

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 552**

51 Int. Cl.:

**C08K 13/00** (2006.01)

**C08K 13/06** (2006.01)

**C08K 5/34** (2006.01)

**H01B 3/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2006 PCT/US2006/041637**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2007 WO07050688**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2006 E 06826645 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 1948728**

54 Título: **Composiciones de aislamiento libres de plomo mejoradas que contienen polímeros de metaloceno**

30 Prioridad:

**25.10.2005 US 729735 P**

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

**01.08.2019**

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:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 721 552 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 libres de plomo mejoradas que contienen polímeros de metaloceno

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones de aislamiento libres de plomo para cables de energía eléctrica que comprenden:

- 10 (a) un polímero base que comprende del 20 % al 99 % en peso de un polímero de metaloceno y del 1 % al 80 % en peso de un polímero de no metaloceno;  
 (b) una carga; y  
 (c) al menos un estabilizador de luz de amina impedida;

15 en la que no se han añadido ingredientes que contengan plomo a dicha composición.

## Antecedentes de la invención

20 Los cables de alimentación típicos generalmente tienen uno o más conductores en un núcleo que está rodeado por varias capas que pueden incluir: una primera capa de protección semiconductor polimérica, una capa aislante polimérica, una segunda capa de protección semiconductor polimérica, un escudo de cinta metálica y una camisa polimérica.

25 Los materiales poliméricos se han utilizado en el pasado como materiales aislantes eléctricos y materiales de protección semiconductores para cables de alimentación. En servicios o productos que requieran el rendimiento a largo plazo de un cable eléctrico, tales materiales poliméricos, además de tener propiedades dieléctricas adecuadas, deben ser duraderos. Por ejemplo, el aislamiento polimérico utilizado en la construcción del cable, motor eléctrico, cables de potencia de maquinaria o cables subterráneos de transmisión de energía, debe ser duradero para la seguridad y las necesidades económicas y prácticas.

30 Uno de los principales tipos de fallos que puede sufrir el aislamiento polimérico del cable de energía es el fenómeno conocido como descargas en árbol. La arborescencia generalmente progresa a través de una sección dieléctrica bajo tensión eléctrica de modo que, si es visible, su trayectoria se parece a un árbol. Puede producirse la arborescencia y progresar lentamente por descarga parcial periódica. También se puede producir lentamente en presencia de humedad sin ninguna descarga parcial, con humedad y descarga, o puede producirse rápidamente como resultado de una tensión de impulso. Pueden formarse árboles en el sitio de un alto esfuerzo eléctrico, tales como contaminantes o vacíos en el cuerpo de la interfaz de la pantalla de aislamiento semiconductor. En dieléctricos orgánicos sólidos, la arborescencia es el mecanismo más probable de fallos eléctricos, que no se producen de forma catastrófica, pero más bien parecen ser el resultado de un proceso más largo. En el pasado, la prolongación de la vida útil del aislamiento polimérico se ha logrado modificando los materiales poliméricos mediante mezcla, injerto o copolimerización de moléculas a base de silano u otros aditivos para que cualquiera de los árboles se inicie solo a tensiones más altas de lo normal o crezca más lentamente una vez iniciado.

45 Hay dos tipos de arborescencia conocidos como arborescencia eléctrica y arborescencia de agua. La arborescencia eléctrica es el resultado de descargas eléctricas internas que descomponen el dieléctrico. Los impulsos de alta tensión pueden producir arborescencias eléctricas. El daño, que resulta de la aplicación de tensiones de corriente alterna moderadas a las interfaces de electrodo/aislamiento, que puede contener imperfecciones, es comercialmente significativo. En este caso, pueden existir gradientes de esfuerzo localizados muy altos y con el tiempo suficiente pueden conducir a la iniciación y el crecimiento de la arborescencia. Un ejemplo de esto es un conector o cable de alimentación de alta tensión con una interfaz áspera entre el conductor o el escudo del conductor y el aislador primario. El mecanismo de fallo implica la rotura real de la estructura modular del material dieléctrico, tal vez por bombardeo de electrones. En el pasado, gran parte de la técnica ha estado relacionada con la inhibición de las arborescencias eléctricas.

55 En contraste con la arborescencia eléctrica, que es el resultado de descargas eléctricas internas que descomponen el dieléctrico, la arborescencia acuosa es el deterioro de un material dieléctrico sólido, que se expone simultáneamente a líquido o vapor y un campo eléctrico. Los cables de energía enterrados son especialmente vulnerables a la arborescencia acuosa. La arborescencia acuosa se inicia desde sitios de alto esfuerzo eléctrico, como interfaces ásperas, puntos conductores sobresalientes, vacíos o contaminantes incrustados, pero a tensiones más bajas que las requeridas para las arborescencias eléctricas. En contraste con las arborescencias eléctricas, las arborescencias acuosas tienen las siguientes características distintivas; (a) la presencia de agua es esencial para su crecimiento; (b) normalmente no se detecta una descarga parcial durante su inicio; (c) pueden crecer durante años antes de alcanzar un tamaño que pueda contribuir a una rotura; (d) aunque de crecimiento lento, se inician y crecen en campos eléctricos mucho más bajos que los requeridos para el desarrollo de arborescencias eléctricas.

65

Las aplicaciones de aislamientos eléctricos generalmente se dividen en aislamiento de baja tensión (menos de 1 K voltio), aislamiento de media tensión (de 1 K voltio a 65 K voltios) y aislamiento de alta tensión (por encima de 65 K voltios). En aplicaciones de baja a media tensión, por ejemplo, cables eléctricos y aplicaciones en la industria automotriz, la arborescencia eléctrica generalmente no es un problema generalizado y es mucho menos común que la arborescencia acuosa, que con frecuencia es un problema. Para aplicaciones de media tensión, los aisladores poliméricos más comunes están hechos de homopolímeros de polietileno o elastómeros de etileno-propileno, también conocido como caucho de etileno-propileno-caucho (EPR) o terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

El polietileno se utiliza generalmente puro (sin carga) como material de aislamiento eléctrico. Los polietilenos tienen muy buenas propiedades dieléctricas, especialmente las constantes dieléctricas y los factores de potencia (Delta de la tangente). 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 debe 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 también son adecuadas para su utilización en muchas aplicaciones como aislamiento de media tensión, aunque son propensos a la deformación a altas temperaturas. Sin embargo, los homopolímeros de polietileno son muy propensos a la arborescencia acuosa, especialmente hacia el extremo superior del intervalo de media tensión.

Se han realizado intentos de hacer polímeros a base de polietileno que tendrían estabilidad eléctrica a largo plazo. Por ejemplo, cuando el peróxido de dicumilo se utiliza como agente de reticulación para el polietileno, el residuo de peróxido funciona como un inhibidor de arborescencia durante algún tiempo después del curado. Sin embargo, estos residuos se pierden en última instancia a la mayoría de las temperaturas a las que se usa el cable de alimentación eléctrica. La patente de Estados Unidos N.º 4.144.202 expedida el 13 de marzo de 1979 a Ashcraft, et al. desvela la incorporación en polietilenos de al menos un epoxi que contiene organo-silano como un inhibidor de la arborescencia. Sin embargo, todavía existe la necesidad de un aislante polimérico que tenga una resistencia mejorada a la aparición de arborescencia sobre dicho silano que contiene polietilenos.

