(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 763 964**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/14 (2006.01)
C08J 11/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2012 PCT/IB2012/056410**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14076520**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2012 E 12805471 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 2920238**

(54) Título: **Procedimiento para recuperar desechos de una composición polimérica que incluye un agente de reticulación peroxídico**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2020

(73) Titular/es:

PRYSMIAN S.P.A. (100.0%)
Via Chiese, 6
20126 Milano , IT

(72) Inventor/es:

GALLETTI, FRANCO y
SCRIMA, VITO

(74) Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 763 964 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

Procedimiento para recuperar desechos de una composición polimérica que incluye un agente de reticulación peroxídico

Antecedentes de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para recuperar desechos de una composición polimérica que incluye un agente de reticulación peroxídico.

[0002] Durante la producción de composiciones poliméricas que incluyen un agente de reticulación peroxídico, que se utilizará, por ejemplo, para la fabricación de capas de revestimiento de cables eléctricos, pueden producirse cantidades notables de desechos, por ejemplo, debido a errores de formulación, contaminaciones u otros eventos no deseados que pueden modificar la composición y las propiedades del material polimérico resultante, haciéndolo inadecuado para el propósito previsto. Esto es particularmente crítico en el caso de composiciones poliméricas a utilizar para aislar eléctricamente cables eléctricos de media y/o alta tensión, en los que la capa aislante debe estar sustancialmente desprovista de cualquier defecto o impureza.

[0003] Los desechos poliméricos que contienen agente de reticulación peroxídico sin reaccionar deben desecharse siguiendo costosas rutas estándar nacionales. Es ambientalmente preferible recuperar dichos desechos poliméricos, pero el procedimiento plantea varios problemas principalmente debido a la presencia del agente de reticulación peroxídico, que debe eliminarse para evitar cualquier reticulación no deseada de la composición durante el procesamiento posterior del material recuperado. Cabe la pena señalar que un reciclaje directo de los desechos con respecto al procedimiento de producción de la composición no es factible, ya que es prácticamente imposible determinar con suficiente precisión la composición de los desechos, particularmente en lo que respecta al contenido de peróxido, un parámetro que deberá reconocerse con alta precisión para realizar el procedimiento de fabricación, por ejemplo, cables eléctricos de manera fiable.

[0004] En la solicitud de patente JP 62-20244 se describe un procedimiento para reciclar una composición de resina de poliolefina cristalina no reticulada que contiene un peróxido orgánico descomponiendo térmicamente el peróxido orgánico sin causar la reticulación de la composición mediante: (i) aplicación de presión a la composición como para elevar el punto de fusión de la resina de poliolefina cristalina por encima de la temperatura de descomposición térmica del peróxido; y (ii) calentamiento de la composición a una temperatura entre el punto de fusión elevado y la temperatura de descomposición.

[0005] El documento US 4.123.584 (Southwire Co.) se refiere a un procedimiento para recuperar compuestos plásticos termoendurecibles de chatarra que comprende las etapas de granular en caliente primero el compuesto de chatarra fresco antes de que tenga tiempo de curar completamente, permitiendo que los gránulos se enfríen, deteniendo así cualquier curado adicional del compuesto, procesando a continuación adicionalmente los gránulos en un polvo fino. El polvo fino puede reutilizarse directamente o mezclarse con material virgen.

[0006] El documento EP 1288257 A1 describe un procedimiento para fabricar artículos a partir de materiales plásticos reciclados, en el que se obtiene un aglomerado mezclando materia termoplástica con un elastómero termoplástico y un peróxido de 8,8'-dicumilo a 110-125 °C antes de transformarlo en artículos, que se usan también para proteger cables.

[0007] El artículo de B. Gustafsson titulado “Stabilization of peroxide crosslinked polyethylene”, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, vol. 261-262, n.º 1, 1 de diciembre de 1998 (1998-12-01), páginas 93-99, estudia el efecto de los antioxidantes en el tiempo de prevulcanización de la composición extruida que contiene polietileno y peróxido orgánico para hacer capas de aislamiento en los cables. El estudio muestra que los fenoles menos impedidos contribuyen a la mejora del comportamiento de prevulcanización.

[0008] Según el solicitante, los procedimientos anteriores son sustancialmente ineficaces y difíciles de realizar a escala industrial, ya que requieren un control térmico muy preciso de la masa polimérica durante el procesamiento de desechos, un control que es difícil de lograr particularmente cuando se van a tratar grandes masas poliméricas.

