores de amina con impedimento o "HAL" se usan principalmente en películas, láminas o recubrimientos de plástico transparente para evitar la degradación por la luz. Los HAL se usan en aislamientos de polietileno sin cargas. Se cree que evitan la degradación causada por la luz emitida por descargas eléctricas diminutas. La patente de EE.UU. n° 5.719.218 da a conocer una formulación de aislamiento de polietileno ópticamente transparente con un HAL en que se afirma que los HAL son útiles para la prevención de la degradación del aislamiento por arborescencias higroscópicas.

La patente de EE.UU. n° 4.302.849 de Kawasaki *et al.* propone el uso de polietilenglicol de alto peso molecular como solución al deterioro del aislamiento eléctrico en polímeros de poliolefina. Esta tecnología se ha vuelto ampliamente usada en la industria de los cables eléctricos; sin embargo, tiene más de 25 años y existe la necesidad de un funcionamiento mejorado de los aditivos para la resistencia a la arborescencia.

Se han descrito en la bibliografía numerosos procedimientos para mejorar el funcionamiento del aislamiento de polietileno reticulado (XLPE) frente al deterioro dieléctrico por la generación y el crecimiento de arborescencia higroscópica. La patente de EE.UU. n° 4.144.202, expedida el 13 de marzo de 1979 a Ashcraft *et al.*, se refiere a la inhibición del crecimiento de arborescencia higroscópica mediante el uso de ciertos compuestos de organosilano. La patente de EE.UU. n° 4.206.260 describe composiciones que contienen una cantidad eficaz de un alcohol que contiene 6-24 átomos de carbono que es un aislamiento retardante de la arborescencia higroscópica y eléctrica eficaz. La patente alemana 2.737.430 da a conocer que ciertos alcoxisilanos actúan como aditivos retardantes de la arborescencia en el aislamiento de polietileno. La patente europea 0.166.781, publicada el 8 de enero de 1986 de Sumitomo Electric Industries Limited, describe una mezcla intensiva de copolímero de etileno y acetato de vinilo como material retardante de la arborescencia higroscópica. Se reseña también que ciertos derivados de ácido carboxílico alifático, cuando se incorporan en cantidades adecuadas a XLPE, suprimen el crecimiento de arborescencia higroscópica. La solicitud japonesa 63-226.814, publicada el 21 de septiembre de 1988, y la solicitud canadiense 2.039.894, publicada el 6 de

octubre de 1992 de Sarma *et al.*, dan a conocer una composición de aislamiento que comprende un PE de baja densidad mixturado con un copolímero de etileno-acetato de vinilo-alcohol vinílico como posible composición retardante de la arborescencia higroscópica.

5 La patente de EE.UU. n° 5.719.218 de Sarma propone una resistencia higroscópica mejorada para una composición de polietileno reticulado aislante eléctrica para uso en cables eléctricos de alta tensión, obteniéndose el polietileno reticulado mediante reticulación de una composición que consiste esencialmente en un 98% de polietileno reticulado por peróxido de baja densidad, 1-2% de un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y alcohol vinílico y al menos un 0,15% de un estabilizador de amina con impedimento estérico. La aceptación comercial de esta formulación ha sido limitada.

10 Los polímeros que contienen peróxidos son vulnerables al sobrecalentamiento, concretamente, a la reticulación prematura que ocurre durante el proceso de extrusión polimérica. El sobrecalentamiento causa la formación de partículas de tipo gel decoloradas en la resina y conduce a un aumento indeseado de presión del extrusor durante la extrusión. Un buen paquete estabilizador para polietileno reticulado con peróxido para aislamiento de cable de media y alta tensión debería proteger al polímero frente al sobrecalentamiento durante la extrusión de cable y proporcionar estabilidad a largo plazo después de producir el cable. Adicionalmente, la calidad del cable no se afectaría negativamente.

Por consiguiente, un sistema estabilizador adecuado debería proporcionar un bajo sobrecalentamiento. Además de protección frente al sobrecalentamiento, el sistema estabilizador tiene una función adicional. Después de producirse el cable, está en servicio durante un periodo extenso de tiempo (vida útil, estabilidad a largo plazo). A menudo, la vida útil supera la estabilidad máxima intrínseca del polímero. Por consiguiente, tienen que añadirse estabilizadores para asegurar una vida útil adecuada. Durante la etapa de reticulación, la interacción del estabilizador con el peróxido debería ser lo más baja posible para asegurar una densidad de reticulación óptima que dé como resultado propiedades mecánicas óptimas. La reticulación ayuda al polímero a satisfacer los requisitos mecánicos y físicos, tales como envejecimiento térmico mejorado y deformación reducida bajo presión. Por consiguiente, el sistema estabilizador, aunque suprime el sobrecalentamiento durante la etapa de mezclado intensivo (y contrarresta el efecto de los peróxidos), debería tener también las menores interacciones posibles con el peróxido en la etapa posterior del proceso de fabricación de cable. Puede usarse un exceso de peróxido orgánico para conseguir el nivel deseado de endurecimiento, pero, como se describe en el documento EP 1088851, esto conduce a un problema conocido como exudación. El polvo de exudación es un riesgo de explosión, puede bloquear filtros y causa deslizamiento e inestabilidad en el proceso de extrusión.

Otras propiedades, tales como la solubilidad del antioxidante en la matriz polimérica, son también importantes. Una alta solubilidad de los antioxidantes asegura un bajo nivel de florescencia. La florescencia puede dar como resultado la generación de polvo en los gránulos, que puede conducir a problemas de salud y ambientales. Adicionalmente, los aditivos que florescen en la superficie podrían perderse físicamente y perder disponibilidad en la matriz polimérica para su fin pretendido. Por consiguiente, un paquete estabilizador adecuado debería tener suficiente solubilidad con la matriz polimérica. Adicionalmente, se requiere un punto de fusión suficientemente bajo. Un bajo punto de fusión asegura una buena dispersión del antioxidante en la matriz polimérica. Una dispersión ineficaz conduce a un funcionamiento reducido del aditivo en la matriz polimérica. Un aditivo con un punto de fusión por encima de la temperatura de procesamiento máxima del polímero (determinada por el peróxido) daría como resultado una dispersión muy mala del aditivo en la matriz polimérica. Esto se considera un inconveniente sustancial. El modo más apropiado para incorporar aditivos al polímero sería en forma líquida. Aunque el sistema estabilizador no tiene que ser necesariamente líquido a temperatura ambiente, tiene que fundirse a una temperatura suficientemente baja para filtrarse fácilmente y añadirse al polímero en forma líquida. Una adición de líquido tendrá la ventaja adicional de que el aditivo puede filtrarse, aumentando así la limpieza. La limpieza aumentada del aditivo mejorará adicionalmente la calidad de cable. Por consiguiente, es deseable que el sistema estabilizador tenga una temperatura de fusión suficientemente baja y las propiedades deseadas.

La patente de EE.UU. n° 3.954.907 da a conocer que las composiciones basadas en polímero de etileno vulcanizables, que son susceptibles de sobrecalentamiento cuando se procesan a temperaturas elevadas, antes de la vulcanización y en presencia de ciertos compuestos peróxido orgánicos, pueden protegerse frente a dicho sobrecalentamiento mediante la incorporación a las mismas de compuestos monoméricos de vinilo que tienen una estructura definida.

50 La patente de EE.UU. n° 5.530.072 da a conocer un proceso que se dice que mejora la eficacia de modificación de peróxidos mediante la selección apropiada de aditivos antioxidantes y control del entorno de extrusión.

La patente de EE.UU. n° 6.103.374 (EP 0965999 A1) da a conocer una composición que comprende: (a) poliolefina; (b) como inhibidor del sobrecalentamiento, 4,4'-tiobis(2-metil-6-*terc*-butilfenol), 2H'-tiobis(6-*terc*-butil-4-metilfenol) o mezclas de los mismos; (c) hidroquinona, una hidroquinona sustituida o mezclas de las mismas en una cantidad suficiente para controlar la formación de color y (d) un peróxido orgánico.

55 La patente de EE.UU. n° 6.180.231 (EP 1041582) da a conocer una composición que comprende: (a) polietileno; (b) como primer inhibidor del sobrecalentamiento, una hidroquinona sustituida o 4,4'-tiobis(2-*terc*-butil-5-metilfenol); (c) como segundo inhibidor del sobrecalentamiento, disulfuro de diestearilo y (d) un peróxido orgánico. La patente de EE.UU. n° 6.180.706 (EP 0965998 A1) da a conocer una composición que comprende: (a) un homopolímero de etileno de baja

densidad preparado mediante un proceso a alta presión; (b) un inhibidor del sobrecalentamiento seleccionado del grupo consistente en una hidroquinona sustituida, 4,4'-tiobis(2-metil-6-*terc*-butilfenol), 2,2'-tiobis(6-*terc*-butil-4-metilfenol) y 4,4'-tiobis(2-*terc*-butil-5-metilfenol) en una cantidad de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,07 partes en peso de inhibidor del sobrecalentamiento por 100 partes en peso de homopolímero; (c) un amplificador del endurecimiento y (d) un peróxido orgánico.