A diferencia del polietileno, que puede usarse limpio, otro aislante común de media tensión, EPR, Normalmente contiene un alto nivel de carga para mejorar las propiedades térmicas y reducir los costes. Cuando se utiliza como aislante de media tensión, el EPR generalmente contendrá de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 por ciento en peso de carga, generalmente arcilla calcinada y, preferentemente, reticulada con peróxidos. La presencia de la carga da al EPR una alta resistencia contra la propagación de las arborescencias. El EPR también tiene propiedades mecánicas que son superiores a las del polietileno a temperaturas elevadas.

Desafortunadamente, mientras que las cargas utilizadas en el EPR pueden ayudar a prevenir la formación de arborescencias, el EPR cargado generalmente tendrá propiedades dieléctricas peores, es decir, una constante dieléctrica peor y un factor de potencia peor. La constante dieléctrica del 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 consiguiente, tanto los polietilenos como el EPR tienen serias limitaciones como aislante eléctrico en aplicaciones de cables. Aunque los polímeros de polietileno tienen buenas propiedades eléctricas, tienen poca resistencia a las arborescencias acuosas. Mientras que el EPR cargado tiene buena resistencia a las arborescencias y buenas propiedades mecánicas, tiene propiedades dieléctricas inferiores a las de los polímeros de polietileno.

El factor de potencia aumenta con la temperatura. Además, puede continuar aumentando con el tiempo a temperaturas elevadas. Los cables clasificados de Underwriters Labs MV105 deben poder sobrevivir 21 días a una temperatura de sobrecarga del circuito de emergencia de 140 °C con un aumento de menos del 10 % en el factor de disipación. Los aislamientos d EPR cargado se utilizan generalmente en estas aplicaciones.

Otra clase de polímeros se describe en el documento EP-A-0 341 644 publicado el 15 de noviembre de 1989. Esta referencia describe polietilenos lineales producidos por un sistema catalítico tradicional de Ziegler-Natta. En general, tienen una amplia distribución de pesos moleculares similar al polietileno lineal de baja densidad y con densidades suficientemente bajas pueden mostrar mejor retraso de la arborescencia. Sin embargo, estos polímeros de tipo lineal en la industria de alambres y cables tienen características de índice de fluidez deficientes y poca capacidad de procesamiento. Para lograr una buena mezcla en una extrusora, los polímeros lineales deben procesarse a una temperatura a la cual los peróxidos presentes en el polímero reticulan prematuramente los polímeros, un fenómeno comúnmente conocido como chamuscado. Si la temperatura de procesamiento se mantiene lo suficientemente baja como para evitar el chamuscado, se produce fusión incompleta debido a las especies de mayor fusión en los polímeros lineales que tienen una amplia distribución de pesos moleculares. Este fenómeno da como resultado una mezcla pobre, presión creciente de la extrusora, y otros malos resultados.

Los copolímeros de polietileno de metaloceno más nuevos son más flexibles y se han propuesto para su uso como aislamiento de cables, pero también tienen generalmente una estabilidad térmica peor y pueden deformarse cuando

se exponen a altas temperaturas. También sufren una mayor pérdida eléctrica con la corriente alterna, que puede medirse por un factor llamado tan delta.

El polietileno es el polímero de aislamiento de menor coste para los cables de alimentación, pero es el menos flexible. La flexibilidad es deseable para instalar cables en espacios confinados o limitados, como conductos subterráneos, túneles, pozos y en estaciones de conmutación complejas y bancos de transformadores. El EPR y el EPDM son los polímeros de aislamiento más flexibles, pero son más caros. El EPR de metaloceno, EPDM, los etileno-octenos y los etileno-butenos tienen la flexibilidad deseada a un coste menor.

Las 1,2-dihidro-2-2-4 trimetilquinolinas o "TMQ" son los antioxidantes preferidos para LV cagado, aislamientos de cables de MV o HV debido a su buena protección de degradación térmica, baja interferencia con los sistemas de curado de peróxido ampliamente utilizados y bajo coste. Las TMQ no se utilizan en el aislamiento de polietileno debido a su propensión a causar manchas.

Los estabilizadores de luz de amina impedida o "HALS" se utilizan principalmente en películas de plástico transparente, láminas o recubrimientos para evitar la degradación por la luz. Los HALS se utilizan en aislamientos de polietileno sin carga. Se cree que evitan la degradación causada por la luz emitida por pequeñas descargas eléctricas. La Patente de Estados Unidos N.º 5.719.218 desvela una formulación de aislamiento de polietileno ópticamente transparente con un HAL en combinación con un terpolímero de acetato de etilenvinilo hidrolizado. Las composiciones desveladas se consideran útiles para prevenir la degradación del aislamiento por las arborescencias acuosas.

Los aislamientos de tipo EPDM tienen una excelente resistencia a las arborescencias acuosas y se han utilizado durante más de 30 años en aislamientos de cables de CA expuestos a ambientes húmedos. En ambientes húmedos, las características de pérdida dieléctrica de un material aislante pueden ser más importantes para el usuario final que las propiedades de estabilidad térmica. También se ha comprobado que los aislamientos de tipo EPDM funcionan en servicios de alta temperatura en redes de energía urbana. En estos entornos, la estabilidad térmica puede ser lo más importante para el usuario final. Los aislamientos cargados son opacos, por lo que no sufren la degradación causada por la luz emitida por pequeñas descargas eléctricas.

Los polímeros de metaloceno han demostrado una resistencia mucho mayor a los árboles de agua que el polietileno, pero no se utilizan ampliamente como aislamiento de cables de CA de media o alta tensión debido a su mayor pérdida de CA, generalmente peor resistencia a la degradación térmica y mayor coste que el polietileno. Los polímeros de metaloceno tienen una buena aceptación de las cargas y se pueden usar para aislamientos de CA flexibles, de baja temperatura y o de baja tensión. Las composiciones de polietileno sin carga tales como las desveladas en la patente de Estados Unidos n.º 5.719.218, son propensas a las manchas cuando están presentes ciertos aditivos tales como TMQ, como se ha analizado anteriormente. El documento WO 02/29829 usa la composición de polietileno sin carga desvelada en la Patente de Estados Unidos N.º 5.719.218 en una composición de aislamiento extraíble sin carga que contiene un aditivo estabilizador de la luz de amina impedida con tetrametilpiperidina.

Por lo tanto, existe una necesidad en la industria de los cables eléctricos para un sistema aditivo que mejore el rendimiento de las composiciones de aislamiento con carga, incluidas las que utilizan polímeros de metaloceno como polímero base o componente del polímero base.

Las invenciones desveladas y reivindicadas en la Patente de Estados Unidos N.º 6.825.253, asignada habitualmente hacen uso de cargas que contienen plomo. La especificación de patente europea EP 1192624B1 desvela el concepto bien conocido de que los compuestos de plomo se añaden a las composiciones aislantes para cables eléctricos para prevenir las arborescencias acuosas, mientras que también reconoce la necesidad de proporcionar composiciones de aislamiento sustancialmente libres de plomo para cables eléctricos. El documento EP 1192624B1 propone el uso de un terpolímero de elastómero específico que contiene 5-vinil-2-norborneno para proporcionar una composición de aislamiento sustancialmente libre de plomo o sus derivados con una estabilidad satisfactoria de la resistencia dieléctrica a lo largo del tiempo junto con la resistencia a la formación de arborescencias acuosas.

Existe la necesidad en la industria de los cables eléctricos de un sistema aditivo que mejore el rendimiento de la composición de aislamiento rellena libre de plomo, incluidos aquellos que utilizan polímeros de metaloceno como polímero base o componente del polímero base, sin el uso de polímeros especiales o personalizados, como el terpolímero de elastómero que contiene 5-vinil-2-norborneno como la resina base.