Resumen de la invención

[0009] El Solicitante se ha enfrentado al problema de recuperar los desechos de una composición polimérica que incluye un agente de reticulación peroxídico sin reaccionar mediante un procedimiento que puede realizarse incluso en grandes cantidades de desechos sin requerir un procedimiento complejo multietapa y evitando cualquier reticulación parcial del material, para permitir un reciclaje del material polimérico recuperado para fabricar otros artículos, preferentemente otros elementos de cable eléctrico diferentes de la cubierta aislante.

[0010] El Solicitante ahora ha encontrado que el problema anterior se puede resolver añadiendo, a los

desechos de la composición polimérica, un agente antioxidante adecuado para ciertas composiciones elastoméricas. En particular, ha encontrado sorprendentemente que una clase de agentes antioxidantes, generalmente definidos como agentes antioxidantes adecuados para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre, es eficaz para inactivar el agente de reticulación de peróxido, a fin de evitar cualquier reticulación sustancial de la composición durante el procesamiento del mismo. La adición de dicho al menos un agente antioxidante se realiza mezclando los desechos poliméricos a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del agente de reticulación peroxídico, para evitar cualquier activación prematura del agente de reticulación. Esto hace que el procedimiento según la presente invención sea particularmente adecuado para composiciones basadas en poliolefinas elastoméricas, más preferentemente para copolímeros de etileno elastoméricos tales como copolímeros de etileno-propileno (EPR) y terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), que pueden procesarse a temperaturas relativamente bajas, mucho más bajas que las temperaturas de descomposición de los agentes de reticulación de peróxido más comunes.

[0011] Además, el Solicitante ha encontrado que la composición polimérica recuperada de este modo puede usarse ventajosamente en componentes de cable eléctrico tales como material de relleno para núcleos de cables eléctricos o similares, donde las propiedades mecánicas y eléctricas de dicha composición polimérica recuperada son adecuadas. El cable resultante es menos costoso que un cable equivalente que comprende un material de relleno común porque contiene material de desecho, pero también porque el Solicitante encontró que la composición recuperada por el presente procedimiento se puede añadir con una cantidad reducida de auxiliares de procesamiento a usar como material de relleno.

[0012] Por lo tanto, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para recuperar desechos de una composición polimérica que incluye al menos un polímero curable con peróxido y al menos un agente de reticulación peroxídico, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

[0013] Para el objeto de la presente descripción y de las reivindicaciones a seguir, excepto donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cifras, cantidades, porcentajes y así sucesivamente, deben entenderse como modificadas, en todos los casos, por el término “aproximadamente”. También, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximos y mínimos descritos e incluyen cualquier intervalo intermedio entre ellos, lo que puede enumerarse específicamente o no en esta invención.

[0014] Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término “phr” significa las partes en peso de un componente dado (o mezcla de componentes) de la composición polimérica por 100 partes en peso del polímero o polímeros contenidos en la misma.

[0015] Preferentemente, el polímero curable con peróxido es una poliolefina elastomérica.

[0016] En cuanto al agente antioxidante adecuado para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre, se selecciona de: fenilaminas secundarias y fenoles impedidos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular inferior a 1000, preferentemente inferior a 800. Las fenilaminas secundarias son, por ejemplo, fenilendiaminas secundarias, difenilaminas o derivados de las mismas.

[0017] La fenilendiamina secundaria adecuada como antioxidantes según la presente invención se puede seleccionar, por ejemplo, de: N-fenil-N'-iso-propil-p-fenilendiamina (IPPD), N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD), N,N'-bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina (DOPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N,N'-di- β-naftil-p-fenilendiamina (DNPD), N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'- di-sec-butil-p-fenilendiamina (44PD), N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-1-metilheptil-p-fenilendiamina, y mezclas de las mismas.

[0018] Se prefieren particularmente N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD) y N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD).

[0019] Pueden seleccionarse derivados de difenilamina adecuados como antioxidantes según la presente invención, por ejemplo, de: difenilamina octilada (ODPA), difenilamina estirenada (SDPA), y mezclas de las mismas.

[0020] Los fenoles impedidos adecuados como antioxidantes según la presente invención se pueden seleccionar, por ejemplo, de: 2,6-di-t-butil-hidroxitolueno (BHT), 2,6-di-t-butil-4- nonilfenol, 2,6-di-t-butil-4-etilfenol, 4-nonilfenol, éster metílico 3-(2,3-di-t-butil-4-hidroxifenil) propiónico, octadecil éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxicinámico, poli(diciclopentadieno-co-p-cresol), y mezclas de los mismos.

[0021] Se prefieren particularmente poli(diciclopentadieno-co-p-cresol) y 2,6-di-t-butil-hidroxitolueno (BHT).