La patente de EE.UU. nº 6.187.858 da a conocer una composición que comprende: (a) polietileno; (b) como primer antioxidante, un tiobisfenol; (c) como segundo antioxidante, un compuesto que contiene propionato de 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo) en la molécula; (d) como tercer antioxidante, tiodipropionato de diestearilo y (e) un peróxido orgánico, con la condición de que cada antioxidante está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2 partes en peso y el peróxido orgánico está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 partes en peso, todo por 100 partes en peso de polietileno.

La patente de EE.UU. nº 6.191.230 da a conocer una composición de mezcla madre que comprende: (a) un copolímero de etileno y 1-octeno preparado con un catalizador de metaloceno; (b) un inhibidor del sobrecalentamiento de hidroquinona sustituida, 4,4'-tiobis(2-metil-6-*terc*-butilfenol), 4,4'-tiobis(2-*terc*-butil-5-metilfenol) o mezclas de los mismos; (c) un amplificador del endurecimiento, trimelitato de trialilo, 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaespиро[5.5]undecano, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo o mezclas de los mismos y (d) un peróxido orgánico.

La patente de EE.UU. nº 6.869.995 da a conocer una composición que comprende: (i) polietileno y, basándose en 100 partes en peso de componente (i), (ii) de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6 partes en peso de 4,4'-tiobis(2-metil-6-*terc*-butilfenol), 4,4'-tiobis(2-*terc*-butil-5-metilfenol), 2,2'-tiobis(6-*terc*-butil-4-metilfenol) o una mezcla de dichos compuestos y (iii) de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1 parte en peso de un polietilenglicol que tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 100.000.

La publicación de patente de EEUU. publicada nº 2005/0148715 da a conocer un proceso para preparar una composición que comprende la etapa de seleccionar una composición para preparar una placa de ensayo moldeable que tiene (1) un MDR $\tan \delta$ a 150°C de al menos aproximadamente 20, (2) un MDR $\tan \delta$ a 140°C de al menos aproximadamente 50, (3) una retención de la resistencia a la tracción de al menos aproximadamente un 75% después de dos semanas de envejecimiento a 150°C, (4) una retención de la elongación de al menos aproximadamente un 75% después de dos semanas de envejecimiento a 150°C, (5) una resistencia a la arborescencia higroscópica de menos de aproximadamente un 45% y (6) una exudación de menos de aproximadamente 100 ppm de antioxidante tiobisfenólico y (b) conferir una resistencia a la arborescencia higroscópica al aislamiento de cables, comprendiendo la composición: (i) polietileno, y basándose en 100 partes en peso del componente (i), (ii) de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6 partes en peso de un antioxidante tiobisfenólico seleccionado del grupo consistente en 4,4'-tiobis(2-metil-6-*terc*-butilfenol); 4,4'-tiobis(2-*terc*-butil-5-metilfenol); 2,2'-tiobis(6-*terc*-butil-4-metilfenol) o una mezcla de dichos compuestos y (iii) de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1 parte en peso de un polietilenglicol que tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 100.000.

El documento EP 1074580 da a conocer el uso de [1,3,5-tris(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona] como inhibidor del sobrecalentamiento en el campo técnico de la preparación de aislamiento de cable, blindajes semiconductores y vainas. El documento EP 1088851 da a conocer el uso de α -tocoferol como inhibidor del sobrecalentamiento.

El documento EP 1249845 da a conocer el uso de 2,4-bis(n-octiltiometil)-6-metilfenol como antioxidante para una composición de polietileno reticulado con peróxido usada como material aislante para cables de media y alta tensión. El documento EP 1249845 da a conocer también la combinación de: un polietileno, un inhibidor del sobrecalentamiento que tiene un punto de fusión menor de 50°C a presión atmosférica y un peróxido orgánico. El uso de 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol como inhibidor del sobrecalentamiento se da a conocer junto con otros compuestos estructuralmente relacionados. El documento JP 57-126833 da a conocer compuestos relacionados.

El documento WO 00/02207 da a conocer polietileno reticulado con peróxido como capa aislante con fines de alambres y cables que pueden estabilizarse mediante un sistema de dos componentes basado en bis[3-(3,5-dibutil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno (IT) y 3,3'-tiopropionato de diestearilo (JE), habitualmente a una carga total de aproximadamente 0,4% total en relación 1:1. Se da a conocer también que puede usarse el enfoque de un solo estabilizador, más particularmente uno con fenol y funcionalidad sulfurada combinados tal como 4,4'-tiobis(2-*terc*-butil-5-metilfenol).

Es posible el uso de combinaciones antioxidantes, pero solo unas pocas de estas combinaciones pueden satisfacer la combinación deseada de propiedades que se requieren para un material aislante de cable de alimentación de media tensión y alta tensión, que comprenden un buen antisobrecalentamiento, una interacción limitada con el peróxido durante la reticulación, una buena estabilidad a largo plazo, una buena solubilidad, un bajo punto de fusión y un buen color.

Se da una buena revisión de los diversos tipos de polietileno en "Handbook of Polyethylene" de A. J. Peacock (Marcel Dekker Publishers, 2000). Se da una descripción más específica de los polietilenos adecuados en la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2005/0148715 A1 (página 2, párrafo [0017] a página 3, párrafo [0023]).

Por lo tanto, existe la necesidad en la industria de los cables eléctricos de un sistema aditivo que mejore el funcionamiento de resistencia a la arborescencia de polímeros poliolefinicos como composición de aislamiento eléctrico.

Sumario de la invención

- 5 La invención proporciona una composición de aislamiento para cables eléctricos que comprende (a) un polímero básico que comprende poliolefina, (b) un aditivo que comprende un mezclado intensivo de: (i) al menos un antioxidante de amina, (ii) al menos un fotoestabilizador de amina con impedimento y (iii) polietilenglicol. En realizaciones adicionales de la presente invención, la composición puede comprender opcionalmente una mezcla antioxidante de (i) al menos un secuestrante de radicales rápidos seleccionado del grupo consistente en: fenoles con bajo impedimento, tiofenoles con bajo impedimento, tiobisfenoles con bajo impedimento, aminas alifáticas, aminas aromáticas, NOR HALS, hidroxilaminas y mezclas de los mismos y (ii) al menos un estabilizador a largo plazo seleccionado del grupo consistente en: fenoles con bajo impedimento, fenoles con alto impedimento, tiosinergistas, aminas alifáticas, aminas aromáticas, HALS, hidroxilaminas y mezclas de los mismos. Sorprendentemente, estos antioxidantes y secuestrantes de radicales dan una resistencia a la arborescencia mejorada frente a otras combinaciones conocidas en la materia.
- 10
- 15 En otras realizaciones no de la invención, se proporciona una composición de aislamiento para cable eléctrico que comprende: (a) un polímero básico que comprende poliolefina, (b) un aditivo que comprende: (i) una cera de EVA de bajo peso molecular y opcionalmente al menos un fotoestabilizador de amina con impedimento y/o al menos un antioxidante de amina solo o en combinación con las mezclas antioxidantes anteriores.
- 20 En realizaciones preferidas de la invención, el polímero básico comprende polietileno de baja densidad de Ziegler-Natta y/o polietileno de baja densidad lineal de Ziegler-Natta. El aditivo puede ser de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 4,0% en peso de dicha composición, preferiblemente de aproximadamente 1,0% a aproximadamente 2,5% en peso de dicha composición.
- 25 En otras realizaciones adicionales no de la invención, se proporciona una composición de aislamiento para un cable eléctrico que comprende: un polímero básico que comprende una α -olefina C_2-C_9 en combinación con un homopolímero de polietileno junto con, opcionalmente, uno o más fotoestabilizadores de amina con impedimento y otros aditivos de procesamiento. La invención proporciona también un proceso para preparar un cable eléctrico que tiene una composición de aislamiento que comprende (a) un polímero básico que comprende poliolefina y (b) un aditivo que comprende una mezcla extensiva de (i) al menos un antioxidante de amina o (ii) al menos un fotoestabilizador de amina con impedimento y (iii) polietilenglicol. El proceso comprende: formar una mezcla madre de los aditivos y una primera cantidad de la poliolefina, añadir la mezcla madre a una segunda cantidad de poliolefina en un extrusor de preparación de cable y añadir peróxido al extrusor de preparación de cable a una temperatura menor que la temperatura de descomposición del peróxido. Preferiblemente, la primera cantidad de poliolefina en este proceso es de aproximadamente un 10% de la cantidad total de poliolefina usada en la preparación del cable.
- 30

Descripción detallada del dibujo

- 35 La Figura 1 muestra un esquema de un sistema de inyección de peróxido.

Descripción detallada de la invención

- La invención se refiere particularmente a composiciones poliméricas que utilizan poliolefinas, teniendo dichas composiciones una combinación única de buenas propiedades mecánicas, buenas propiedades dieléctricas y buena resistencia a la arborescencia higroscópica. Los productos son extremadamente útiles como composiciones de aislamiento para cables de alimentación eléctricos.
- 40

Los polímeros utilizados en las capas de vaina protectora, aislamiento, conducción o semiconducción de los cables de la invención pueden estar preparados mediante cualquier proceso adecuado que permita el rendimiento del polímero deseado con las propiedades de resistencia física, procesabilidad y propiedades eléctricas deseadas.