#### Sumario de la invención

La invención proporciona un sistema aditivo que mejora el rendimiento de los polímeros cuando se usa como una composición de aislamiento cargado libre de plomo.

Específicamente, la invención proporciona una composición de aislamiento libre de plomo para cable eléctrico que comprende:

- (a) un polímero base que comprende del 20 % al 99 % en peso de un polímero de metaloceno y del 1 % al 80 % en peso de un polímero de no metaloceno;

- (b) una carga; y
- (c) al menos un estabilizador de luz de amina impedida;

en la que no se han añadido ingredientes que contengan plomo a dicha composición.

5 El aislamiento libre de plomo de la invención comprende, preferentemente, además un aditivo, comprendiendo dicho aditivo;

- (i) una amina antioxidante, y
- 10 (ii) un estabilizador de luz de amina impedida.

15 Se desvela una composición de aislamiento libre de plomo para un cable eléctrico que comprende un polímero base que comprende (a) un polímero base que comprende (i) al menos un polímero de metaloceno, o (ii) al menos un polímero no de metaloceno o (iii) una combinación de los mismos; (b) una carga; y (c) un aditivo que comprende (i) al menos un estabilizador de luz de amina impedida, o (ii) al menos un compuesto de mercapto, o (iii) una combinación de los mismos; en la que no se han añadido ingredientes que contengan cantidades sustanciales de plomo a dicha composición. También se puede añadir un antioxidante de amina a la composición como un aditivo adicional.

20 Como se ha indicado anteriormente, el polímero base comprende al menos un polímero no de metaloceno. En otras composiciones, el polímero de base de la composición de aislamiento comprende al menos un polímero de metaloceno. En otras composiciones, el polímero base comprende al menos un polímero no de metaloceno y al menos un polímero de metaloceno. Específicamente, en realizaciones de la invención, el polímero base comprende de 20 a 99 % en peso de polímero de metaloceno y de 1 % a 80 % en peso de polímero no de metaloceno, y el aditivo puede ser de 0,25 % a 2,5 % en peso de dicha composición de aislamiento, preferentemente de 0,5 % a 1,5 % en peso de dicha composición de aislamiento.

#### Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 muestra los valores de IRK para una composición de acuerdo con la invención en comparación con una composición no conforme a la invención.

La Figura 2 muestra los valores de SIC para una composición de acuerdo con la invención en comparación con una composición no conforme a la invención.

#### Descripción detallada de la invención

35 La invención se refiere particularmente a composiciones poliméricas que utilizan poliolefinas, composiciones que tienen una combinación única de buenas propiedades mecánicas, buenas propiedades dieléctricas y buena resistencia a la arborescencia acuosa, así como una temperatura de fusión más baja para una procesabilidad mejorada cuando las composiciones incluyen compuestos que contienen peróxido. Los productos son extremadamente útiles como composiciones de aislamiento libres de plomo para cables de energía eléctrica.

40 En esta descripción, la expresión "libre de plomo" puede considerarse sinónimo de "sustancialmente libre de plomo" y significa que las sustancias que contienen plomo no se añaden a las composiciones y/o aislamientos de la invención o los cables que los utilizan. No obstante, debe reconocerse la realidad de que puede haber restos o cantidades insignificantes de plomo o sus derivados o compuestos en los materiales constituyentes que componen la composición de aislamiento y los términos "libre de plomo" y "sustancialmente libre de plomo" no excluyen esta posible presencia de restos o cantidades insignificantes. En cualquier caso, "libre de plomo" y "sustancialmente libre de plomo" puede entenderse como no más de 500 ppm de plomo en la composición de aislamiento.

50 Los polímeros utilizados en las capas de revestimiento protector, aislante, conductoras o semiconductoras de los cables de la invención se pueden hacer mediante cualquier proceso adecuado que permita el rendimiento del polímero deseado con las propiedades de resistencia física deseadas, propiedades eléctricas, retraso de las arborescencias y temperatura de fusión para procesabilidad.

55 Se describe el polímero base que comprende al menos un polímero no de metaloceno, se describen al menos un polímero de metaloceno o al menos un polímero no de metaloceno y al menos un polímero de metaloceno.

60 Los polímeros de metaloceno se producen utilizando una clase de catalizadores de olefina altamente activos conocidos como metalocenos, que para los fines de la presente solicitud se definen generalmente para contener uno o más restos ciclopentadienilo. La fabricación de polímeros de metaloceno se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 6.270.856 de Hendewerk, et al.

65 Los metalocenos son bien conocidos especialmente en la preparación de polietileno y copolietileno-alfa-olefinas. Estos catalizadores, particularmente aquellos basados en metales de transición del grupo IV, circonio, titanio y hafnio, muestran una actividad extremadamente alta en la polimerización de etileno. Se pueden usar diversas formas del sistema catalítico de tipo metaloceno para la polimerización para preparar los polímeros usados en la presente

invención, incluyendo, pero sin limitaciones, los del tipo de catalizador soportado homogéneo, en el que el catalizador y el cocatalizador se soportan o reaccionan juntos sobre un soporte inerte para la polimerización mediante un proceso en fase gaseosa, un proceso de alta presión, o una suspensión, proceso de polimerización en solución. Los catalizadores de metaloceno también son muy flexibles en cuanto a que, por manipulación de la composición del catalizador y las condiciones de reacción, se pueden fabricar para proporcionar poliolefinas con pesos moleculares controlables desde tan solo aproximadamente 200 (útiles en aplicaciones como aditivos de lubricantes de aceite) hasta aproximadamente 1 millón o más, como, por ejemplo, en polietileno lineal de peso molecular ultra alto. Al mismo tiempo, el MWD de los polímeros se puede controlar desde extremadamente estrecho (como en una polidispersidad de aproximadamente 2), hasta amplio (como en una polidispersidad de aproximadamente 8).

Ilustrativas del desarrollo de estos catalizadores de metaloceno para la polimerización de etileno son las patentes de Estados Unidos 4.937.299 y el documento EP-A-0 129 368 de Ewen, et al., la patente de Estados Unidos n.º 4.808.561 de Welborn, Jr., y la patente de Estados Unidos n.º 4.814.310 de Chang, Entre otras cosas, Ewen, et al. enseñan que la estructura del catalizador de metaloceno incluye un alumoxano, formado cuando el agua reacciona con el trialkilaluminio. Los complejos de alumoxano con el compuesto de metaloceno forman el catalizador. Welborn, Jr. enseña un método de polimerización de etileno con alfa-olefinas y/o diolefinas. Chang enseña un método para fabricar un sistema catalítico de alumoxano metaloceno utilizando el agua absorbida en un soporte de catalizador de gel de sílice. Los métodos específicos para la fabricación de copolímeros de etileno/alfa-olefina y terpolímeros de etileno/alfa-olefina/dieno se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4.871.705 (expedida el 3 de octubre de 1989) y 5.001.205 (expedida el 19 de marzo de 1991) a Hoel, et al., y en el documento EP-A-0 347 129 publicado el 8 de abril de 1992, respectivamente.