[0022] Preferentemente, el agente antioxidante se mezcla con los desechos a recuperar en una cantidad de 0,2 a 10 phr, más preferentemente de 0,5 a 5 phr.

[0023] La cantidad molar de agente antioxidante añadido debe ser sustancialmente igual o en un pequeño exceso con respecto a la cantidad molar de agente de reticulación peroxídico presente en la composición polimérica. En caso de que queden cantidades sin reaccionar de agente antioxidante en la composición polimérica recuperada, estas no son perjudiciales para el uso de dicha composición, sino todo lo contrario, podrían mejorar sus características antioxidantes.

[0024] Preferentemente, el polímero curable con peróxido de la presente invención puede seleccionarse de:

(i) polímeros elastoméricos de dieno, que generalmente tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) por debajo de 20 °C, preferentemente de 0 °C a -90 °C;
(ii) polietilenos clorados o clorosulfonados;
(iii) copolímeros elastoméricos de al menos una mono-olefina con al menos un comonómero olefínico o un derivado del mismo;
(iv) cauchos de poliéster;
(v) cauchos de poliuretano.

[0025] En cuanto a los polímeros elastoméricos de dieno (i), pueden ser de origen natural o pueden obtenerse mediante polimerización en solución, polimerización en emulsión o polimerización en fase gaseosa de al menos una diolefina conjugada, opcionalmente en mezcla con al menos un comonómero seleccionado de monovinilarenos y/o comonómeros polares en una cantidad de no más del 60 % en peso.

[0026] La diolefina conjugada generalmente contiene de 4 a 12, preferentemente de 4 a 8, átomos de carbono, y opcionalmente puede contener al menos un átomo de halógeno, preferentemente cloro o bromo. Se puede seleccionar preferentemente del grupo que comprende: 1,3-butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, o mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno e isopreno.

[0027] Los monovinilarenos que pueden usarse opcionalmente como comonómeros generalmente contienen de 8 a 20, preferentemente de 8 a 12, átomos de carbono, y pueden seleccionarse preferentemente de: estireno, 1-vinilnaftaleno, α-metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-p-tolilestireno, o mezclas de los mismos. El estireno es particularmente preferido.

[0028] Los comonómeros polares pueden seleccionarse preferentemente de: vinilpiridina, vinilquinolina, ácido acrílico y ésteres de ácido alquilacrílico, nitrilos o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilonitrilo, o mezclas de los mismos.

[0029] Preferentemente, el polímero elastomérico de dieno (i) puede seleccionarse de: cis-1,4-poliisopreno (natural o sintético, preferentemente caucho natural), 3,4-poliisopreno, polibutadieno, policloropreno, copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrilo (NBR), copolímeros de estireno/1,3-butadieno (SBR), copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrilo, o mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrilo (NBR), disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial Krynac™ en Lanxess Deutschland GmbH.

[0030] En lo que respecta a los polietilenos clorados o clorosulfonados (ii), pueden obtenerse por cloración o clorosulfonación de polietileno.

[0031] La cloración de polietileno se realiza generalmente por reacción radical de polietileno con cloro activado por radiación UV o por peróxidos. El contenido de cloro en el polímero final es generalmente del 25 % al 45 % en peso. Los grados comerciales están disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial Tyrin™ de The Dow Chemical Co.

[0032] La clorosulfonación de polietileno se realiza generalmente disolviendo polietileno en un disolvente clorado y saturando dicha solución con cloro y dióxido de azufre bajo radiación UV. El contenido de cloro en el polímero final es generalmente del 20 % al 45 % en peso, mientras que el contenido de azufre es generalmente del 0,8 al 2 % en peso. Las calidades comerciales están disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial Hypalon™ de Du Pont Performance Elastomers LLC.

[0033] Con respecto a los copolímeros elastoméricos (iii), se pueden obtener por copolimerización de al menos una monoolefina con al menos un comonómero olefínico o un derivado del mismo. Las monoolefinas pueden seleccionarse entre: etileno y α-olefinas que generalmente contienen de 3 a 12 átomos de carbono, tales como: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, o mezclas de los mismos. Se prefieren los siguientes: copolímeros de etileno con una α-olefina, y opcionalmente con un dieno; homopolímeros o copolímeros de isobuteno de los mismos con pequeñas cantidades de un dieno, que están opcionalmente al menos parcialmente halogenados. El dieno opcionalmente presente generalmente contiene de 4 a 20 átomos de carbono y se selecciona preferentemente de: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno,

vinilnorborneno, o mezclas de los mismos. Particularmente se prefieren: copolímeros de etileno/propileno (EPR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), poliisobuteno, cauchos de butilo, cauchos de halobutilo, en particular caucho de clorobutilo o bromobutilo; o mezclas de los mismos. Preferentemente, los cauchos EPR/EPDM tienen la siguiente composición de monómero: el 55-80 % en peso, preferentemente el 65-75 % en peso, de etileno; el 20-45 % en peso, preferentemente el 25-35 % en peso, de propileno; el 0-10 % en peso, preferentemente el 0-5 % en peso, de un dieno (preferentemente 5-etilen-2-norborneno).

