



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 666**

51 Int. Cl.:

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/30 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05813823 .1**

96 Fecha de presentación : **26.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1817370**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.08.2007**

54

Título: **Composición con la propiedad de resistencia térmica mejorada.**

30

Prioridad: **30.11.2004 US 2777**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.04.2011

73

Titular/es: **UNION CARBIDE CHEMICALS &
PLASTICS TECHNOLOGY L.L.C.**
39 Old Ridgebury Road
Danbury, Connecticut 06817-0001, US

72

Inventor/es: **Lin, Thomas, S. y**
Cogen, Jeffrey, M.

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 357 666 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).

DESCRIPCION

La invención se refiere a composiciones para proteger o aislar objetos metálicos y más particularmente, a composiciones para usar en alambres y cables aislados.

5 Los cables y alambres se usan ampliamente en la fabricación de coches, camiones y otros vehículos. Tales cables y alambres están expuestos a elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo y por tanto, requieren aislamientos que tengan buen comportamiento de envejecimiento térmico.

10 Estabilizar el aislamiento de cables para la estabilidad térmica a largo plazo constituye un reto muy importante cuando el aislamiento está en contacto con un alambre de cobre. El calor generado bajo el capó y alrededor del compartimento del motor puede producir una degradación acelerada de uno o más de los polímeros usados en el aislamiento sobre el alambre de cobre. En la industria de los cables para automoción, hay una tendencia creciente a requerir que el aislamiento del cable para automoción pase un envejecimiento térmico a largo plazo a una temperatura límite. Por ejemplo, ISO-6722:200 2 (E) o LV-112:17.10.2001 requieren cada una 3000 horas de envejecimiento térmico a 125 °C y 240 horas de envejecimiento térmico a aproximadamente 150 °C para un cable para automoción de clase C. Además, el cobre no solamente genera calor, cataliza la degradación de polímeros usados en aislamiento. Otros metales, tales como aluminio, también catalizan la degradación de polímeros, pero típicamente con una velocidad mucho más baja de con la que lo hace el cobre.

15 El documento US-A-2002/0193472 describe una composición polimérica que comprende ditiocarbamatos y un desactivador de metales.

20 Los aislamientos previos para cables para automoción han comprendido diversos antioxidantes. Por ejemplo, se ha usado un paquete antioxidante que consiste en uno o más fenoles impedidos y un pentaeritritol betaalquiltiopropionato (Seenox® 412S) para proporcionar buena estabilidad a la resistencia térmica y ausencia de pérdida de color de conductores de cobre. Además, se ha usado una combinación de dos antioxidantes, un fenol impedido y una sal de zinc-mercapto toluimidazol para aislamiento de cables y alambres. Aunque estos aislamientos previos existen, aún hay un deseo general en la industria de un mejor comportamiento de la resistencia térmica del aislamiento de cables y alambres.

25 A la vista de lo anterior, sería deseable una composición con mejor envejecimiento térmico a largo plazo, comportamiento de resistencia y térmica y retención del color. También sería deseable un aislamiento para un alambre o un cable, teniendo el aislamiento las características anteriores, así como métodos para fabricar los aislamientos.

30 La invención, que se define por las reivindicaciones mostradas al final de esta descripción, está destinada a resolver al menos algunos de los problemas mencionados anteriormente. Se proporciona una composición que comprende un polímero, un antioxidante primario, un antioxidante secundario y un desactivador de metales seleccionado entre al menos uno de 2,2'-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] y oxalil bis(bencilidenedrazida). En una realización, el antioxidante primario es un fenol impedido. En otra realización, el antioxidante secundario es un agente tiosinérgico. También se puede incluir en la composición un estabilizador de luz de amina impedida. El desactivador de metales, antioxidante primario, antioxidante secundario y el estabilizador de luz de amina impedida opcional estabiliza al polímero tal que la composición tiene resistencia térmica a largo plazo y retención de color.