Otros cocatalizadores pueden usarse con metalocenos, tales como compuestos de trialkilaluminio o activadores iónicos ionizantes, tales como tri (n-butil) amonio tetra (pentafluorofenil) boro, que ionizan el compuesto de metaloceno neutro. Dichos compuestos ionizantes pueden contener un protón activo o algún otro catión como el carbonio, que ioniza el metaloceno en contacto, forma un catión de metaloceno asociado con (pero no coordinado o solo ligeramente coordinado con) el ion restante del compuesto iónico ionizante. Estos compuestos se describen en los documentos EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, ambos publicados el 3 de agosto de 1988. Asimismo, los polímeros útiles en la presente invención pueden ser un componente catalítico de metaloceno que es un compuesto monociclopentadienilo, que se activa ya sea por un alumoxano o un activador iónico para formar un sistema catalítico de polimerización activo. Los sistemas catalizadores de este tipo se muestran en la publicación internacional PCT WO92/00333, publicada el 9 de enero de 1992, las Patentes de Estados Unidos n.º 5.096.867 y 5.055.438, EP-A-0 420 436 y WO91/04257. Los sistemas catalizadores descritos anteriormente pueden prepolimerizarse o usarse opcionalmente junto con un componente aditivo para mejorar la productividad catalítica.

Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores de metaloceno son particularmente atractivos para la fabricación de copolímeros especiales ultrauniformes y súperaleatorios adaptados. Por ejemplo, si se está fabricando un copolímero de menor densidad con un catalizador de metaloceno como el polietileno de muy baja densidad, (VLDPE), se producirá una copolimerización ultrauniforme y súperaleatoria, en contraste con el polímero producido por copolimerización utilizando un catalizador de Ziegler-Natta convencional. En vista de la necesidad continua de cables eléctricos que tengan propiedades mecánicas y dieléctricas mejoradas y resistencia a la formación de arborescencias acuosas, así como la necesidad de procesar estos materiales a temperaturas lo suficientemente bajas como para permitir un procesamiento libre de quemaduras, Sería deseable proporcionar productos que utilicen las características de alta calidad de las poliolefinas preparadas con catalizadores de metaloceno.

El polímero base utilizado en la composición de aislamiento para cable eléctrico de acuerdo con la invención también puede seleccionarse del grupo de polímeros que consiste en etileno polimerizado con al menos un comonomero seleccionado del grupo que consiste en alfa-olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub> y polienos de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>. En general, las alfa-olefinas adecuadas para su uso en la invención contienen en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Preferentemente, las alfa-olefinas contienen en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 16 átomos de carbono, lo más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos no limitativos de tales alfa-olefinas son propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno.

Preferentemente, los polímeros utilizados en los cables de la invención son copolímeros de etileno/alfa-olefina o terpolímeros de etileno/alfa-olefina/dieno. El polieno utilizado en la invención tiene generalmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Preferentemente, el polieno tiene en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, lo más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono. Preferentemente, el polieno es un dieno, que puede ser un dieno de cadena lineal, de cadena ramificada de hidrocarburo cíclico. Lo más preferentemente, el dieno es un dieno no conjugado. Ejemplos de dienos adecuados son 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 dihidro-miriceno y dihidroocineno; dienos alicíclicos de un solo anillo tales como: 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; y dienos de anillo alicíclico de anillo múltiple fusionados y puenteados, tales como: tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, diciclopentadieno, 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-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno y norborneno. De los dienos típicamente usados para preparar EPR, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-vinilideno-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno y dicitlopentadieno. Los dienos especialmente preferidos son 5-etilideno-2-norborneno y 1,4-hexadieno.

En realizaciones preferentes de la invención, el polímero base comprende metaloceno EP, que es un EPR, un polímero de EPDM, etileno-buteno o etileno-octeno, todos los cuales se preparan con catalizadores de metaloceno. En otras realizaciones preferidas de la invención, el polímero base puede ser metaloceno EP y al menos un polímero no de metaloceno como se describe a continuación. Como se ha indicado anteriormente, sin embargo, combinaciones de factores tales como coste y disponibilidad de materias primas, especialmente los polímeros de base de metaloceno, y los requisitos del usuario final para ciertos entornos pueden dictar ciertas composiciones o hacer que ciertas realizaciones sean preferidas en ciertas circunstancias que, en otras circunstancias, podrían no serlo.

Como un polímero adicional en la composición del polímero base, se puede usar un polímero de base no metalocénica que tenga la fórmula estructural de cualquiera de las poliolefinas o copolímeros de poliolefina descritos anteriormente. El caucho de etileno-propileno (EPR), acetatos de polietileno, polipropileno o etilenvinilo que tienen un intervalo de contenido de acetato de vinilo de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 % se pueden usar en combinación con los polímeros de metaloceno en el polímero de base para dar otras propiedades deseadas en el polímero de base.

El polímero de base de la composición de aislamiento comprende del 20 % al 99 % en peso de polímeros o polímeros de metaloceno y del 1 % al 80 % en peso de polímeros o polímeros no de metaloceno. El aditivo está presente en cantidades de 0,25 % a 2,5 % en peso de dicha composición, preferentemente de 0,5 % a 1,5 % en peso de dicha composición.

Tal como se ha descrito anteriormente, el aditivo de acuerdo con la invención comprende al menos un estabilizador de luz de amina impedida y, opcionalmente, una amina antioxidante. En otras realizaciones de la invención, el aditivo de acuerdo con la invención comprende al menos dos estabilizadores de luz de aminas impedidas. En otras realizaciones de la invención, el aditivo de acuerdo con la invención comprende al menos dos estabilizadores de luz de amina impedida y un antioxidante de amina.

Se puede usar cualquier estabilizador de luz de amina impedida adecuado de acuerdo con la invención, por ejemplo, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebeceato (tinuvin 770); bis(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebeceato + sebeceato de metil-1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo (tinuvin 765); 1,6-hexanodiamina, N, N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina (Chi-massorb 2020); ácido decanodioico, bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidil)éster, productos de reacción con 1,1-dimetiletildihidroperóxido y octano (Tinuvin 123); derivados de triazina (tinuvin NOR 371); ácido butanodioico, dimetiléster 4 hidroxil-2,2,6,6-tetrametil-piperidinetanol (Tinuvin 622), 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, N,N''-[1,2-etano-diil-bis[[[4,6-bis-[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) amino]-1,3,5-triazina-2-il]imino]-3,1-propanodil]]bis[N',N''-dibutil-N',N''bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) (Chimassorb 119). Chimassorb 944 LD y Tinuvin 622 LD son los estabilizadores de luz de amina impedida preferidos.

Como se ha indicado anteriormente, opcionalmente, se puede usar cualquier antioxidante de amina adecuado de acuerdo con la invención, por ejemplo, 1,2-dihidro-2-2-4, trimetilquinolina (Agerite MA, Agerite D, Flectol TMQ), difenilamina octilada (Agerite Stelite), difenil-p-fenilendiamina (Agerite DPPD), 4,4'-di (1,1-dimetilbencil)-difenilamina (Naugard 445), etoxi-1,2-dihidro-2-2-4 trimetilquinolina (Santaflex AW), p,p'-dioctildifenilamina (Vanox 12), 2-terc-butilhidroquinona (Eastman TenoxTBHQ), N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (Vulcanox 4020), N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina (Vulcanox 4010), p-fenilendiamina (Wingstay 100). 1,2-dihidro-2-2-4, Los productos de reacción de trimetilquinolina y difenilamina-acetona son antioxidantes de amina preferidos.

Se describen composiciones que comprenden al menos compuesto mercapto con o sin al menos un estabilizador de luz de amina impedida, y opcionalmente, con una amina antioxidante. Bastante sorprendentemente, los compuestos mercapto funcionan de manera similar a una HAL en que las propiedades eléctricas y mecánicas de las composiciones de aislamiento sin plomo de acuerdo con la invención se mejoran dramáticamente por su presencia. Bastante sorprendentemente, se ha descubierto que los compuestos de mercapto no muestran resultados tan positivos en presencia de plomo, solo en su ausencia.