[0034] Como alternativa, el polímero curable con peróxido es una poliolefina termoplástica, tal como:

(a) homopolímeros o copolímeros de etileno con al menos una α-olefina, que contiene generalmente de 3 a 12 átomos de carbono, tales como: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, o mezclas de los mismos, particularmente polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE);
(b) copolímeros de etileno con al menos un éster etilénicamente insaturado tal como: copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno/acrilato de metilo (EMA), copolímero de etileno/acrilato de etilo (EEA), copolímero de etileno/acrilato de butilo (EBA); y mezclas de los mismos.

[0035] En cuanto al agente de reticulación peroxídico, es preferentemente un peróxido orgánico. Preferentemente, el agente de reticulación peroxídico tiene una temperatura de descomposición igual o superior a 90 °C, más preferentemente de 105 °C a 145 °C.

[0036] Por ejemplo, el agente de reticulación peroxídico puede seleccionarse de: peróxido de dicumilo, cumil peróxido de t-butilo, bis(t-butilperoxiisopropil) benceno, bis(t-butilperoxi)2,5 dimetil hexano, bis(t-butilperoxi)2,5 dimetil hexino, 2,4-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, peróxido de di-t-butilo, y mezclas de los mismos.

[0037] Preferentemente, el agente de reticulación peroxídico está presente en la composición polimérica a recuperar en una cantidad de 0,1 phr a 10 phr, más preferentemente de 0,5 a 5 phr.

[0038] La composición polimérica a recuperar puede contener posiblemente otros componentes, tales como: rellenos (por ejemplo, negro de carbón, caolín, carbonato de calcio), antioxidantes, agentes antienvejecimiento, plastificantes, lubricantes, retardantes de llama, estabilizadores de tensión, retardantes de arborescencia higroscópica, etc.

[0039] La mezcla de los desechos a recuperar con el agente antioxidante según la presente invención se realiza a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del agente de reticulación peroxídico, para evitar cualquier reticulación prematura del material polimérico durante el procesamiento de los mismos. Usualmente, la temperatura de mezcla es inferior a 150 °C, preferentemente de 100 °C a 120 °C.

[0040] La mezcla puede realizarse según técnicas conocidas usando un aparato de mezcla usado comúnmente para dichos materiales poliméricos, por ejemplo: mezcladores abiertos; mezcladores internos que tienen rotores tangenciales (Banbury) o rotores de enclavamiento (Intermix); mezcladores continuos Ko-Kneader (Buss); extrusoras de doble husillo cogiratorias o contrarrotativas.

[0041] Para aumentar la capacidad de procesamiento de los desechos a recuperar, particularmente cuando se van a añadir rellenos para obtener propiedades adecuadas para la aplicación a la que se destina el material polimérico recuperado, se añade preferentemente al menos un auxiliar de procesamiento a los desechos poliméricos, seleccionado por ejemplo de: aceites nafténicos, aceites parafínicos, ceras parafínicas, ácido esteárico y sales o ésteres de los mismos. A este respecto, debe tenerse en cuenta que el agente antioxidante añadido a los desechos poliméricos puede ejercer una cierta acción lubricante, por lo tanto, la cantidad de auxiliar de procesamiento a añadir puede ser significativamente menor de lo esperado. Además, los desechos poliméricos ya pueden contener una cierta cantidad de al menos un auxiliar de procesamiento, por lo tanto, en algunas circunstancias, no se requiere auxiliar de procesamiento adicional. Cuando sea necesario, el auxiliar de procesamiento se añade en una cantidad de 5 a 35 phr, más preferentemente de 8 a 25 phr.

[0042] Como ya se ha indicado anteriormente, la composición polimérica recuperada de este modo se usa ventajosamente como material de relleno para núcleos de cables eléctricos extruyéndola dentro del espacio que rodea los conductores aislados, ya que está dotada de una viscosidad adecuada y no se reticula durante la extrusión. Para ese fin, la composición polimérica usualmente se complementa con al menos un relleno, tal como carbonato de calcio, caolín o similares.