35 También se proporciona aislamiento para un alambre o un cable. El aislamiento comprende una composición que incluye un polímero, un antioxidante primario, un antioxidante secundario y un desactivador de metales seleccionado entre al menos uno de 2,2'-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] y oxalil bis(bencilidenedrazida). En una realización, el antioxidante primario es un fenol impedido. En otra realización, el antioxidante secundario es un agente tiosinérgico. Se puede añadir a la composición un estabilizador de luz opcional.

40 También se proporciona un método para obtener un aislamiento. Un polímero, un antioxidante primario, un antioxidante secundario y un desactivador de metales seleccionado entre al menos uno

45 Antes de explicar las realizaciones de la invención en detalle, hay que entender que la siguiente descripción detallada describe realizaciones específicas en las que se puede practicar la invención. Estas realizaciones se describen en detalle suficiente para permitir a los expertos en la técnica, poner en práctica la invención. Es de entender que se pueden usar otras realizaciones y que se pueden hacer cambios estructurales, lógicos y otros, sin alejarse del espíritu y del alcance de la presente invención.

50 Un aspecto de la presente invención es una composición que comprende un polímero, un antioxidante primario, un antioxidante secundario que comprende un agente tiosinérgico y un desactivador de metales seleccionado entre al menos uno de 2,2'-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] y oxalil bis(bencilidenedrazida). En una realización preferida de la invención, el antioxidante primario comprende un fenol impedido.

Los inventores han descubierto que dos desactivadores de metales sorprendentemente funcionan mejor que 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)hidrazina (CAS 32687-78-8), disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York, como Iganox® 1024, un estándar común, en la estabilización de polímeros para el envejecimiento térmico a largo plazo y conservación del color de la composición. El primer desactivador de metales es 2,2'-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] (CAS 70331-94-1), disponible comercialmente en Crompton Corporation-Uniroyal Chemical, Middlebury, Connecticut como Naugard® XL-1 y se denominará en esta memoria XL-1. El segundo desactivador de metales es oxalil bis(bencilidenedhidrazida) (CAS 6629-10-3), disponible comercialmente en Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee como OABH. Los inventores también han encontrado que añadiendo un estabilizador de luz a la composición, puede mejorar significativamente la estabilidad de la resistencia térmica.

Estos beneficios son particularmente importantes cuando la composición se pone en contacto con alambre de cobre, otras fuentes térmicas u otros materiales que catalizan la degradación de polímeros. Los aislamientos para alambres y cables, tales como cables para automoción, y otros productos producidos con la composición tienen mejor comportamiento de envejecimiento térmico a largo plazo. Por ejemplo, las composiciones obtenidas de acuerdo con la invención satisfacen el estándar de 3000 horas a 125 °C según la norma ISO 6722:200 2 (E).

Las composiciones son especialmente útiles en la fabricación de aislamientos para alambres y cables para automoción. La composición también se puede usar para otras aplicaciones donde se requiera buena resistencia térmica, para las composiciones que están en contacto con los materiales que generan calor, tales como cobre.

Los polímeros que se pueden usar en la invención incluyen cualquier polímero que se puede usar para aislamientos de cables o alambres. Tales polímeros tienen preferiblemente resistencia al corte y a la abrasión, son flexibles, y preferiblemente son al menos ligeramente elásticos. El polímero debe ser termoplástico para facilitar la formación del aislamiento pero, en algunas realizaciones preferidas, el polímero será reticulado posteriormente. Los polímeros típicos incluyen poliolefinas, elastómeros termoplásticos (TPE), una olefina termoplástica (TPO), un vulcanizado termoplástico (TPV), o mezclas de estos polímeros. Los polímeros se encuentran disponibles comercialmente en muchas fuentes. Ambos, polímeros reticulables y no reticulables, y sus combinaciones se pueden usar en la invención. Cuando se usan polímeros no reticulables, se usan en combinación con reticulables para proporcionar reticulación de al menos una porción de los polímeros.

La presente invención describe una composición de aislamiento que comprende un polímero de poliolefina que comprende etileno vinilo acetato.