Ejemplos de compuestos mercapto son metilmercaptobencimidazol, 2-metilmercaptobencimidazol de cinc (Vanderbilt Vanox ZMTI), sales de cinc de 2-metilmercaptobencimidazol, metil-2-metilmercaptobencimidazol, 2-mercaptotolulimidazol (Vanderbilt Vanox MTI), mezclas de 4 y 5-metilmercaptobencimidazol (Bayer VulcanoxMB2), y mezclas de 4 y 5 metilmercaptobencimidazol de cinc (Bayer Vulcanox ZMB2).

La composición de aislamiento de la invención está cargada. Un ejemplo ilustrativo de una carga adecuada es arcilla, talco (silicato de aluminio o silicato de magnesio), silicato de aluminio y magnesio, silicato de calcio y magnesio, carbonato de calcio, carbonato de calcio y magnesio, sílice, ATH, hidróxido de magnesio, borato de sodio, borato de calcio, arcilla de 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 por ciento a aproximadamente 60 por ciento, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 por ciento en peso de carga.

5 Otros aditivos de uso habitual en las composiciones de poliolefina utilizadas en la invención pueden incluir, por ejemplo, agentes de reticulación, antioxidantes, adyuvantes de procesamiento, pigmentos, tintes, colorantes, desactivadores de metales, expansores de aceite, estabilizadores y lubricantes.

10 Todos los componentes de las composiciones utilizadas en la invención usualmente se mezclan o se combinan entre sí antes de su introducción en un dispositivo de extrusión del cual se extruyen en un conductor eléctrico. El polímero y los otros aditivos y cargas se pueden mezclar entre sí mediante cualquiera de las técnicas utilizadas en la técnica para mezclar y combinar dichas mezclas en masas homogéneas. Por ejemplo, los componentes pueden fluir en diversos aparatos que incluyen molinos de múltiples rodillos, molinos de tornillo, mezcladores continuos, extrusoras de composición y mezcladoras Banbury.

15 Después de que los diversos componentes de la composición se mezclan y mezclan uniformemente, se procesan adicionalmente para fabricar los cables de la invención. Los métodos de la técnica anterior para fabricar cables y alambres aislados con polímeros son bien conocidos, y la fabricación del cable de la invención generalmente se puede realizar cualquiera de los diversos métodos de extrusión.

20 En un método de extrusión típico, un núcleo conductor opcionalmente calentado para ser revestido se tira a través de una matriz de extrusión calentada, generalmente un molde de cabezal transversal, en el que se aplica una capa de polímero fundido al núcleo conductor. Al salir del molde, el núcleo conductor con la capa de polímero aplicado se pasa a través de una sección de vulcanización calentada, o una sección de vulcanización continua y luego una sección de enfriamiento, generalmente un baño de enfriamiento alargado, para enfriar. Se pueden aplicar múltiples capas de polímero por pasos de extrusión consecutivos en los que se agrega una capa adicional en cada paso, o con el tipo adecuado de molde, se pueden aplicar múltiples capas de polímero simultáneamente.

25 El conductor de la invención puede comprender generalmente cualquier material eléctricamente conductor adecuado, aunque generalmente se utilizan metales eléctricamente conductores. Preferentemente, los metales utilizados son cobre o aluminio.

#### PROCEDIMIENTOS DE PRUEBA Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

35 Los cables conductores de cobre de calibre 14 cuadrados con 30 milésimas de aislamiento se extruyeron con una extrusora estándar LD Davis 20:1 y una matriz de cruceta y se curaron a vapor a 400 °F. Se colocaron de ocho a diez muestras de 25 pulgadas de estos cables conductores cuadrados aislados en un baño de agua a 75 °C y se energizaron con 7500 voltios. Se registró el tiempo de cortocircuito.

40 El propósito del conductor cuadrado es crear una concentración de tensión eléctrica en cada esquina y acelerar el tiempo hasta el fallo.

45 Los cables conductores de cobre de calibre 14 cuadrados con 30 milésimas de aislamiento se extruyeron con una extrusora estándar LD Davis 20:1 y un molde de cabezal transversal y se curaron a vapor a 400 °F. Los cables se prepararon y probaron de acuerdo con el estándar (ICEA) T-22-294. El propósito de esta prueba es monitorizar la estabilidad eléctrica con el tiempo en cables aislados sumergidos en agua.

Se usaron los siguientes materiales:

#### 50 Antioxidantes

Agerite TMQ/, 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada, Antioxidante, R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT.

55 Agerite Superflex, Producto de reacción de difenilamina-acetona, R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT.

#### Compuesto de Mercapto

Vulcanox ZMB2, metilmercaptobencimidazol de cinc, Bayer Corp., Akron, OH.

60 Vanox DSTDP, tiodipropionato de diestearilo, Antioxidante secundario, R.T. Vanderbilt

TAHQ

Santovar TAHQ, 2,5-di(terc-amil)hidroquinona, A, Flexsys Amerikca L.P., Akron, OH

5 HALS

Chimassorb 81, 2-Hydroxy-4-n-octoxibenzofenona, Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY

10 Chimassorb 944 LD, Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino] -1,3,5-triazina-2,4-diiil], Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY

Tinuvin 622 LD, Polímero de dimetil succinato con 4-hidroxi-2,2,6,6, -tertrametil-1-piperidinotanol, Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY

15 Tinuvin 783 FDL, 50 % en peso de Tinuvin 622 y 50 % en peso de Chimassorb 944, Estabilizador de luz, Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY

Polímeros

20 Vistalon 1703, Caucho de etileno propileno dieno, Polímero, 0,86 g/ml, ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX.

Vistalon 722, Caucho de etileno propileno, Polímero, 0,86 g/ml, ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX.

25 Engage 8200, Copolímero de Etileno y Octeno-1, Polímero, 87 g/ml, Dupont Dow Elastomers L. L. C., Wilmington, DE.

Exact 4006, Copolímero de etileno-buteno, Polímero, 9 g/ml, ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX.

LDPE, Polietileno de baja densidad, Polímero, 0,92 g/ml, Equistar Chemicals, LP, Houston, TX.

30 Nordell 3722IP Etileno Propileno Dieno Caucho, Polímero, Dow Chemical, Midland, MI.

Carga

35 Polyfil, Silicato de aluminio anhidro tratado químicamente, Carga, Huber Engineered Materials, Macon, GA

Ingredientes minoritarios

40 Recco 140, Cera parafina, Processing Aid, R.E. Carroll Inc., Trenton, New Jersey  
(Silano) A172 - 50G, 50 % DE vinil - tris(2 - metoxietoxi)silano en un 50 % elastomérico (EPDM), Agente de  
acoplamiento, UA Rubber Specialty Chemical Sdn. Bhd., Bukit Mertajam. Malasia  
Óxido de cinc, Activador, U.S. Zinc Corp., Chicago, IL  
Copa DI, Peróxido de dicumilo, Reticulador, Hercules Incorporated, Wilmington, DE

45 Los ejemplos con letras son ejemplos comparativos y los ejemplos numerados son ejemplos de acuerdo con la invención.

50 La Figura 1 y la Figura 2 muestran los resultados de la prueba de alambre redondo. La constante de aislamiento y la resistencia de aislamiento permanecen estables durante un año. Las formulaciones de la técnica anterior sin plomo se volverían inestables y se quedarían cortas en la prueba dentro de los 3 meses. Los ejemplos comparativos y los ejemplos de la invención en la Tabla 1 muestran la resistencia térmica mejorada y las propiedades eléctricas de la invención con caucho de etileno propileno dieno y caucho de etileno propileno.