[0043] Según otro aspecto, la presente invención se refiere a un cable que comprende al menos un núcleo de cable y un componente seleccionado de un material de relleno, un lecho o una varilla ficticia, en el que el componente está hecho de una composición polimérica recuperada que contiene un producto de reacción entre un agente de reticulación peroxídico y un agente antioxidante adecuado para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre, en el que el al menos un agente antioxidante se selecciona de: fenilaminas secundarias, y fenoles impedidos de bajo

peso molecular que tienen un peso molecular inferior a 1000.

[0044] El cable puede ser un cable eléctrico, óptico u optoeléctrico.

[0045] En particular, el cable de la invención comprende una capa protectora que rodea al menos un núcleo de cable eléctrico y un material de relleno hecho de una composición polimérica recuperada que contiene un producto de reacción entre un agente de reticulación peroxídico y un agente antioxidante adecuado para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre.

[0046] Particularmente, la composición polimérica obtenida del procedimiento según la presente invención puede usarse como material de relleno para un cable eléctrico tripolar como se ilustra en la figura 1 adjunta a la presente (sección transversal).

[0047] Con referencia a la figura 1, el cable eléctrico tripolar (100), particularmente para aplicaciones de media tensión (MV) o alta tensión (HV), incluye tres núcleos de cable (1), enrollados juntos y rodeados por dos capas protectoras (2) y (4). En particular, la primera capa protectora (2) puede estar hecha de una cinta metálica (tal como una cinta de acero) o por un material polimérico expandido, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 98/52197. Una segunda capa protectora (4) se aplica alrededor de y en contacto con la primera capa protectora (2). La segunda capa protectora (4) es la capa externa y es típicamente una cubierta polimérica.

[0048] Cada núcleo de cable (1) incluye un conductor de metal (10), una capa de blindaje eléctrico (11) y un blindaje de metal (12). La capa de blindaje eléctrico (11) está constituida por una capa semiconductora interna, una capa aislante eléctrica y una capa semiconductora externa (en aras de la simplicidad no se muestra específicamente en la figura 1). El espacio que rodea los tres núcleos de cable (1) y delimitado por la primera capa protectora (2) se llena con un material de relleno polimérico (3), que se aplica por extrusión alrededor de los tres núcleos de cable enrollados (1).

[0049] La composición polimérica obtenida del procedimiento según la presente invención puede usarse ventajosamente como material de relleno polimérico (3), ya que tiene una viscosidad adecuada para extruir y llenar completamente los huecos entre los núcleos de cable enrollados, y no muestra ninguna reticulación durante la extrusión.

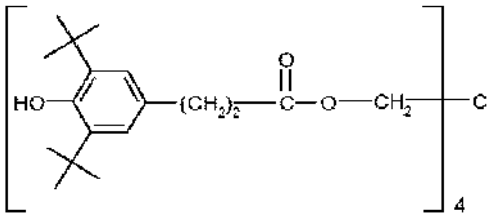
[0050] Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención.

<u>EJEMPLOS 1-8.</u>

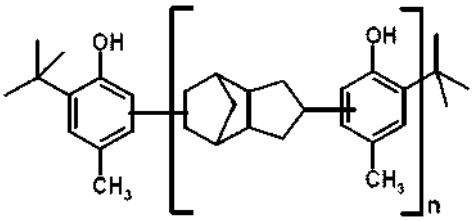
[0051] El procedimiento según la presente invención se aplicó para recuperar un desecho de una composición polimérica típicamente utilizada para aislamientos de cables eléctricos de media tensión que tienen la siguiente composición:

Caucho EPR	100 phr
Caolín	60 phr
Pb3O4	5 phr
ZnO	5 phr
Peróxido de dicumilo	2,5 phr

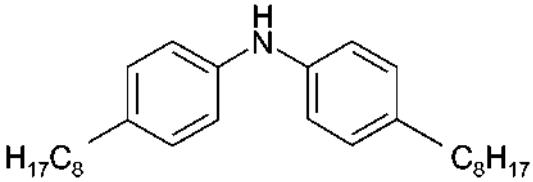
[0052] Se usaron diferentes agentes antioxidantes comerciales:
Irganox™ 1010 (Ciba): tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol) (N.º de Registro de CAS 98584-37-3), típicamente utilizado como antioxidante para composiciones eléctricamente aislantes, no para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre (PM = 1178):