El polímero termoplástico reticulable es preferiblemente una poliolefina. Las poliolefinas adecuadas incluyen polímeros de etileno, polímeros de propileno y sus mezclas.

Polímero de etileno, según se usa en esta memoria el término, es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una pequeña proporción de una o más alfa-olefinas que tienen 3 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente 4 a 8 átomos de carbono, y, opcionalmente, un dieno, o una mezcla o combinación de tales homopolímeros y copolímeros. La mezcla puede ser una mezcla mecánica o una mezcla in situ. Ejemplos de las alfa-olefinas son propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. El polietileno también puede ser un copolímero de etileno y un éster insaturado tal como un éster vinílico (por ejemplo, acetato de vinilo o un éster de ácido acrílico o metacrílico), un copolímero de etileno y un ácido insaturado tal como ácido acrílico, o un copolímero de etileno y un vinil silano (por ejemplo, viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano).

El polietileno puede ser homogéneo o heterogéneo. Los polietilenos homogéneos tienen usualmente una polidispersidad (Mw/Mn) en el intervalo de 1,5 a 3,5 y una distribución de comonomeros esencialmente uniforme, y se caracterizan por puntos de fusión obtenidos por un calorímetro diferencial de barrido relativamente bajos y únicos. Los polietilenos heterogéneos tienen usualmente una polidispersidad (Mw/Mn) mayor que 3,5 y les falta una distribución de comonomeros uniforme. Mw se define como peso molecular medio ponderal y Mn se define como peso molecular medio numérico.

Los polietilenos pueden tener una densidad en el intervalo de 0,860 a 0,965 gramos por centímetro cúbico y tienen preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,870 a 0,955 gramos por centímetro cúbico. También pueden tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 50 gramos por 10 minutos. Si el polietileno es un homopolímero, su índice de fluidez está preferiblemente en el intervalo de 0,75 a 3 gramos por 10 minutos. El índice de fluidez se determina bajo ASTM D-1238, Condición E y se mide a 190 grados C y 2160 gramos.

Los procedimientos a alta o a baja presión pueden producir los polietilenos. Se pueden producir en procedimientos en fase gaseosa o en procedimientos en fase líquida (es decir, procedimientos en disolución o en suspensión) mediante técnicas convencionales. Los procedimientos a baja presión operan típicamente a presiones por debajo de 7MPa (1000 libras por pulgada cuadrada) (MPa) ("psi") mientras que los procedimientos a alta presión operan típicamente a presiones por encima de 105 MPa (15.000 psi).

Los sistemas catalíticos típicos para preparar estos polietilenos incluyen sistemas catalíticos basados en magnesio/titano, sistemas catalíticos basados en vanadio, sistemas catalíticos basados en cromo, sistemas catalíticos de metaloceno y otros sistemas catalíticos de metales de transición. Muchos de estos sistemas catalizadores a menudo se denominan sistemas catalizadores Ziegler-Natta o sistemas catalizadores Phillips. Los sistemas catalíticos útiles incluyen catalizadores que usan óxidos de cromo o molibdeno sobre soportes de sílice-alúmina.

Los polietilenos útiles incluyen homopolímeros de etileno de baja densidad obtenidos por procedimientos a alta presión (HP-LDPEs), polietilenos de baja densidad lineales (LLDPEs), polietilenos de densidad muy baja (VLDPEs), polietilenos de densidad ultrabaja (ULDPEs), polietilenos de densidad media (MDPEs), polietileno de alta densidad (HDPE) y copolímeros de metaloceno.

Los procedimientos a alta presión son típicamente polimerizaciones iniciadas por radicales libres y llevadas a cabo en un reactor tubular o un autoclave agitado. En el reactor tubular, la presión está dentro del intervalo de 175 a 315 MPa (25.000 a 45.000 psi) y la temperatura está en el intervalo de 200 a 350 grados C. En el autoclave agitado, la presión está dentro del intervalo de 70 a 210 MPa (10.000 a 30.000 psi) y la temperatura está en el intervalo de 175 a 250 grados C.