Polímero básico

- 45 El polímero básico de acuerdo con la invención comprende al menos un polímero poliolefinico.
- En realizaciones de la invención, el polímero básico de poliolefina se prepara usando un catalizador de Ziegler-Natta convencional. En realizaciones preferidas de la invención, el polímero básico de poliolefina se selecciona del grupo consistente en un polietileno de Ziegler-Natta, un polipropileno de Ziegler-Natta, un copolímero de polietileno de Ziegler-Natta y polipropileno de Ziegler-Natta y una mezcla de polietileno de Ziegler-Natta y polipropileno de Ziegler-Natta. En realizaciones más preferidas de la invención, el polímero básico de poliolefina es un polietileno de baja densidad de Ziegler-Natta (LDPE) o un polietileno de baja densidad lineal de Ziegler-Natta (LLDPE) o una combinación de un LDPE de Ziegler-Natta y un LLDPE de Ziegler-Natta.
- 50

En otras realizaciones de la invención, el polímero básico de poliolefina se prepara usando un catalizador de metaloceno. Como alternativa, el polímero básico de poliolefina es una mezcla o mezcla extensiva de polímero básico de Ziegler-Natta y polímero básico de metaloceno.

El polímero básico utilizado en la composición de aislamiento para cable eléctrico de acuerdo con la invención puede seleccionarse también del grupo de polímeros consistente en etileno polimerizado con al menos un comonómero seleccionado del grupo consistente en α -olefinas C_3 - C_{20} y polienos C_3 - C_{20} . Generalmente, las α -olefinas adecuadas para uso en la invención contienen del orden de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Preferiblemente, las α -olefinas contienen del orden de aproximadamente 3 a aproximadamente 16 átomos de carbono, lo más preferiblemente del orden de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Son ejemplos ilustrativos no limitantes de dichas α -olefinas propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno.

El polímero básico utilizado en la composición de aislamiento para cables eléctricos de acuerdo con la invención puede seleccionarse también del grupo de polímeros consistente en copolímeros de etileno/ α -olefina o terpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno. El polieno utilizado en la invención tiene generalmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el polieno tiene del orden de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente del orden de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono. Preferiblemente, el polieno es un dieno que puede ser un dieno hidrocarbonado de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica. Lo más preferiblemente, el dieno es un dieno no conjugado. Son ejemplos de dienos adecuados los dienos acíclicos de cadena lineal tales como: 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada tales como: 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno; dienos alicíclicos de anillo único tales como: 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno y dienos alicíclicos de múltiples anillos fusionados y de puente tales como: tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norborneno. De los dienos usados típicamente para preparar EPR, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-viniliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno y dicitopentadieno. Los dienos especialmente preferidos son 5-etiliden-2-norborneno y 1,4-hexadieno.

Como polímero adicional en la composición de polímero básico, puede usarse un polímero básico de metaloceno que tenga una fórmula estructural de cualquiera de las poliolefinas o copolímeros de poliolefina descritos anteriormente. Pueden usarse todos de caucho de etileno-propileno (EPR), polietileno o polipropileno en combinación con polímeros de Ziegler-Natta y/o metaloceno en el polímero básico.

En realizaciones de la invención, el polímero básico de la composición de aislamiento comprende de 30 a 50% en peso de polímero o polímeros de Ziegler-Natta y de 50 a 70% en peso de polímero o polímeros de metaloceno. La cantidad total de aditivos en el "paquete de aditivos" resistente a la arborescencia es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4,0% en peso de dicha composición, preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,5% en peso de dicha composición.

Polímeros de Ziegler-Natta

Se han encontrado una serie de catalizadores para la polimerización de olefinas. Algunos de los catalizadores iniciales de este tipo eran el resultado de la combinación de ciertos compuestos de metales de transición con compuestos organometálicos de los grupos I, II y III de la Tabla Periódica. Debido a la gran cantidad de trabajo previo realizado por ciertos grupos de investigación, empezó a hacerse referencia por los expertos en el campo a muchos de los catalizadores de este tipo como catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Los más comercialmente exitosos de los denominados catalizadores de Ziegler-Natta han sido hasta ahora generalmente aquellos que emplean una combinación de un compuesto de metal de transición y un compuesto de organoaluminio.

Polímeros de metaloceno

Los polímeros de metaloceno se producen usando una clase de catalizadores olefínicos de alta actividad conocidos como metalocenos, que con los fines de esta solicitud se definen en general por contener uno o más restos de ciclopentadienilo. La fabricación de polímeros de metaloceno se describe en la patente de EE.UU. nº 6.270.856 de Hendewerk, *et al.*

Los metalocenos son bien conocidos especialmente en la preparación de polietileno y co-polietileno- α -olefinas. Estos catalizadores, particularmente aquellos basados en los metales de transición del grupo IV circonio, titanio y hafnio, muestran una actividad extremadamente alta en la polimerización de etileno. Pueden usarse diversas formas del sistema catalizador de tipo metaloceno en polimerización para preparar los polímeros usados en esta invención incluyendo, pero sin limitación, aquellos de tipo catalizador homogéneo soportado, en los que el catalizador y cocatalizador están soportados conjuntamente o se hacen reaccionar conjuntamente sobre un soporte inerte para polimerización mediante un proceso en fase gaseosa, proceso a alta presión o proceso de polimerización en suspensión densa o solución. Los catalizadores de metaloceno son también altamente flexibles porque, mediante la manipulación de la composición de catalizador y las condiciones de reacción, pueden prepararse para proporcionar poliolefinas con

pesos moleculares controlables tan bajos como de aproximadamente 200 (útil en aplicaciones tales como aditivos de aceite lubricante) a aproximadamente 1.000.000 o más, como por ejemplo en polietileno lineal de peso molecular ultraalto. Al mismo tiempo, la DPM de los polímeros puede controlarse desde extremadamente estrecha (como con una polidispersidad de aproximadamente 2) a ancha (como con una polidispersidad de aproximadamente 8).

- 5 Son ejemplares para el desarrollo de estos catalizadores de metaloceno para la polimerización de etileno la patente de EE.UU. n° 4.937.299 y el documento EP-A-0.129.368 de Ewen, *et al.*, la patente de EE.UU. n° 4.808.561 de Welborn, Jr. y la patente de EE.UU. n° 4.814.310 de Chang. Entre otras cosas, Ewen *et al.* enseñan que la estructura del catalizador de metaloceno incluye un alumoxano, formando cuando el agua reacciona con trialkilaluminio. Los complejos de alumoxano con el compuesto de metaloceno forman el catalizador. Welborn, Jr. enseña un procedimiento de polimerización de etileno con α -olefinas y/o diolefinas. Chang enseña un procedimiento de preparación de un sistema catalizador de metaloceno-alumoxano que utiliza el agua absorbida en un soporte de catalizador de gel de sílice. Se enseñan procedimientos específicos para preparar copolímeros de etileno/ α -olefina y terpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno en las patentes de EE.UU. n° 4.871.705 (expedida el 3 de octubre de 1989) y 5.001.205 (expedida el 19 de marzo de 1991) de Hoel *et al.*, y en el documento EP-A-0.347.129 publicado el 8 de abril de 1992, respectivamente.

15 **Aditivos resistentes a la arborescencia o "paquete de aditivos"**

Como se describe anteriormente, el aditivo o "paquete de aditivos" de acuerdo con una realización de la invención comprenden una mezcla intensiva de: (i) al menos un antioxidante amina, (ii) al menos un fotoestabilizador de amina con impedimento y (iii) PEG.

- 20 En realizaciones alternativas de la invención, el aditivo o paquete de aditivos de acuerdo con la invención comprenden (i) una cera copolimérica de bajo peso molecular seleccionada del grupo consistente en copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo en los que el grupo alquilo se selecciona de hidrocarburos C_1 - C_6 , copolímeros de etileno-metacrilato de alquilo en los que el grupo alquilo se selecciona de hidrocarburos C_1 - C_6 y terpolímeros de etileno-acrilato de alquilo-metacrilato de alquilo en los que el grupo alquilo se selecciona independientemente de hidrocarburos C_1 - C_6 . La cera copolimérica tendrá un peso molecular medio ponderado mayor de aproximadamente 10.000 Da, preferiblemente mayor de aproximadamente 12.000 y más preferiblemente mayor de aproximadamente 15.000. Un copolímero de etileno-acetato de vinilo preferido tendrá un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 50.000 y un copolímero de EVA aún más preferido tendrá un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 40.000. El paquete de aditivos de cera de EVA de bajo peso molecular puede comprender adicionalmente antioxidantes y estabilizadores. En una realización preferida, el paquete de aditivos puede comprender (ii) al menos un fotoestabilizador amina con impedimento y/o (iii) al menos un antioxidante de amina.

Fotoestabilizador de amina con impedimento

- Puede usarse cualquier fotoestabilizador de amina con impedimento adecuado de acuerdo con la invención, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (Tinuvin 770); sebacato de bis(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) + sebacato de metil-1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo (Tinuvin 765); 1,6-hexanodiamina, polímero de *N,N*-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con *N*-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina (Chimassorb 2020); éster de bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidilo) del ácido decanodioico, productos de reacción con 1,1-dimetiletilhidroperóxido y octano (Tinuvin 123); derivados de triazina (Tinuvin NOR 371); dimetiléster del ácido butanodioico, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidinetanol (Tinuvin 622), 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina, *N,N*'-[1,2-etanodibis[[[4,6-bis(butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino)-1,3,5-triazin-2-il]imino]-3,1-propanodil]]bis[*N,N*'-dibutil-*N,N*'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (Chimassorb 119). Chimassorb 944 LD y Tinuvin 622 LD son fotoestabilizadores de amina con impedimento preferidos.