Datos de patente de aislamiento sin plomo

55

Tabla 1

FORMULACIÓN	A	B	1	C	D	3	4	5	6	7	8	9
Vistalon 1703 Zig Natta EPDM	90,0	90,0	90,0									
LDPE DYNH 1 Polietileno	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Arcilla Polyfil WC	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Agerite D. TMQ	1,5	1,5	0,8	1,5	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Cera parafina	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Silano A172	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
TRD-90P Red Lead	5,4			5,4								
Óxido de cinc Azo 66	5,0		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0			5,0	5,0	5,0
Vistalon 722 metaloceno EPR										90,0		90,0
Nordell 3722IP EPDM metaloceno				90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0		90,0	
Chisorb228												
Chimasorb 944									0,8			
Tinuvin 123												0,8
Tinuvin 783										0,8	0,8	
Tinuvin 622LD			0,8			0,8	0,8	0,8				
Santavar TAHQ						0,3						
Peróxido de Dicap dicumilo	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4		2,4	2,4
<b>TOTAL</b>	<b>179,3</b>	<b>168,9</b>	<b>174,0</b>	<b>179,3</b>	<b>173,9</b>	<b>174,3</b>	<b>174,0</b>	<b>169,0</b>	<b>169,0</b>	<b>171,6</b>	<b>174,0</b>	<b>174,0</b>
MDR estado de cura	14,0	12,0	22,0	21,0	22,0	19,0	17,0	20,0	19,0	17,0	17,0	1
Elong retenido 7 d a 140 °C	90,0	70,0	100,0	68,0	86,0	93,0	87,0	83,0	89,0	95,0	96,0	9
Elong retenido 7 d a 150 °C	50,0	Frágil	40,0	40,0	Frágil	Frágil	6,0	5,0	10,0	Frágil	Frágil	Frágil
TD inicial a 140 °C	1,3	1,0	1,0	1,3	1,9	1,4	2,0	1,4	1,4	1,3	1,3	
3 semanas de edad a 140 °C TD	1,4	0,8	0,7	2,2	1,5	1,4	1,1	0,8	1,5	0,9	1	

## ES 2 721 552 T3

Los ejemplos comparativos y los ejemplos de la invención en la Tabla 2 muestran la resistencia térmica mejorada y las propiedades eléctricas de la invención con copolímeros de etileno octeno y etileno buteno.

5 Los ejemplos comparativos y los ejemplos de la invención en la Tabla 3 muestran la resistencia al calor mejorada y las propiedades eléctricas de otra realización de la invención con caucho de etileno propileno dieno y caucho de etileno propileno.

**Tabla 2**

	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
Engage 8200 Copolímero de etileno-octano	90				90	90	90
LDPE	20	20	20	20	20	20	20
Carga de arcilla de WC Polyfill	50	50	50	50	50	50	50
Auxiliar del procesamiento Parifin	2	2	2	2	2	2	2
TRD90P	5,4	5,4					
EF (A172)-50 silano	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Óxido de cinc	5	5					
Agerite resn D TMQ	1,5	1,5	0,8	0,8	1,5	0,8	0,8
Tinuvin 622LD				0,8		0,8	0,75
Exact 4006 copolímero de etileno butano		90	90	90			
Chimasorb 944 FDL	1,5		0,8				
Santavar TAHQ							0,3
Peróxido de Dicup dicumilo	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
<b>TOTAL</b>	<b>178,6</b>	<b>177,1</b>	<b>166,8</b>	<b>166,8</b>	<b>166,7</b>	<b>166,8</b>	<b>167,05</b>
MDR estado de cura	6,6	10,7	12,41	13,99	10,45	11,16	11,16
Elong retenido 7 d a 140 °C	105	97	92	85	91	86	85
Elong retenido 7 d a 150 °C	7	70	6	11	9	9	7
TD inicial a 140 °C	3,6	1,25	1,18	1,6	1,6	1,54	1,6
3 semanas de edad a 140 °C TD	8,7	1,3	0,9	0,93	1,3	0,99	1

10

**Tabla 3**

	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>14</b>	<b>15</b>			
LDPE DYNH 1 Polietileno	20,0	20,0	20,0	20,0			
Arcilla Polyfil WC	50,0	50,0	50,0	50,0			
Agerite D. TMQ	0,5	0,8	1,5	1,0			
Cera parafina	4,2	4,2	4,2	4,2			
TRD-90P Red Lead	5,4	5,4					
Silano A172	0,8	0,8	0,8	0,8			
Óxido de cinc Azo 66	5,0	5,0	5,0	5,0			
Nordell 3722IP EPDM metaloceno	90,0	90,0	90,0				
Vistalon 722 metaloceno EPR				90,0			
ZMB-2	1,0	1,0	1,0	1,5			
Agerite superflex		0,5	0,5	1,0			

(continuación)

	H	I	14	15			
Peróxido de Dicup dicumilo	2,4	2,4	2,4				
TOTAL	179,3	180,1	175,4	173,5			
MDR estado de cura	16	13	10	11			
Elong retenido 7 d a 140 °C	65	85	100	100			
Elong retenido 7 d a 150 °C	1	30	85	84			
TD inicial a 140 °C	1,7	2	1,9	1,9			
3 semanas de edad a 140 °C TD	1,5	1,7	1,5	1,1			

5 Los ejemplos comparativos y los ejemplos de la invención en la Tabla 4 muestran la vida eléctrica mejorada de los materiales de aislamiento de la invención con datos de prueba de alambre cuadrado. El propósito del conductor cuadrado es crear una concentración de tensión eléctrica en cada esquina y acelerar el tiempo hasta el fallo por el crecimiento de arborescencia acuosa. La Tabla 4 también muestra que el estado de curado (MDR) se mejora en las realizaciones de la invención mostradas en la misma, en particular, el uso de un compuesto de mercapto en una composición de aislamiento libre de plomo sin el uso de uno o más HAL

Tabla 4

Datos de tiempo de fallo del cable cuadrado	J	K	L	M	N	O	16
Vistalon 1703P			45				
Nordell 3722						45	45
Vistalon 722	45	45			45		
Engage 8200			45	90	45	45	45
Exact 4006 en bolsas	45	45					
LDPE	20	20	20	20,00	20,00	20,00	20,00
Carga de arcilla de WC Polyfill	50	50	50	50,00	50,00	50,00	50,00
Auxiliar del procesamiento Parifin	2	2	2	2,00	2,00	2,00	2,00
TRD90P	5,4	5,4	5,4			5,40	
EF (A172)-50 silano	0,8	0,8	0,8	0,80	0,80	0,80	0,80
Óxido de cinc	5	5	5	5,0	5,0	5,0	5,0
Agerite resn D	1,5	0,8	1,5	1,5	1,5	0,8	0,8
Tinivum 622LD		0,8				0,80	0,80
Peróxido de Dicup dicumilo	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
TOTAL	177,1	177,2	132,1	171,7	171,7	177,2	171,8
n.º de muestra	ED383B	ED383E	Control	KD6A	ED375B	A43	4728A44
1	711	711	1397	110	142	1409	1248
2	769	1116	1463		161	1525	2542
3	1061	1242	1477		273	1662	2557
4	1068	1267	1640			1795	2557
5	1085	1295	1943			1958	5537

ES 2 721 552 T3

(continuación)

Datos de tiempo de fallo del cable cuadrado		J	K	L	M	N	O	16
n.º de muestra		ED383B	ED383E	Control	KD6A	ED375B	A43	4728A44
6		1242	1397	2184			2114	5902
7		1242	1397	2723			2301	5902
8		1691	1397	2799			2543	5902
n.º de muestra		ED383B	ED383E	Control	KD6A	ED375B	A43	4728A44
9		1753	1694	2871			2692	6167
10		1875	1699	2898			3235	6303

Las siguientes Tablas enumeran los datos utilizados para compilar las Figuras 1 y 2.