Los polímeros preferidos son copolímeros que comprenden etileno y ácidos o ésteres insaturados, que son bien conocidos y que se pueden preparar mediante técnicas convencionales a presión alta. Los ésteres insaturados pueden ser acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o caboxilatos de vinilo. Los grupos alquilo pueden tener 1 a 8 átomos de carbono y tienen preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos carboxilato pueden tener 2 a 8 átomos de carbono y tienen preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono. La porción del copolímero atribuido al comonomero de éster puede estar en el intervalo de 5 a 50 por ciento en peso referido al peso del copolímero. Ejemplos de acrilatos y metacrilatos son acrilato de etilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Ejemplos de carboxilatos de vinilo son acetato de vinilo, propionato de vinilo y butanoato de vinilo. Los ejemplos de los ácidos insaturados incluyen ácidos acrílicos o ácidos maleicos.

El índice de fluidez de los copolímeros de etileno/éster insaturado o copolímeros de etileno/ácido insaturado puede estar en el intervalo de 0,5 a 50 gramos por 10 minutos, y esta preferiblemente en el intervalo de 2 a 25 gramos por 10 minutos.

También se pueden usar copolímeros de etileno y vinil silanos. Ejemplos de silanos adecuados son viniltrimetoxisilano y viniltrietoxisilano. Tales polímeros se obtienen típicamente usando un proceso a presión alta. El uso de tales copolímero de etileno y vinilsilano es deseable cuando se desea una composición reticulable por humedad. Opcionalmente, se puede obtener una composición reticulable por humedad usando un polietileno injertado con un vinilsilano en presencia de un iniciador de radicales libres. Cuando se usa un polietileno que contiene silano, también puede ser deseable incluir un catalizador reticulante en la formulación (tal como dilaurato de dibutilestaño o ácido dodecilsulfónico) u otro catalizador de ácido o base de Lewis o Bronsted.

El VLDPE o ULDPE puede ser un copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas que tienen 3 a 12 átomos de carbono y preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. La densidad del VLDPE o ULDPE puede estar en el intervalo de 0,870 a 0,915 gramos por centímetro cúbico. El índice de fluidez del VLDPE O ULDPE puede estar en el intervalo de 0,1 a 20 gramos por 10 minutos, y está preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 5 gramos por 10 minutos. La parte del VLDPE o ULDPE atribuida al comonomero(s), distintos de etileno, puede estar en el intervalo de 1 a 49 por ciento en peso basado en el peso del copolímero y está preferiblemente en el intervalo de 15 a 40 por ciento en peso.

Se puede incluir un tercer comonomero, p.ej., otra alfa-olefina o un dieno tal como etiliden-norborneno, butadieno, 1,4-hexadieno, o un dicitropentadieno. Los copolímeros de etileno/propileno se denominan generalmente EPRs y los terpolímeros de etileno/propileno/dieno se denominan generalmente EPDM. El tercer comonomero puede estar presente en una cantidad de 1 a 15 por ciento en peso basado en el peso del copolímero y está presente preferiblemente en una cantidad de 1 a 10 por ciento en peso. Se prefiere que el copolímero contenga dos o tres comonomeros incluyendo etileno.

El LLDPE puede incluir VLDPE, ULDPE y MDPE, que también son lineales, pero, generalmente tiene una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,925 gramos por centímetro cúbico. Puede ser un copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas que tienen 3 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. El índice de fluidez puede estar en el intervalo de 1 a 20 gramos por 10 minutos, y está preferiblemente en el intervalo de 3 a 8 gramos por 10 minutos.

En estas composiciones se puede usar cualquier polipropileno. Los ejemplos incluyen homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno y otras olefinas, y terpolímeros de propileno, etileno y dienos (por ejemplo, norbornadieno y decadieno). Adicionalmente, los polipropilenos se pueden dispersar o mezclar con otros polímeros tales como EPR o EPDM. En el manual de polipropileno se describen ejemplos de polipropilenos: Polimerización, caracterización, propiedades, procesamiento, aplicaciones 3-14, 113-176 (E. Moore, Jr. ed., 1996).