Antioxidante de amina

- Puede usarse cualquier antioxidante de amina adecuado de acuerdo con la invención, por ejemplo, 1,2-dihidrodifenilamina 2,2,4-octilada, difenil-p-fenilendiamina, trimetilquinolina, 4,4'-di(1,1-dimetilbencil)difenilamina, etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina, p,p'-dioctildifenilamina, 2-*terc*-butilhidroquinona de punto de fusión 127°C y PM 166, *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-p-fenilendiamina, *N*-fenil-*N'*-isopropil-p-fenilendiamina, p-fenilendiamina, Agerite MA, Agerite D, Flectol TMQ, Agerite Stelite de TGA de inicio 257, Stalite S de TGA de inicio 299, Vulcanox OCD, Agerite DPPD de TGA de inicio 276 y punto de fusión 150°C, Ethanox 703, Naugard PAN6, Santaflex AW líquido, Wingstay 29, Vanox 12, Vulcanox 4020 de punto de fusión 45°C, Dusantox 6PPD, Permanax 6PPD, Vulcanox 4010 de punto de fusión 75°C, Rhenogran IPPD-80, Flexzone 3-C, Uniroyal A/O PD-I, Dusantox IPPD, Wingstay 100 y Wingstay 200. La trimetilquinolina es un antioxidante de amina preferido.

PEG

- 55 El uso de polietilenglicol ("PEG") de alto peso molecular como aditivo para evitar la arborescencia en compuestos de aislamiento poliolefinicos se da a conocer en la patente de EE.UU. n° 4.305.849, que se incorpora a la presente memoria como referencia. En realizaciones de la invención, el polietilenglicol tiene más de 44 átomos de carbono y tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 30.000 Da.

Cargas

- La composición aislante de la invención puede contener cargas. Es un ejemplo ilustrativo de una carga adecuada arcilla, talco (silicato de aluminio o silicato de magnesio), silicato de magnesio y aluminio, silicato de magnesio y calcio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y calcio, sílice, ATH, hidróxido de magnesio, borato de sodio, borato de calcio, arcilla caolín, fibras de vidrio, partículas de vidrio o mezclas de los mismos. De acuerdo con la invención, el intervalo de porcentaje en peso para cargas es de aproximadamente 10% a aproximadamente 40%, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de carga.

Cera de bajo peso molecular

- En realizaciones alternativas de la invención, el aditivo o paquete de aditivos de acuerdo con la invención comprende: (i) una cera copolimérica de bajo peso molecular seleccionada del grupo consistente en copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo en los que el grupo alquilo se selecciona de hidrocarburos C_1-C_6 y terpolímeros de etileno-acrilato de alquilo-metacrilato de alquilo en los que el grupo alquilo se selecciona independientemente de hidrocarburos C_1-C_6 . La cera copolimérica tendrá un peso molecular medio ponderado mayor de aproximadamente 10.000 Da, preferiblemente mayor de aproximadamente 12.000 y más preferiblemente mayor de aproximadamente 15.000. Un copolímero de etileno-acetato de vinilo preferido tendrá un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 50.000 y un copolímero de EVA aún más preferido tendrá un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 40.000, y es una medida de la distribución de los pesos moleculares de las cadenas poliméricas. La proporción de acetato de vinilo en los compuestos de cera de EVA de bajo peso molecular de la invención debería ser de aproximadamente 5 a 20%, preferiblemente de aproximadamente 8 a 18 y aún más preferiblemente de aproximadamente 12 a 15% de acetato de vinilo. Los materiales comercialmente disponibles adecuados incluyen AC 400, una cera de acetato de vinilo al 12% disponible en Honeywell Inc. de Morristown, NJ.

Otras mezclas antioxidantes

- En ciertas realizaciones de la presente invención, las composiciones de aislamiento pueden contener una mezcla antioxidante que comprende al menos un secuestrante de radicales rápidos y al menos un estabilizador a largo plazo. Cuando están presentes, es preferible que el nivel de carga de los secuestrantes de radicales rápidos sea de 100 a 5.000 ppm, más preferiblemente de 500 a 4.000 ppm, basándose en el peso de la poliolefina. Cuando están presentes, es preferible que el nivel de carga del estabilizador o estabilizadores a largo plazo sea de 100 a 8.000 ppm, más preferiblemente de 500 a 6.000 ppm, basándose en el peso de la poliolefina. Lo más preferiblemente, el nivel de carga total de la mezcla de antioxidantes está en el intervalo de 200 a 10.000 ppm, preferiblemente de 2.000 a 6.000 ppm, basándose en el peso de la poliolefina.

Preferiblemente, el secuestrante o secuestrantes de radicales rápidos se seleccionan de los siguientes grupos:

- [1] α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol, derivados y mezclas de los mismos;
- [2] compuestos fenólicos que contienen azufre, tales como 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol, 2,4-bis(alquiltiometil)-6-metilfenoles, 2,6-dialquil-4-alquiltiometilfenoles (B), 4-alquil-2,6-bis(alquiltiometil)fenoles, 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol, sus derivados y mezclas de los mismos;
- [3] 4,4'-tiobis(2-metil-6-*terc*-butilfenol), 4,4'-tiobis(2-*terc*-butil-5-metilfenol), 2,2'-tiobis(6-*terc*-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis-4-octilfenol y mezclas de los mismos;
- [4] mezclas de 4,4'-tiobis(2-*terc*-butil-5-metilfenol) con bis[3-(3,5-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol];
- [5] 1,3,5-tris(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona;
- [6] 2,5-di-*terc*-amilhidroquinona;
- [7] productos de reacción de 4-metilfenol con dicitlopentadieno e isobutileno;
- [8] alquilaminas de sebo bishidrogenadas oxidadas y derivados de las mismas;
- [9] sebacato de bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo);
- [10] 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, bencenamina *N*-fenilestirenada, producto de reacción de difenilamina/acetona, p-(p-toluenosulfonilamido)difenilamina y mezclas de los mismos;
- [11] bis[3-(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato] de 2,2-tiodietileno; bis[3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2-tiodietileno y derivados y mezclas de los mismos con los estabilizadores a largo plazo del grupo 1 siguiente; y

[12] productos de degradación y fragmentación que contienen grupos fenólicos funcionales de 1 a 6 o 10. Se contempla también que puedan usarse mezclas de cualquiera de los anteriores. Se enumeran secuestrantes de radicales rápidos adicionales en "Rubber Technology Handbook" de W. Hofmann, Hanser Publishers (1989).

Preferiblemente, el estabilizador o estabilizadores a largo plazo se seleccionan de los siguientes grupos:

- 5 [1] bis[3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2-tiodietileno;
 - [2] tetraquismetilen(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxihidrocinnamato)metano;
 - [3] 3-(3,5'-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; ésteres alquilo C₉-C₂₁ lineales y ramificados del ácido 3-(3',5'-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propiónico; ésteres alquilo C_n-C₁₅ lineales y ramificados del ácido 3-(3',5'-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propiónico;
 - 10 [4] isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencilo); 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencilo)benceno; *N,N'*-hexametilenbis[3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionamida]; 1'-bis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxihidrocinnamilo)hidrazina;
 - [5] aminas con impedimento estérico, así como los *N*-derivados de las mismas (por ejemplo, *N*-alquilo, *N*-hidroxilo, *N*-alcoxilo y *N*-acilo), tales como sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo) y *n*-butil-3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencilo, condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensado de *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-*tert*-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 1,1'-(1,2-etanodiol)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-pentametilpiperidilo) y 2-*n*-butil-2-(2-hidroxil-3,5-di-*tert*-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), O-succinato de bis(1-octiltetrametilpiperidilo), condensado de *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, 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, condensado de 2-cloro-4,6-bis(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-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(1-etanol-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, condensado de *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 2,4,6-dicloro-1,3,5-triazina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (nº de reg. CAS [136504-96-6]), *N*-(2',6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-*n*-dodecilsuccinimida, pentametilpiperidin-*n*-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano, oxopiperaziniltriazinas o las llamadas PIP-T HALS, por ejemplo GOODRITE® 3034, 3150 y 3159 comercialmente disponibles en BF Goodrich Chemical Co. de Akron, Ohio, y materiales similares dados a conocer en la patente de EE.UU. nº 5.071.981, HALS fotoenlazables tales como SANDUVOR® PR-31 y PR-32 comercialmente disponibles en Clariant Corp. de Charlotte, N.C., y materiales similares dados a conocer en el documento GB-A-2269819, el producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano y epiclorhidrina. Los ejemplos de HALS derivados de tetrametilpiperidina incluyen CYASORB® UV-3346 Light Stabilizer, comercialmente disponible en CYTEC INDUSTRIES, SANDUVOR® 3055 HALS, SANDUVOR® 3056 HALS y SANDUVOR® 3058 HALS, comercialmente disponibles en SANDOZ Corporation de Charlotte, N.C., CHMASORB® 944 Stabilizer, TINUVIN® 622 Stabilizer, y TINUVIN® 144 Stabilizer, disponible comercialmente cada uno en CIBA SPECIALTIES, y mezclas de los mismos. Véanse también en general las patentes de EE.UU. nº 5.106.891, 4.740.542, 4.619.956, 4.426.471, 4.426.472, 4.356.307, 4.344.876, 4.314.933; documentos GB-A-2269819, EP-A-309400, EP-A-309401, EP-A-309402 y EP-A-0434608, cada uno de los cuales se incorpora a la presente como referencia en su totalidad.
 - 45 [6] Antioxidantes de tipo tioico, tales como tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, 2,3,5-trimetil-4-[(3,7-dimetil-6-octenil)tio]-, 2,3,5-trimetil-4-[(3,7-dimetil-6-octenil)tio]-(*S*)-fenol, 2,3,5-trimetil-4-[(3,7-dimetil-6-octenil)tio]-, 3,3'-tiopropionato de diestearilo, 3,3'-tiopropionato de dilaurilo, tiodipropionato de ditridecilo, tiopropionato de laurilo y estearilo mixto, ésteres de ácido propanoico, tiobis[2-(1,1-dimetiletil-5-metil-4,1-fenileno)], (ADK stab AO 23 (número CAS 66534-05-2, 71982-66-6), tetraquis(β-lauril)tiopropionato) de pentaeritrol y
 - 50 [7] 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada, 2,4-bis(*n*-octiltio)-6-(4-hidroxil-3,5-di-*tert*-butilfenil)-1,3,5-triazina, 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina, bencenamina *N*-fenilestirenada, producto de reacción de difenilamina/acetona, *p*-(*p*-toluenosulfonilamido)difenilamina y mezclas de los mismos.
- Se enumeran estabilizadores a largo plazo adicionales en la 3ª edición (1990) y la 5ª edición (2001) de "Plastics Additive Handbook," Hanser Publishers. Adicionalmente, "Rubber Technology Handbook" de W. Hofmann, Hanser Publishers (1989), describe estabilizadores a largo plazo eficaces seleccionados.

Otros antioxidantes contemplados para uso en las composiciones de la presente invención incluyen antioxidantes de éster fenólico tales como éster 3-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-5-metilico y 1,2-etanodiilbis(oxi-2,1-etanodilico) del ácido bencenopropanoico y ésteres completos o parciales de un polivinilfenol y ácido 3,5-di-*terc*-butilhidroxibenzoico.

Es una realización específica de la invención una composición en la que el secuestrante de radicales rápidos es 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol o derivados del mismo y se mezcla extensivamente con un estabilizador a largo plazo de fenol de alto impedimento, tiosinergista, amina aromática, amina alifática, HALS, hidroxilamina o mezclas de los mismos. Para una estructura derivada de 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol, véase el documento EP 1249845 A2.

El derivado más preferido es 2,4-bis(n-dodeciltiometil)-6-metilfenol. Es otra realización preferida de la invención una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado extensivamente con el estabilizador a largo plazo bis[3(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno. Es otra realización preferida de la invención una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado extensivamente con una mezcla estabilizadora a largo plazo que comprende bis[3(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno y 3,3'-tiopropionato de diestearilo o tiodipropionato de ditridecilo. Es otra realización preferida de la invención una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado extensivamente con un estabilizador a largo plazo que comprende ésteres alquílicos C₁₃-C₁₅ lineales y ramificados del ácido 3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico. Es otra realización preferida de la invención una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado extensivamente con un estabilizador a largo plazo que comprende una mezcla de ésteres alquílicos C₁₃-C₁₅ lineales y ramificados del ácido 3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico y 3,3'-tiopropionato de diestearilo o tiodipropionato de ditridecilo. Es otra realización preferida de la invención una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado extensivamente con un estabilizador a largo plazo seleccionado del grupo consistente en éster 3-(tetradeciltio)-tiobis[2-(1,1-dimetiletil)-5-metil-4,1-fenilénico] del ácido propanoico o éster 3-(dodeciltio)tiobis[2-(1,1-dimetiletil)-5-metil-4,1-fenilénico] del ácido propanoico y mezclas de los mismos (ADK stab AO 23 (número CAS 66534-05-2, 71982-66-6)). Otra realización preferida de la invención es una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol con un estabilizador a largo plazo seleccionado del grupo consistente en éster 3-(tetradeciltio)tiobis[2-(1,1-dimetiletil)-5-metil-4,1-fenilénico] del ácido propanoico o éster 3-(dodeciltio)tiobis[2-(1,1-dimetiletil)-5-metil-4,1-fenilénico] del ácido propanoico y mezclas de los mismos (ADK stab AO 23) mezclados extensivamente con 3,3'-tiopropionato de diestearilo o tiodipropionato de ditridecilo. Otra realización preferida de la invención es una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado extensivamente con un estabilizador a largo plazo que comprende una mezcla extensiva de ADK stab AO 23 y 3,3'-tiopropionato de diestearilo o tiodipropionato de ditridecilo. Otra realización preferida de la invención es una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado intensivamente con un estabilizador a largo plazo que comprende 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina. Otra realización preferida de la invención es una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado intensivamente con un estabilizador a largo plazo que comprende una mezcla de 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina y 3,3'-tiopropionato de diestearilo o tiodipropionato de ditridecilo. Otra realización preferida de la invención es una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado intensivamente con un estabilizador a largo plazo que comprende una mezcla de 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina y bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno. Otra realización preferida de la invención es una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado intensivamente con un estabilizador a largo plazo que comprende una mezcla de 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina y ADK stab AO 23. Otra realización preferida de la invención es una composición que comprende el secuestrante de radicales rápidos 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol mezclado intensivamente con un estabilizador a largo plazo que comprende NOR HALS con ejemplos tales como, pero sin limitación, Tinuvin 123 o Tinuvin 116.

La presente invención incluye también el uso de una composición de poliolefina reticulada por peróxido estabilizada como se describe en la presente memoria como medio de aislamiento para alambre y cable de media y alta tensión. (Para una descripción de una composición similar en la que la poliolefina es polietileno, véanse los documentos EP 1074580 A2 y EP 0966000 A1). Los peróxidos orgánicos útiles como agentes reticulantes son aquellos bien conocidos en la materia, por ejemplo, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dicumilo. El intervalo de nivel de carga para el peróxido es habitualmente de 0,5 a 5% en peso. (Para una descripción de dicho peróxido, véanse los documentos EP 1074580 A2 y EP 0966000 A1).

La mezcla extensiva antioxidante puede añadirse al polímero como componentes separados o como mezcla extensiva en polvo premezclada o como mezcla extensiva no en polvo premezclada (preparada mediante cualquier proceso conocido en la materia) o como mezcla extensiva predispersada en una mezcla madre polimérica o como mezcla extensiva líquida premezclada. (Para una descripción del equipo de procesamiento apropiado, véanse los documentos EP 1074580 A2 y EP 0966000 A1).

El mezclado intensivo de diferentes tipos de antioxidantes da como resultado un sistema antioxidante a medida para un polietileno reticulado por peróxido que tiene excelente resistencia al sobrecalentamiento, mínima interacción con peróxido, suficientes propiedades a largo plazo para satisfacer los estándares industriales, una alta solubilidad y un comportamiento de bajo punto de fusión. Ha de observarse que algunos de los antioxidantes mencionados como componentes adecuados para la presente invención tienen propiedades multifuncionales, por ejemplo, (i) el 4,6-

bis(octiltiometil)-o-cresol se clasifica con fines de la invención como secuestrante de radicales rápidos porque es un fenol con bajo impedimento. Sin embargo, contiene también azufre, lo que contribuye a las propiedades a largo plazo; (ii) el bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno es un fenol con alto impedimento que contiene también azufre. Sin embargo, en este caso ambos contribuyen principalmente a las propiedades de estabilizador a largo plazo; (iii) los fenoles con alto impedimento y tiosinergistas son realmente dos clases diferentes de antioxidantes, pero ambos exhiben el concepto de la presente invención de que ambos contribuyen principalmente a las propiedades de estabilización a largo plazo del polietileno reticulado y algo a la propiedad antisobrecalentamiento. Teniendo en cuenta lo anterior, con fines de la presente invención, los secuestrantes de radicales rápidos pueden considerarse como agentes antisobrecalentamiento, y los fenoles con alto impedimento y tiosinergistas puede considerarse que tienen la función principal de estabilizadores a largo plazo (aunque podrían contribuir también a las propiedades antisobrecalentamiento).

Otros ingredientes

Otros aditivos empleados habitualmente en las composiciones de poliolefina utilizadas en la invención pueden incluir, por ejemplo, agentes reticulantes, auxiliares de procesamiento, pigmentos, tintes, colorantes, desactivadores metálicos, aceites diluyentes, estabilizadores y lubricantes.