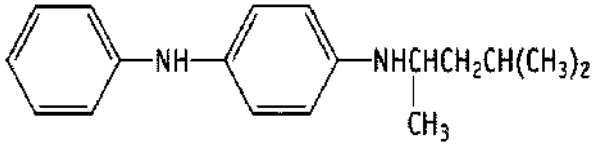
Lowinox™ CPL (Chemtura): poli(diciclopentadieno-co-p-cresol) (sinónimo: fenol, 4-metil-, productos de reacción con diciclopentadieno e isobuteno) (N.º de Registro de CAS 68610-51-5), típicamente usado como antioxidante para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre (PM = 600-700):



Octamine™ (Chemtura): difenilamina octilado (N.º de Registro de CAS 26603-23-6), típicamente usado como antioxidante para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre:



Vulkanox™ 4020 LG (Lanxess): N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (N.º de Registro de CAS 793-24-8), usada típicamente como antioxidante para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre:



[0053] En cada prueba, los desechos poliméricos se suministraron a un mezclador Banbury en forma granulada junto con el antioxidante en las cantidades predeterminadas. La composición se realizó con un factor de llenado del mezclador del 85 %, una velocidad del rotor de 50 rpm, una temperatura de descarga de la composición final de aproximadamente 120 °C.

[0054] Las cantidades añadidas de antioxidantes en las diferentes pruebas se informan en la tabla 1 (como partes en peso).

TABLA 1

Ejemplo	1 *	2 *	3	4	5	6	7	8
Mezcla de desechos	100	100	100	100	100	100	100	100
Irganox™ 1010	5,0	10,0	--	-	--	--	--	--
Lowinox™ CPL	--	--	5,0	10,0	--	--	--	--
Octamine™	--	--	--		5,0	10,0	--	--
Vulkanox™ 4020 LG	--	--	--	--	--	--	5,0	10,0
* comparativo								

[0055] Las composiciones poliméricas resultantes se sometieron a análisis reométrico utilizando un reómetro de troqueles móviles (MDR) de Monsanto, realizándose las pruebas a 180 °C durante 15 minutos, con una frecuencia de oscilación de 50 Hz y una amplitud de oscilación de ±3°.

[0056] El tiempo de prevulcanización a 155 °C se determinó por medio de un viscosímetro de prevulcanización a 2' + 22', según una técnica estándar.

[0057] Como referencia, las características de MDR y prevulcanización se determinaron también en el material de desecho como tal, es decir, sin añadir ningún antioxidante (Ref. en la tabla 2). Los resultados se informan en la tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	Ref.	1*	2*	3	4	5	6	7	8
M_L a 180 °C (dN·m)	0,43	0,31	0,16	0,28	0,23	0,27	0,18	0,22	0,16
M_H a 180 °C (dN·m)	10,22	2,11	0,67	0,86	0,35	0,88	0,32	0,30	0,19
t_{s2} a 180 °C (min)	0:54	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24
t_3 de prevulcanización a 155 °C (min)	4:58	12:36	13:02	>24	>24	13:25	>24	>24	>24
t_{10} de prevulcanización a 155 °C (min)	6:57	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24

* comparativo
M_L = par mínimo;
M_H = par máximo;
t_{s2} = periodo de tiempo para aumentar el valor de par de 2 dN · m del valor mínimo M_L;
t_3 de prevulcanización = tiempo necesario para aumentar el valor de par de 3 dN · m del valor mínimo M_L;
t_{10} de prevulcanización = tiempo necesario para aumentar el valor de par de 10 dN·m del valor mínimo M_L.

[0058] A partir de los datos informados en la tabla 2, es evidente que, al añadir el antioxidante según la presente invención al desecho polimérico, el peróxido orgánico presente en este último se inactiva casi por completo, como lo demuestran los valores muy bajos de M_H y los valores aumentados del tiempo de prevulcanización, con respecto al material de desecho como tal.

[0059] Las composiciones 1* y 2* que contienen un antioxidante para composiciones eléctricamente aislantes, no para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre, mostraron valores de prevulcanización (t_3) inadecuados para un uso adicional, y esto se debe a que dicho antioxidante no es capaz de inactivar el peróxido sin reaccionar incluido en estas composiciones.

EJEMPLOS 9-12.

[0060] El procedimiento según la presente invención se aplicó sobre el mismo material de desecho de los Ejemplos 1-8 anteriores, al mezclar en el mismo Vulkanox™ 4020 LG (Lanxess) en las cantidades indicadas en la tabla 3 (partes en peso), usando el mismo procedimiento de mezcla descrito para los Ejemplos 1-8. Las composiciones también se añadieron con cantidades relevantes de carbonato de calcio como relleno. Por lo tanto, para mejorar la capacidad de procesamiento, era necesario complementar los plastificantes y/o auxiliares tecnológicos, particularmente un aceite parafínico, una cera parafínica y ácido esteárico.