Los polipropilenos adecuados pueden ser componentes de TPEs, TPOs y TPVs. En esta solicitud se pueden usar aquellos TPEs, TPOs y TPVs que contienen polipropileno.

Ambos, metalocenos y no metalocenos se pueden usar como polímeros en la invención. Los polímeros de metaloceno se pueden usar para equilibrar las propiedades mecánicas del aislamiento.

5 Los antioxidantes primarios actúan principalmente como antioxidantes de ruptura de cadena y reaccionan rápidamente con radicales peróxido y otros. Los ejemplos de antioxidantes primarios incluyen compuestos con grupos OH o NO reactivos. La inhibición ocurre mediante una transferencia de un hidrógeno desde el grupo OH/NH reactivo a un radical libre reactivo. El radical resultante formado a partir del antioxidante es relativamente estable y no extrae un hidrógeno de una cadena polimérica. Los antioxidantes primarios incluyen fenoles impedidos y aminas impedidas.

10 Los fenoles impedidos son antioxidantes primarios que actúan como dadores de hidrógeno. Los fenoles impedidos reaccionan con radicales peróxido para formar hidroperóxidos para evitar la extracción de hidrógeno de la cadena principal polimérica. Los fenoles impedidos adecuados para usar en la invención incluyen Irganox® 1010 ((pentaeritritol-tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]) (CAS 6683-19-8); Irganox® 1076 (octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato (CAS 2082-79-3)); Irganox® 1330 (1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) beneno (CAS 1709-70-2)); Irganox® 3114 ((tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) isocianurato) (CAS 27676-62-6)),

15 Los antioxidantes secundarios reaccionan con hidroperóxidos para dar productos reactivos no radicales y productos estables térmicamente. Los antioxidantes secundarios se denominan frecuentemente descompuestos de hidroperóxido. Cuando se usan conjuntamente antioxidantes primarios y secundarios, dan efectos de estabilización sinérgicos. Los antioxidantes secundarios incluyen agentes tiosinérgicos.

20 Los agentes tiosinérgicos son antioxidantes secundarios basados en azufre que se descomponen en hidroperóxidos. Los agentes tiosinérgicos disponibles comercialmente más comunes están basados en ácido láurico o esteárico. Los agentes tiosinérgicos que se pueden usar en la invención incluyen: (1) Seenox® 412S (Pentaeritritol tetrakis (B-laurilpropionato) (CAS 29598-76-3)), (2) diestearil-3,3-tiodipropionato CAS 693-36-7) tal como Naugard® DSTDP (disponible comercialmente en Crompton Corporation-Uniroyal Chemical, Middlebury, Connecticut), Lowinox® DSTDP (disponible comercialmente en Great Lakes Chemical Corporation, Indianapolis, Indiana), Cyanox SDTP (disponible comercialmente en Cytec Industries Inc., Stamford, Connecticut), e Irganox® PS 802 (disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals Inc., Terrytown, New York), (3) Dilauril-3,3'-tiodipropionato (CAS 123-28-4) tal como Naugard®DLTDP, Lowinox® DLTDP, Cyanox LDTP, e Irganox® PS800. Los desactivadores de metales suprimen la acción catalítica de superficies metálicas y trazas de materiales metálicos. Los desactivadores de metales convierten las trazas de metal y superficies metálicas en una forma inactiva. Esto es beneficioso ya que los iones metálicos pueden contribuir a acelerar la degradación de, p. ej., los polímeros que entran en contacto con metales, tales como alambre de cobre.

25 Otros ejemplos de antioxidantes primarios y secundarios, así como desactivadores de metales, son bien conocidos por los expertos en la técnica, y algunos se pueden encontrar en el manual de aditivos plásticos: Stabilizers, Processing AIDS, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics" de H. Muller, P.P. Klemchuk, R. Gachter, Peter P. Klemchuk, H. Andreas, Hanser Gardner Publications, 1993 (ISBN: 1569901538).