Procesamiento

Todos los componentes de las composiciones utilizadas en la invención se mezclan extensivamente o intensivamente habitualmente juntos antes de su introducción en un dispositivo de extrusión del que se van a extruir sobre un conductor eléctrico. El polímero y los otros aditivos pueden mezclarse extensivamente juntos mediante cualquiera de las técnicas usadas en la materia para mezclar extensiva e intensivamente dichas mezclas hasta masas homogéneas. Por ejemplo, los componentes pueden fluidificarse en una variedad de aparatos, incluyendo molinos de rodillos múltiples, molinos de tornillo, mezcladores continuos, extrusores de mezclado intensivo y mezcladores Banbury.

En una realización preferida de la invención, los aditivos se premezclan con una pequeña cantidad de polímero en una mezcla madre. Esta mezcla madre se añade al extrusor preparador de cable de tal modo que, por ejemplo, se añada un 10% de la mezcla madre a 90% de polímero básico de tal modo que la mezcla al 100% resultante contenga los aditivos en la cantidad deseada. De este modo, el coste del mezclado está solo ligado a aproximadamente un 10% de la composición total.

En esta realización u otras realizaciones, preferiblemente el peróxido orgánico no se premezcla con el polímero. El peróxido se inyecta en el extrusor preparador de cable en la cantidad deseada y se mezcla con los polímeros y/o mezclas madre mientras están fundidos y extruidos. Esto evita una segunda etapa de mezclado o absorción costosa y laboriosa con los polímeros y/o mezclas madre antes de la producción de cable.

Después de mixturar y mezclar extensivamente de forma uniforme los diversos componentes de la composición conjuntamente, se procesan adicionalmente para fabricar los cables de la invención. Los procedimientos de la técnica anterior para fabricar cable y alambre con aislamiento polimérico son bien conocidos, y la fabricación del cable de la invención puede realizarse generalmente mediante cualquiera de los diversos procedimientos de extrusión.

En un procedimiento de extrusión típico, se arrastra un núcleo conductor opcionalmente calentado a través de un troquel de extrusión calentado, generalmente un cabezal transversal, en que se aplican capas de polímero fundido al núcleo conductor. Tras salir del troquel, el núcleo conductor con las capas de polímero aplicadas se pasa a través de una sección vulcanizadora calentada o sección vulcanizadora continua y entonces por una sección de enfriamiento, generalmente un baño de enfriamiento alargado, para enfriar. Pueden aplicarse múltiples capas poliméricas mediante etapas de extrusión consecutivas en que se añade una capa adicional en cada etapa, o con el tipo apropiado de troquel, pueden aplicarse simultáneamente múltiples capas de polímero.

Las composiciones de poliolefina pueden vulcanizarse usando procedimientos de endurecimiento tradicionales, tales como procedimientos químicos, térmicos y por radiación. El agente de endurecimiento puede ser un compuesto de silano hidrolizable tal como viniltrimetoxisilano injertado en el esqueleto polimérico con un peróxido orgánico o injertado durante la polimerización del polímero. Los agentes de endurecimiento empleados en la presente invención pueden ser peróxidos orgánicos, peróxido de dicumilo y bis(*terc*-butilperoxi)diisopropilbenceno. Los peróxidos actúan descomponiéndose a la temperatura de endurecimiento formando radicales libres que extraen entonces un hidrógeno de las moléculas poliméricas adyacentes, permitiendo que los polímeros se unan covalentemente entre sí. Para seleccionar los agentes de endurecimiento, es necesario tener en cuenta las temperaturas de descomposición de dichos agentes, para evitar problemas indeseados durante los procesos de mezclado y extrusión. Las cantidades y/o relaciones de agente de endurecimiento para usar se definirán basándose en el tipo de aplicación. Están también basados en su compatibilidad o interferencia con el sistema aditivo.

El conductor de la invención puede comprender generalmente cualquier material conductor eléctrico adecuado, aunque generalmente metales conductores eléctricos tales como cobre o aluminio.

EJEMPLOS

Ejemplo 1- Descripción de mezclas madre y fórmulas

Se realizó la fabricación de mezclas madre o fórmulas en dos etapas: premezclado de aditivos con gránulos de polietileno, dispersión de aditivos en polietileno fundido y granulación. En la etapa de premezclado, se premezclaron antioxidante, PEG y HALS en un tambor mezclador de 208 l durante 30 minutos y se añadieron entonces gránulos de polietileno LD 419 a la mezcla y se mezclaron todos los ingredientes durante otros 30 minutos. Se alimentó la composición de premezclado a un extrusor de doble husillo corrotativo engranado de L/D 24:1 para preparar los materiales de aislamiento. Se mantuvo la temperatura de fusión a 162°C y se mantuvo la velocidad del husillo a 150-180 rpm. Se granularon los compuestos de aislamiento acabados a través de un troquel granulador de hilos de 24 orificios. Se usaron los siguientes materiales:

Polímeros

ExxonMobil LDPE, LD 419.MV, un homopolímero de polietileno de número CAS 9002-88-4, índice de fusión 2,25 g/10 min, densidad 0,921 g/cm³, temperatura de fusión máxima 109°C. El LD 419.MV está diseñado para aplicaciones de alambre y cable y es adecuado para preparar compuestos reticulables para aislamiento de media tensión. Fabricado por ExxonMobil Chemical, Baton Rouge, LA.

Petrothene NA951 080, una resina homopolimérica natural de polietileno de peso molecular medio de baja densidad que no contiene aditivos. Número CAS 9002-88-4, índice de fusión 2,2 g/10 min, densidad 0,919 g/cm³, punto de fusión 138°C. Proporciona una excelente procesabilidad en un amplio intervalo de condiciones de extrusión, incluyendo los requisitos de baja temperatura de fusión de aplicaciones especializadas como extrusión reticulable o de espuma. Fabricado por Equistar Chemicals, Houston, TX.

Exact 4049, un copolímero de etileno-olefina en gránulos blancos opacos inodoros, índice de fusión 4,5 g/10 min, densidad 0,873 g/cm³, temperatura de fusión máxima 55°C, punto de cristalización 41°C. Proporciona una buena actuación como una restauración elástica/recuperación rápida, relajación a bajo estrés y bajas temperaturas de unión térmica. Fabricado por ExxonMobil Chemical, Baton Rouge, LA.

Antioxidantes

Irganox 1035, bis(3,5-di-(*terc*)-butil-4-hidroxihidrocinnamato de tiodietileno (número CAS 41484-35-9), intervalo de fusión 63-78°C, densidad aparente 530-630 g/l. Irganox 1035 es un antioxidante y estabilizador térmico para aplicaciones de alambre y cable. Es un antioxidante primario (fenólico) que contiene azufre y un estabilizador térmico usado para la estabilización del proceso de resinas de polietileno de alambre y cable. Fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY.

Irganox 245, bis(oxietileno)bis-(3-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato) de etileno, número CAS 36443-68-2, intervalo de fusión 76-79°C, densidad relativa (a 20°C) 1,14 g/cm³. Irganox 245 es un antioxidante fenólico con impedimento estérico particularmente adecuado para sustratos orgánicos. Protege a los sustratos frente a la degradación termooxidativa durante la fabricación, procesamiento y uso final. Irganox 245 es inodoro, de baja volatilidad, tiene una buena estabilidad de color y exhibe una alta resistencia a la extracción. Fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY.

Resina Agerite D, homopolímero de 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina, número CAS 26780-96-1, punto de fusión 82-102°C, densidad relativa 1,06. La resina Agerite D es un antioxidante no fluorescente, retarda la oxidación y el deterioro térmico en las condiciones más duras y aumenta la actividad de endurecimiento de CR. Fabricado por R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, Connecticut, CT.

Irganox PS 802, 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo, número CAS 693-36-7, intervalo de fusión 64-67°C, densidad aparente (en forma FL) 400-450 g/l. Irganox PS 802 se usa como estabilizador térmico en combinación con un antioxidante fenólico primario como estabilizador térmico tiosinergista. Mejora la termoestabilidad a largo plazo de los polímeros a niveles de 0,05-1%. Fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY.

Irgastab cable KV 10, 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol, número CAS 110553-27-0, intervalo de fusión ~14°C, densidad (a 20°C) 0,98 g/cm³. Irgastab Cable KV 10 es un antioxidante primario (fenólico) líquido de alto rendimiento que contiene azufre y un estabilizador térmico para la estabilización básica de resinas de polietileno de alambre y cable. Mejora la procesabilidad de los compuestos de cable de alimentación MV/HV y alarga el funcionamiento del aislamiento de cable. Posibilita la aditivación simultánea de peróxido y antioxidante como líquidos. Fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY.

Vestowax AV 5012, cera copolimérica de etileno-acetato de vinilo, punto de goteo 99-104°C, viscosidad a 140°C, contenido de acetato de vinilo 12-14%, densidad (a 20°C) 0,87-1,0 g/cm³, descomposición térmica a 250-300°C. Fabricado por Degusa Corporation, Parsippany, NJ.

PolyglyKol 20000, polietilenglicol, es un sólido ceroso blanco sólido a temperatura ambiente. Sus dos grupos terminales hidroxilo, así como sus grupos éter, controlan principalmente las propiedades físicas y químicas. Fabricado por Clariant Corporation, Mount Holly, NC.