[0061] Las composiciones se informan en la tabla 3. Las composiciones poliméricas resultantes se sometieron a análisis reométrico (MDR) según el mismo procedimiento del Ejemplo 1-8. Además, la viscosidad de Mooney ML(1+4) se midió a 100 °C según la norma ISO 289/1.

[0062] Los resultados se informan en la tabla 4.

TABLA 3

Ejemplo	9	10	11	12
Mezcla de desechos	100	100	100	100
Vulkanox™ 4020 LG	3,0	6,0	3,0	6,0
Omyacarb™ 10 AV	225	225	225	225
Celtis™ 933	15	15	7,5	7,5
Riowax™ 721	10	10	10	10
Ácido esteárico	1,5	1,5	--	--

Omyacarb™ 10 AV (Omya) = carbonato de calcio;
Celtis™ 933 (ENI) = aceite parafínico;
Riowax™ 721 (Lehmann & Voss & Co.): cera.

TABLA 4

Ejemplo	9	10	11	12
M_L a 180 °C (dN·m)	0,16	0,11	0,46	0,32
M_H a 180 °C (dN·m)	0,23	0,15	0,49	0,34
t_{s2} a 180 °C (min)	>24	>24	>24	>24
Viscosidad de Mooney ML(1+4)	25	22,2	57,3	48,9
t_3 de prevulcanización a 155 °C (min)	>24	>24	>24	>24
t_{10} de prevulcanización a 155 °C (min)	>24	>24	>24	>24

[0063] A partir de los Ejemplos 9-12, es evidente que la adición del agente antioxidante según la presente invención permitió reducir notablemente la cantidad de aceite parafínico y eliminar el ácido esteárico en la composición, que se añadieron junto con la cera parafínica para mejorar la procesabilidad que se redujo inevitablemente por la gran cantidad de relleno de carbonato de calcio incorporado en la composición. Se observó un aumento de la viscosidad de Mooney debido a la reducción de los auxiliares de procesamiento: sin embargo, se mantuvo dentro de valores aceptables para el procesamiento posterior de la composición polimérica.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para recuperar desechos de una composición polimérica que incluye al menos un polímero curable con peróxido y al menos un agente de reticulación peroxídico, que comprende mezclar los desechos con al menos un agente antioxidante adecuado para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre, a una temperatura menor que la temperatura de descomposición del al menos un agente de reticulación peroxídico;
en el que el al menos un agente antioxidante se selecciona de:

fenilaminas secundarias, y
fenoles impedidos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular inferior a 1000;
en el que el procedimiento incluye el uso de la composición polimérica recuperada como material de relleno para núcleos de cables eléctricos.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un agente antioxidante se selecciona de: 2,6-di-t-butil-hidroxitolueno (BHT), 2,6-di-t-butil-4-nonilfenol, 2,6-di-t-butil-4-etil fenol, 4-nonilfenol, éster metil 3-(2,3-di-t-butil-4-hidroxifenil) propiónico, octadecil éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxicinámico, poli(diciclopentadieno-co-p-cresol), y mezclas de los mismos.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que las fenilaminas secundarias se seleccionan de: fenilendiaminas secundarias, difenilaminas, derivados de las mismas, y mezclas de las mismas.

4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que las fenilendiaminas secundarias se seleccionan de: N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina (IPPD), N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-bis-(1,4dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD), N,N'-bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina (DOPD), N,N'- difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N,N'-di-β-naftil-p-fenilendiamina (DNPD), N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina (44PD), N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-1-metilheptil-p-fenilendiamina, y mezclas de las mismas.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente antioxidante se mezcla con los desechos a recuperar en una cantidad de 0,2 a 10 phr, preferentemente de 0,5 a 5 phr.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero curable con peróxido es una poliolefina elastomérica.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un polímero curable con peróxido es una poliolefina termoplástica.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un agente de reticulación peroxídico tiene una temperatura de descomposición igual o superior a 90 °C, preferentemente de 105 °C a 145 °C.

9. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el al menos un agente de reticulación peroxídico se selecciona de: peróxido de dicumilo, cumil peróxido de t-butilo, bis(t-butilperoxiisopropil) benceno, bis(t-butilperoxi)2,5 dimetil hexano, bis(t- butilperoxi)2,5 dimetil hexino, 2,4-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, peróxido de di-t-butilo, y mezclas de los mismos.