Datos SIC para **EI 4728 A44** (80 v/mil) (Ejemplo 16 de acuerdo con la invención)

Fecha	SIC1	SIC2	SIC3	Promedio de SIC
11/08/2004	2,88	2,88	2,89	2,89
17/08/2004	3,04	3,04	3,05	3,04
24/08/2004	3,13	3,12	3,13	3,13
31/08/2004	3,17	3,16	3,16	3,16
14/09/2004	3,17	3,16	3,17	3,17
05/10/2004	3,23	3,22	3,22	3,22
02/11/2004	3,15	3,17	3,15	3,16
30/11/2004	3,19	3,19	3,17	3,18
28/12/2004	3,18	3,18	3,16	3,17
25/01/2005	3,26	3,25	3,21	3,24
22/02/2005	3,27	3,25	3,22	3,25
22/03/2005	3,17	3,17	3,14	3,16
19/04/2005	3,26	3,23	3,19	3,23
17/05/2005	3,17	3,20	3,13	3,17
14/06/2005	3,18	3,17	3,14	3,16
12/07/2005	3,18	3,16	3,12	3,15
09/08/2005	3,17	3,16	3,10	3,14

5

Datos de IR para **EI 4728 A43** (Ejemplo comparativo O)

Fecha	IR1	IR2	IR3	IR promedio	IRK
11/08/2004	1900	1800	1800	1633	4723
17/08/2004	1700	1600	1600	1700	4379
24/08/2004	1700	1700	1700	1700	4379
31/08/2004	1700	1700	1500	1633	4208
14/09/2004	1800	1800	2200	1933	4961

ES 2 721 552 T3

(continuación)

Fecha	IR1	IR2	IR3	IR promedio	IRK
21/09/2004	1600	1500	1500	1533	3950
28/09/2004	1400	1400	1400	1400	3607
05/10/2004	1400	1400	1400	1400	3607
12/10/2004	1400	1400	1300	1367	3521
19/10/2004	1400	1300	1300	1333	3435
26/10/2004	1300	1300	1200	1267	3263
Fecha	IR1	IR2	IR3	IR promedio	IRK
02/11/2004	1300	1200	1200	1233	3177
09/11/2004	1200	1200	1200	1200	3091
16/11/2004	1200	1200	1100	1167	3005
23/11/2004	1300	1200	1200	1233	3177
30/11/2004	1000	1000	990	997	2568
07/12/2004	1100	1100	1100	1100	2634
14/12/2004	1100	1100	1000	1067	2748
21/12/2004	1000	1000	1000	1000	2576
28/12/2004	1100	1100	1100	1100	2834
04/01/2005	1100	1200	1100	1133	2920
11/01/2005	1100	1100	1100	1100	2634
18/01/2005	1100	1000	970	1023	2636
25/01/2005	970	990	980	980	2525
01/02/2005	1000	950	920	957	2464
08/02/2005	1000	960	990	990	2550
15/02/2005	1000	970	970	960	2525
22/02/2005	1000	1000	1000	1000	2576
01/03/2005	970	950	940	953	2456
06/03/2005	870	900	870	880	2267
15/03/2005	970	970	950	963	2482
22/03/2005	890	880	860	877	2258
29/03/2005	1000	1000	970	990	2550
05/04/2005	1100	1000	990	1030	2653
12/04/2005	1200	1200	1200	1200	3091
19/04/2005	940	960	930	943	2430
26/04/2005	1100	1200	1100	1133	2920
03/05/2005	1100	1200	1100	1133	2920
10/05/2005	1500	1500	1400	1467	3778
17/05/2005	1100	1100	1100	1100	2834
24/05/2005	1400	1400	1400	1400	3607

ES 2 721 552 T3

(continuación)

Fecha	IR1	IR2	IR3	IR promedio	IRK
31/05/2005	1100	1100	1100	1100	2834
07/06/2005	1300	1300	1300	1300	3349
14/06/2005	930	970	940	947	2439
21/06/2005	1200	1200	1200	1200	3091
28/06/2005	1300	1300	1300	1300	3349
05/07/2005	1300	1400	1300	1333	3435
12/07/2005	1300	1200	1200	1233	3177
19/07/2005	1000	1000	90	993	2559
Fecha	IR1	IR2	IR3	IR promedio	IRK
26/07/2005	1100	1100	1100	1100	2834
02/08/2005	1200	1100	1100	1133	2920
09/08/2005	1000	1000	960	993	2559
16/08/2005	1600	1500	1400	1500	3864
23/08/2005	1300	1300	1200	1267	3263

Datos IR para **EI 4728 A44** (Ejemplo 16 de acuerdo con la invención)

Fecha	IR1	IR2	IR3	IR promedio	IRK
11/08/2004	1100	1100	1100	1100	2634
17/08/2004	1100	1100	1100	1100	2634
24/08/2004	1200	1300	1400	1300	3349
31/08/2004	1200	1200	1200	1200	3091
14/09/2004	1500	1500	1600	1533	3950
21/09/2004	1300	1400	1400	1367	3521
28/09/2004	1300	1300	1300	1300	3349
05/10/2004	1400	1500	1500	1467	3778
12/10/2004	1400	1500	1400	1433	3692
19/10/2004	1400	1500	1500	1467	3776
26/10/2004	1600	1600	1700	1633	4208
02/11/2004	1600	1600	1600	1800	4122
09/11/2006	1500	1600	1600	1533	3950
16/11/2004	1400	1400	1400	1400	3607
23/11/2004	1800	1800	1800	1800	4637
30/11/2004	1500	1600	1600	1567	4036
07/12/2004	1700	1800	1800	1767	4551
14/12/2004	1500	1500	1500	1500	3864
21/12/2004	1400	1400	1400	1400	3607

ES 2 721 552 T3

(continuación)

Fecha	IR1	IR2	IR3	IR promedio	IRK
28/12/2004	1400	1500	1500	1467	3776
04/01/2005	1600	1600	1600	1600	4122
11/01/2005	1700	1700	1600	1667	4294
18/01/2005	2000	2000	4500	2633	7299
25/01/2005	1700	1800	1800	1767	4551
01/02/2005	1700	1800	1800	1767	4551
08/02/2005	1900	1900	2000	1933	4981
15/02/2005	1800	1900	2000	1900	4895
22/02/2005	1800	1800	1900	1633	4723
01/03/2005	1800	1800	1800	1600	4637
08/03/2005	1600	1600	1700	1633	4208
15/03/2005	1700	1700	1800	1733	4465
22/03/2005	1500	1500	1700	1567	4036
29/03/2005	1700	1700	1800	1733	4465
05/04/2005	1600	1700	1800	1700	4379
12/04/2005	1800	1900	2000	1900	4895
19/04/2005	1700	1800	1900	1800	4637
26/04/2005	2000	2000	2100	2033	5238
03/05/2005	2100	2100	2200	2133	5496
10/05/2005	2000	2000	2100	2033	5236
17/05/2005	1900	2000	2100	2000	5152
24/05/2005	1700	1800	1900	1600	4637
31/05/2005	2100	2100	2200	2133	5496
07/06/2005	1900	2000	2100	2000	5152
14/06/2005	1900	1900	2000	1933	4961
21/06/2005	2100	2200	2200	2167	5582
28/06/2005	2100	2100	2200	2133	5496
05/07/2005	2000	2100	2200	2100	5410
12/07/2005	2100	2200	2300	2200	5667
19/07/2005	1800	1900	1900	1867	4809
26/07/2005	1700	1800	1900	1800	4837
02/08/2005	2000	2100	2300	2133	5496
09/08/2005	1900	2000	2100	2000	5152
16/08/2005	1800	1800	1900	1833	4723
23/08/2005	1800	1900	2100	1933	4961