HALS

- 5 Chimassorb 944 LD, poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil]imino]-1,6-hexanodiil[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilimino]], número CAS 71878-19-8, peso molecular $M_n = 2000-3100$ g/mol, intervalo de fusión 100-135°C, densidad relativa (a 20°C) 1,01 g/cm³, densidad aparente 450-550 g/l. Chimassorb 944 es un fotoestabilizador de amina con impedimento de alto peso molecular (HALS). Muestra una excelente compatibilidad, alta resistencia a la extracción y baja volatilidad. Es altamente eficaz como estabilizador
- 10 térmico a largo plazo en artículos finos y gruesos y muestra una buena resistencia a la extracción. Fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY.

Peróxido

- Di-cup, peróxido de dicumilo, es un sólido granular de blanco a amarillo. Punto de fusión 38°C, densidad relativa 1,02 (a 25°C). Se usa como agente reticulante a alta temperatura. Fabricado por GEO Specialty Chemicals, Inc., Gibbstown, NJ.
- 15

Trigonox 101, 2,5-dimetil-2,5-di-(*terc*-butilperoxi)hexano, número CAS 78-63-7, temperatura de fusión 8°C, densidad 0,865 (a 25°C). Trigonox 101 es un líquido amarillo claro transparente con un olor débil. Fabricado por Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC, Chicago, IL.

Ejemplo 2- Descripción del proceso de inyección de peróxido

- 20 El sistema de inyección de peróxido de muestra en la Figura 1. Si se usa peróxido de dicumilo sólido, debe fundirse en un recipiente de peróxido en un baño caliente a 54,4°C antes de la inyección. Se dosifica el peróxido de dicumilo fundido o peróxido Trigonox 101 líquido con o sin Irgastab Cable KV 10 líquido al polietileno, si no se añade mezcla madre, bombeándolos directamente a la tolva mediante un cabezal de impulsión localizado en la parte inferior de la tolva. Se ajusta automáticamente la velocidad de inyección de peróxido mediante el panel de control de inyección basándose en la velocidad de extrusor del aislamiento primario. El procedimiento de pulverización proporciona un buen mezclado de los aditivos líquidos con polietileno en una etapa temprana. El mezclado grueso tiene lugar cuando los aditivos se introducen directamente en la tolva, seguido de mezclado intenso en la zona de fusión y especialmente en la zona de mezclado del extrusor.
- 25

Ejemplo 3- Ensayos de alambre cuadrado

- 30 Se extruyeron alambres conductores cuadrados de cobre de calibre 14 con 0,76 mm de aislamiento con un extrusor estándar Davis de L/D 20:1 y un cabezal transversal y se endurecieron en vapor a 204°C. Se dispusieron de 8 a 10 muestras de 63,5 cm de estos alambres conductores cuadrados aislados en un baño de agua a 75°C y se alimentaron con 7500 V. Se registró el tiempo hasta el cortocircuito. El fin del conductor cuadrado es crear una concentración de estrés eléctrico en cada esquina y acelerar el tiempo hasta el fallo.

Ensayo de vida útil acelerada de cable (ACLT)

- 35 Se prepararon los cables de alimentación ensayados de acuerdo con las formulaciones enumeradas en la Tabla 1. Los cables tenían un conductor de aluminio trenzado de 19 alambres 1/0 rodeado por 0,38 mm de blindaje conductor, rodeado por otros 1,52 o 4,45 mm de aislamiento de polietileno como se especifica en la Tabla 1 (representando partes en peso) rodeado por 0,89 mm de blindaje de aislamiento semiconductor. Se enrolló entonces una malla de cobre
- 40 alrededor del blindaje de aislamiento para proporcionar una toma de tierra para el cortocircuito en el ensayo. Se extruyó primero el blindaje conductor y entonces se extruyeron el aislamiento y los componentes de blindaje externo sobre el conductor a la vez en un extrusor en serie Davis estándar y se endurecieron en seco bajo nitrógeno a presión en un tubo de vulcanización catenaria continua y se enfriaron con agua. La Tabla 1 proporciona la composición de los materiales de aislamiento en cada uno de los cables ensayados.

- 45 Se prepararon para el ensayo los cables y muestras de cables del ejemplo comparativo según la invención. Se preconditionaron las muestras durante 72 horas a una temperatura de conductor de 90°C al aire libre. Se sumergió el centro de cada muestra en agua a 50°C. Se mantuvo la temperatura del cable conductor en el agua a 75°C durante 8 horas cada periodo de 24 horas. Para las 16 horas restantes, se desconectó la corriente de calentamiento. Se alimentaron las muestras a cuatro veces el estrés de tensión normal (34,6 kV) hasta que todas las muestras de ensayo fallaron.
- 50

- Se analizaron los tiempos hasta el fallo usando estadística de distribución de valores extremos (Weibull) para evaluar la equivalencia de la vida media comparativa o las potenciaciones frente el control. Para la distribución de Weibull, los parámetros de distribución son ETA (α), el parámetro de escala y los datos (β), el parámetro de forma. El parámetro de escala mide el alcance o cuantía relativa de la variable en cuestión (vida en días), mientras que los parámetros de forma miden la variación (o intervalo de mínimo a máximo) en los resultados de datos individuales (tiempos hasta el fallo) de la
- 55

población en la muestra. Ambos parámetros de distribución de mejor ajuste de la población de ensayo se compararon con una población controlada. Los resultados del ACLT se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

Formulaciones

Fórmula 1	98,80% de LDA419, 0,8% de PEG, 0,4% de KV10
Fórmula 2A	98,65% de NA951, 0,90% de PEG, 0,22% de PS802, 0,225 de Irganox 1035
Fórmula 3	98,70% de LD419, 0,80% de PEG, 0,2% de Irganox 245 y 0,3% de Chimassorb 944
Fórmula 5	98,70% de LD419, 0,80 de PEG, 0,2% de Agerite D y 0,3% de Chimassorb 944
Fórmula 5A	98,70% de NA951, 0,80% de PEG, 0,2% de Agerite D y 0,3% de Chimassorb 944
Fórmula 6	97,50% de LD419, 2,0% de Vestowax AV5012, 0,2% de Irganox 245, 0,3% de Chimassorb 944
Fórmula 8	60% de Exact 4049/39,6% de LD419, 0,4% de KV10
Fórmula 9	97,50% de LD419, 2,0% de Vestowax AV5012, 0,2% de Agerite D, 0,3% de PS802
Fórmula 11	99,6% de LD419, 0,40% de KV10
XLWC 088	Equistar 420
Fórmula 14	94,6% de LD419, 5% de Exact 4049, 0,4% de KV10, ITC
Fórmula 15	89,6% de LD419, 10% de Exact 4049, 0,4% de KV10, ITC
MB fórmula 3	89,5% de LD419, 7,5% de PEG, 1,5% de Irganox 1035, 1,5% de Chimassorb 944
MB fórmula 6	82% de LD419, 12,5% de AV5012, 1,5% de Irganox 245, 1,5% de Chimassorb 944
Fórmula 19	97,6% de LD419, 2% de Dicup LKB 1,5, 0,4% de KV10
Fórmula 20	97,6% de LD419, 2% de AV5012, 0,4% de KV10
Fórmula 21	94,6% de LD419, 5% de AV5012, 0,4% de KV10

Tabla 2 – Datos del ensayo de alambre cuadrado TRXLPE (horas)

Aislamiento	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º	9º	10º	11º	12º	13º	14º	15º	16º	17º	18º	19º	20º	Eta	Adhesión
HFD84202	207	430	587	604	616	680	686	684	698	742	759	782	804	805	818	822	835	858	858	889	893	17
B4202 ACLT	249	274	268	353	380																329	
EQ																						
XLWC088	68.2	118	189.9	263	263	268	278	278	278.6	296	301	329.5	335.1	336.7	358.7	365.1	373.9	378	420	491	331	
Fórmula 1	319.5	324	342	380	380	413	429	436	438	439	440	441	444	452	458	497	505	530	549	558	487	14
Fórmula 2A	618	734	839	872	878	888	889	895	900	909	909	918	852	967	978	987	1029	1032	1032	1060	946	17
Fórmula 3	1	230.6	846	1331	1420	1570	1587	1665	1688	1874	1874	1874	1876	1749	2148	2166	2239	2239	2280	3361	2249	17
MB 3 ACLT	433																					
Fórmula 5	881	1280	1891	2384	2659	2876	2704	2970	3031	3240	3530	3857	4088	4304	4333	TEM	TEM	TEM	TEM	TEM	4772	19
Fórmula 5A	1701	2158	2176	2283	2485	3069	3241	3760	3755	3928	4082	4380	4638	TEM	TEM	TEM	TEM	TEM	TEM	TEM	6001	
Fórmula 6	860	1040	1592	1777	1798	1853	1806	1915	2185	2211	2344	3416	4639	5088	5622	5825	6285	7181	TEM	TEM	6825	15
MB 6 ACLT	258																					
Fórmula 6	809	820	970	1028	1040	1427	1588	1585	1640	1886	1692	1748	1766	1798	2080	2703	2784	2835	3207	4838	2068	23
Fórmula 9	0.1	128	420	431	434	578	627	638	679	731	740	768	769	794	845	871	902	908	981	1025	821	11
Fórmula 11	127	178	183	195	198	207	232	263	374	404	416	418	437	444	458	494	610	545	551	561	488	
Fórmula 14	160	226	259	301	329	329	342	350	353	357	382	383	373	414	478	513	525	563	588	568	443	
Fórmula 15	89	342	346	393	405	408	418	441	482	464	465	469	504	504	520	533	561	561	889	893	566	
Fórmula 19	345	355	394	401	411	424	443	458	460	482	523	530	582	591	630	632	642	813	815	821	647	
Fórmula 20	100	308	388	517	535	588	807	853	873	888	912	953	958	1000	1010	1024	1035	1040	1089	1107	1029	
Fórmula 21	330	342	563	592	842	801	842	845	953	1001	1019	1112	1118	1161	1233	1322	1355	1509	1608	1791	1445	