10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de los desechos con al menos un agente antioxidante se realiza a una temperatura inferior a 150 °C, preferentemente de 100 °C a 120 °C.

11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un auxiliar de procesamiento se añade a los desechos poliméricos.

12. Cable que comprende al menos un núcleo de cable y un componente seleccionado de un material de relleno, un lecho y una varilla ficticia, en el que el componente está hecho de una composición polimérica recuperada que contiene un producto de reacción entre un agente de reticulación peroxídico y un agente antioxidante adecuado para composiciones elastoméricas vulcanizadas con azufre; en el que el al menos un agente antioxidante se selecciona de:

fenilaminas secundarias, y
fenoles impedidos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular inferior a 1000.

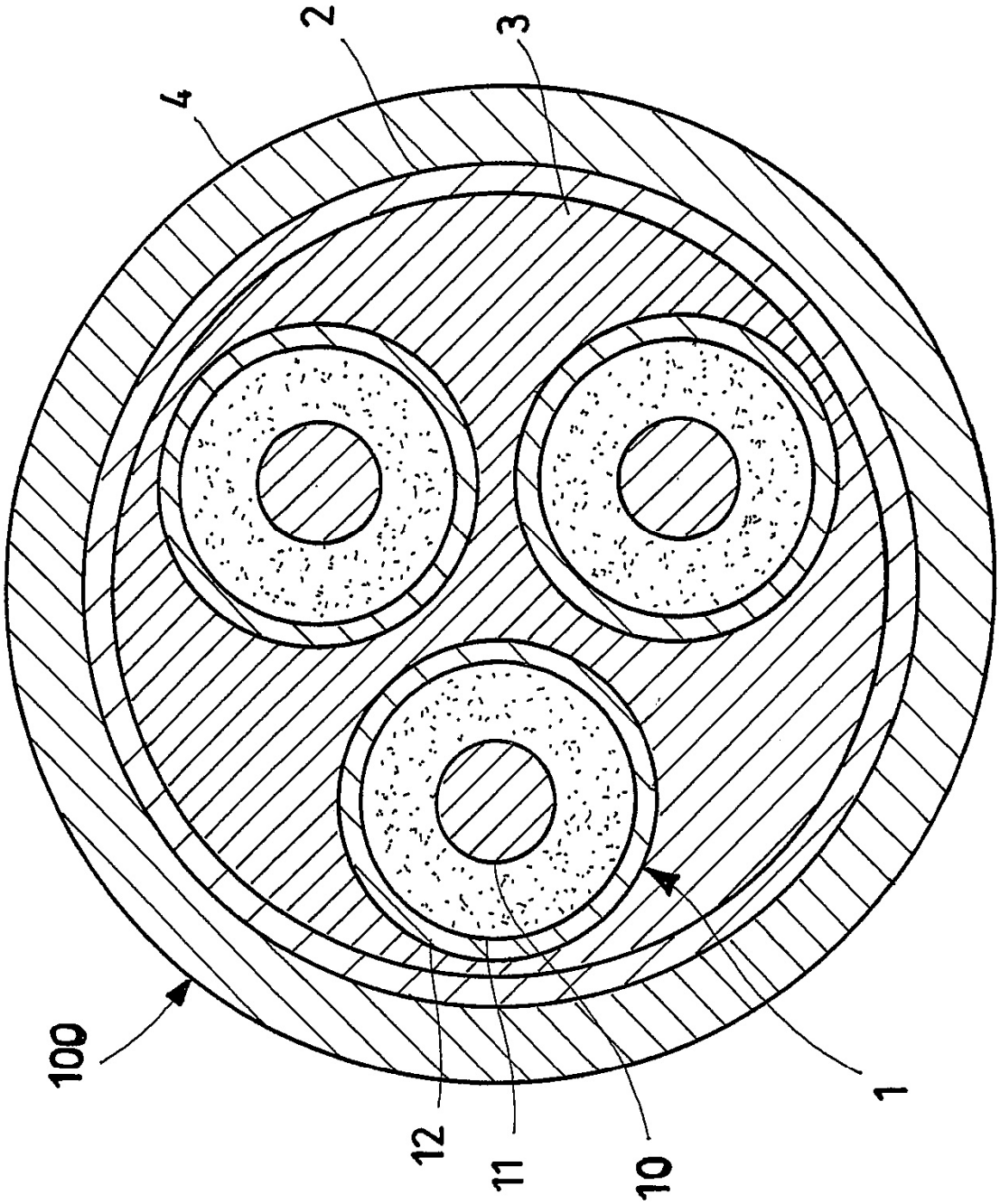


Fig.1