## ES 2 721 552 T3

Datos SIC para **EI 4728 A43** (80 v/mil) (Ejemplo comparativo O)

<b>Fecha</b>	<b>SIC1</b>	<b>SIC2</b>	<b>SIC3</b>	<b>Promedio de SIC</b>
11/08/2004	2,90	2,87	2,92	2,90
17/08/2004	2,97	2,94	2,99	2,96
24/08/2004	3,02	2,99	3,04	3,01
31/08/2004	3,00	2,97	3,03	3,00
14/09/2004	2,96	2,92	2,99	2,96
05/10/2004	3,01	2,95	3,01	2,99
02/11/2004	2,95	2,90	2,97	2,94
30/11/2004	3,00	2,92	3,01	2,98
28/12/2004	2,99	2,93	3,02	2,98
25/01/2005	3,10	3,02	3,10	3,08
22/02/2005	3,13	3,06	3,11	3,10
22/03/2005	3,10	3,04	3,09	3,08
19/04/2005	3,17	3,09	3,16	3,14
17/05/2005	3,13	3,02	3,11	3,09
14/06/2005	3,18	3,06	3,15	3,13
12/07/2005	3,17	3,08	3,16	3,13
09/08/2005	3,18	3,08	3,15	3,14

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de aislamiento libre de plomo para cable eléctrico que comprende:
- 5       (a) un polímero base que comprende del 20 % al 99 % en peso de un polímero de metaloceno y del 1 % al 80 % en peso de un polímero no de metaloceno;
- (b) una carga; y
- (c) al menos un estabilizador de luz de amina impedida;
- 10      en la que no se han añadido ingredientes que contengan plomo a dicha composición.
2. Una composición de aislamiento libre de plomo para cable eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, un aditivo, comprendiendo dicho aditivo;
- 15       (i) una amina antioxidante, y
- (ii) un estabilizador de luz de amina impedida.
3. Una composición de aislamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho al menos un polímero de metaloceno se selecciona del grupo que consiste en EP metaloceno, EPDM metaloceno, etileno-buteno metaloceno y etileno-octeno metaloceno y mezclas de los mismos.
- 20      4. Una composición de aislamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho al menos un estabilizador de luz de amina impedida es del 0,25 % al 2,5 % en peso de dicha composición.
- 25      5. Una composición de aislamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho al menos un estabilizador de luz de amina impedida es del 0,5 % al 1,5 % en peso de dicha composición.
6. Una composición de aislamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha carga es una carga de arcilla.
- 30      7. Una composición de aislamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición contiene menos de 500 partes por millón en peso de plomo.

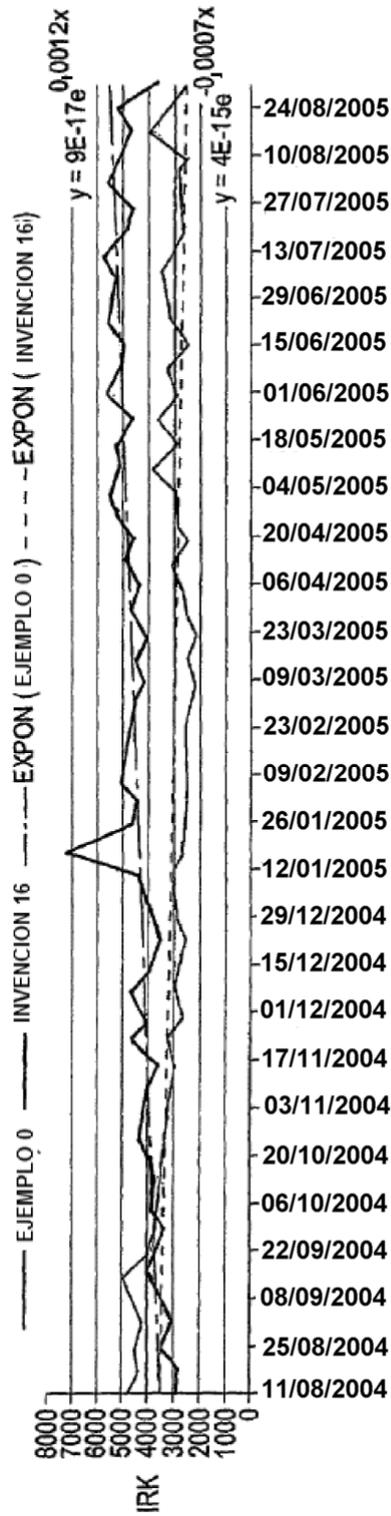


FIG. 1 VALORES DE IRK

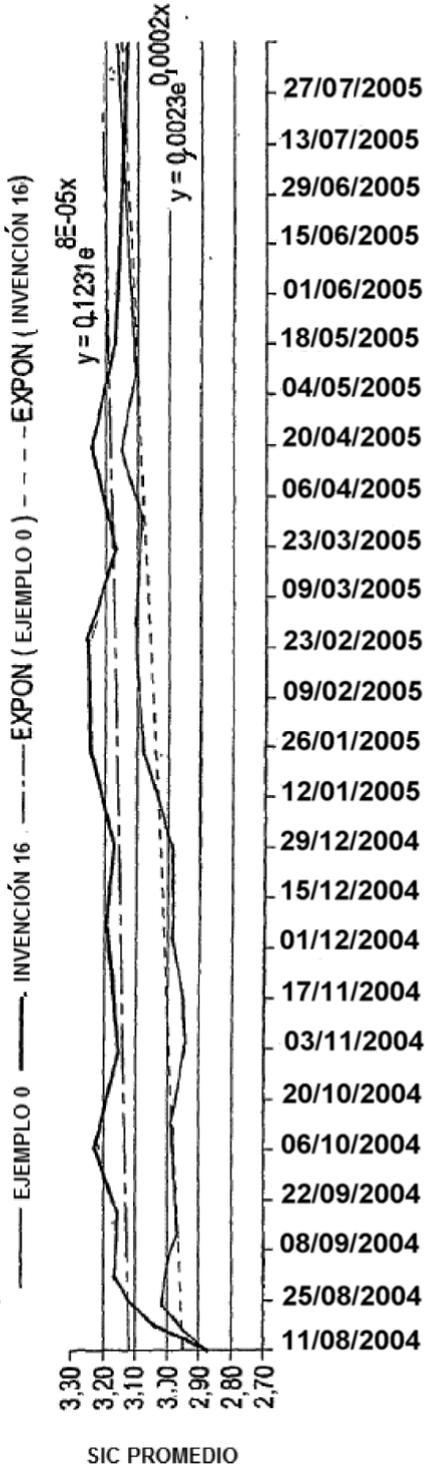


FIG. 2 VALORES SIC PROMEDIO