- La fórmula 1 del ejemplo comparativo contiene PEG retardante de arborescencia y un antioxidante mejorado conocido en la materia por ser adecuado para polietileno retardante de la arborescencia. La fórmula 2 del ejemplo comparativo contiene retardante de arborescencia de PEG y una combinación antioxidante conocida en la materia por ser adecuada para polietileno retardante de la arborescencia. La fórmula DF4202 del ejemplo comparativo es un polietileno retardante de la florescencia comercial con PEG de Dow Chemical Company. El ejemplo comparativo XLWC085 es un polietileno retardante de la arborescencia "copolimérico" de Equistar Chemical Company.
- 5 La fórmula 3 del ejemplo de la invención contiene PEG y una combinación antioxidante de la invención. Aunque es conocido en la materia usar esta combinación en aislamiento eléctrico, no es conocido usarla con PEG para conseguir un funcionamiento eléctrico mejor que el conocido en la materia.
- 10 Las fórmulas 5 y 5A del ejemplo de la invención contienen PEG y una combinación antioxidante de la invención. Aunque es conocido en la materia usar HALS en aislamiento eléctrico, no es conocido usarlo con un antioxidante de amina con PEG para conseguir un funcionamiento de resistencia a la arborescencia eléctrica mejor que el conocido en la materia. Es conocido en la materia que HALS y un antioxidante amina pueden reducir el factor de disipación de ciertos polímeros.
- 15 Las fórmulas 6 y 9 del ejemplo de la invención contienen una cera copolimérica y una combinación antioxidante de la invención. Son conocidos aislamientos "copoliméricos" que contienen diversos polímeros polares, pero tienen inconvenientes tales como un alto factor de disipación, alta adhesión al blindaje semiconductor externo y opacidad cuando se calientan (en la producción de cables, el blindaje semiconductor externo se retira y el cable se calienta para fundirlo y hacer transparente el aislamiento para observar la calidad de la capa semiconductor interna). La cera
- 20 copolimérica de la invención da ventajosamente una menor adhesión de la pantalla semiconductor externa, es transparente y da un funcionamiento eléctrico mejor que el conocido en la materia.
- La fórmula 9 del ejemplo de la invención da un funcionamiento eléctrico igual al conocido en la materia, pero tiene varias ventajas. Es más flexible que incluso EPR. La composición no requiere una etapa de mezclado intensivo o preparación de mezcla madre. El polímero, antioxidante KV10 y agente reticulante pueden añadirse directamente al extrusor
- 25 preparador de cable. Esto reduce costes y también las ocasiones de contaminación en el mezclado intensivo o preparación de mezcla madre.
- Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares de la misma, se apreciará por los expertos en la materia que la invención se presta a variaciones no necesariamente ilustradas en la presente memoria.
- 30 Por esta razón, debería hacerse referencia entonces únicamente a las reivindicaciones adjuntas con fines de determinar el verdadero alcance de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aislamiento para un cable eléctrico que comprende:
 - a) un polímero básico que comprende poliolefina; y
 - b) un aditivo que comprende una mezcla extensiva de:
 - (i) al menos un antioxidante de amina, y
 - (ii) al menos un fotoestabilizador de amina con impedimento, y
 - (iii) polietilenglicol.
2. La composición de aislamiento según la reivindicación 1, en la que dicho polímero básico comprende polietileno de baja densidad.
3. La composición de aislamiento según la reivindicación 1, en la que dicho aditivo es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10,0% en peso de dicha composición.
4. La composición de aislamiento según la reivindicación 1 en un cable eléctrico, en la que dicho cable tiene un tiempo hasta fallo característico en un ensayo de alambre cuadrado de al menos aproximadamente 850 horas.
5. El compuesto de aislamiento según la reivindicación 1 en el que dicho aditivo comprende adicionalmente un antioxidante fenólico que contiene azufre.
6. Un proceso para preparar un cable eléctrico que tiene una composición de aislamiento, que comprende:
 - a) un polímero básico que comprende poliolefina; y
 - b) un aditivo que comprende una mezcla extensiva de:
 - (i) al menos un antioxidante de amina, y
 - (ii) al menos un fotoestabilizador de amina con impedimento, y
 - (iii) polietilenglicolcomprendiendo el proceso:
formar una mezcla madre del aditivo y una primera cantidad de la poliolefina; añadir la mezcla madre a una segunda cantidad de la poliolefina en un extrusor preparador de cable y añadir peróxido al extrusor preparador de cable a una temperatura menor que la temperatura de descomposición del peróxido.
7. El proceso para preparar un cable eléctrico de la reivindicación 6, en el que la primera cantidad de poliolefina es de aproximadamente un 10% de la cantidad total de poliolefina usada en la preparación del cable.

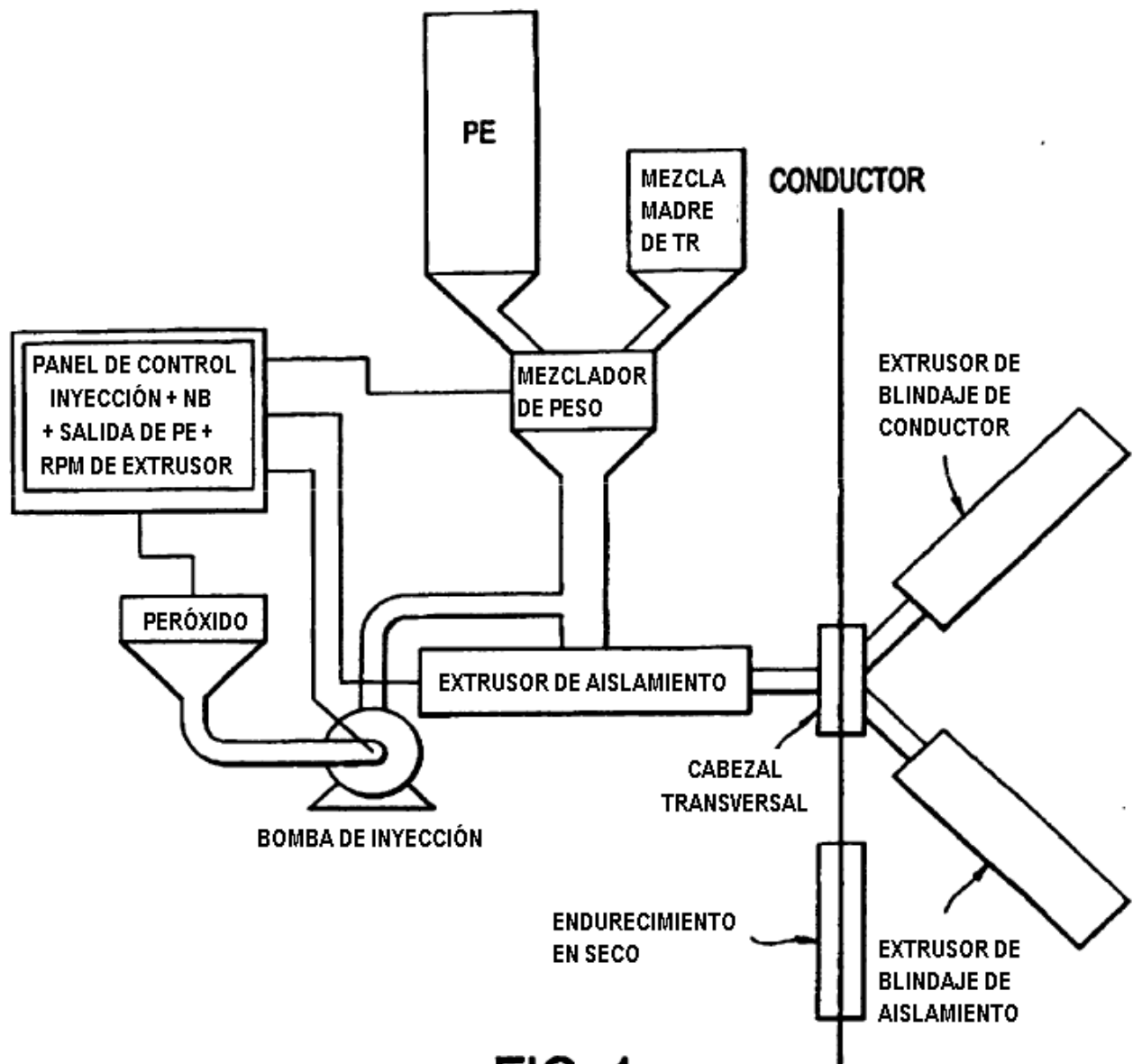


FIG. 1