30 Los inventores han descubierto que dos desactivadores de metales sorprendentemente funcionan mejor que 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinao)hidrazina (CAS 32687-78-8), disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York, como Irganox® 1024, un estándar común, en la estabilización de polímeros para el envejecimiento térmico a largo plazo y conservación del color de la composición. El primer desactivador de metales es 2,2'-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] (CAS 70331-94-1), disponible comercialmente en Crompton Corporation-Uniroyal Chemical, Middlebury, Connecticut como Naugard® XL-1 y se denominará en esta memoria XL-1. El segundo desactivador de metales es oxalil bis(bencilidenedhidrazida) (CAS 6629-10-3), disponible comercialmente en Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee como OABH. OABH es un desactivador de cobre que proporciona estabilidad excelente para polímeros tales como polipropileno y polietileno. OABH funciona quelando/desactivando diversas sales de cobre que de otra forma causarían la oxidación de polímeros.

35 Los inventores también han encontrado que añadiendo un estabilizador de luz de amina impedida (HALS, del inglés Hindered Amine Light Stabilizer) a la composición, puede mejorar significativamente la estabilidad de la resistencia térmica. EL HALS funciona estabilizando los materiales orgánicos frente a los efectos perjudiciales de la radiación UV. Ejemplos de HALS incluyen, pero no se limitan a ellos, Chimassorb 2020 (CAS 192268-64-7). HALS adicionales que se pueden usar en las composiciones se describen en, p.ej., patente de EE.UU. No. 4.721.531. Los estabilizadores de luz de amina impedida pueden, por ejemplo, ser derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidinas o piperizinadonas sustituidas. Una serie de HALS útiles en la composición se encuentran disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemical Inc. Corporation bajo las designaciones comerciales generales Tinuvin y Chimassorb, y en Cytec bajo la designación general Cyasorb-UV. Los ejemplos incluyen Tinuvin 111 (una mezcla de 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, N,N'-[1,2-etanodiol]bis[[[4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il]imino]-

3,1propanodiol]]-bis[N,N'-dibutil-N,N'-bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-y polímero de succinato de dimetilo con con 4-hidroxi-2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidinaetanol); Tinuvin 123 (bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato); Tinuvin 770 (bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-sebacato); Tinuvin 765 (bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-sebacato); Tinuvin 622 (un polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidinaetanol); y Chimassorb 944 (poli[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil) amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil]][[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil]imino]]hexametileno (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], y Chimassorb 119 (1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina-N,N'-[1,2-etanodiolbis[[[4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il] imino]-3,1 propanodiol]]-bis[N,N-dibutil-N,N'-bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)]; y Chimassorb 2020 (CAS 192268-64-7)

También se pueden incluir en la composición ingredientes adicionales, tales como agentes ignífugos (p.ej. hidróxido de aluminio, que también se conoce como trihidrato de aluminio), cargas, adyuvantes de procesamiento, óxidos metálicos (p.ej., óxido de zinc), coagente de curado (p.ej., 1,3-propanodiol, 2-etil-2-hidroximetil-, trimetacrilato (CAS 3290-92-4), disponible en Sartomer Company, Inc, Exton, PA como Sartomer SR 350), agente de acoplamiento (p.ej., vinitrietoxisilano, estearato de zinc), y peróxido (p.ej., alfa, alfa'-bis(t-butilperoxi) diisopropilbenceno).

En una realización, el fenol impedido y el agente tiosinérgico son Irganox® 1010 y Seenox® 412S, respectivamente. Un ejemplo de combinación de un desactivador de metales, un fenol impedido y un agente tiosinérgico es XL-1, Irganox® 1010 y Seenox® 412S. Un ejemplo de combinación de un desactivador de metales, un fenol impedido, un agente tiosinérgico y un estabilizador de luz es OABH, Irganox® 1010, Seenox® 412S, y Cbimassorb 2020.

En todas las siguientes realizaciones, los intervalos son por aproximadamente 100 partes en peso del polímero. En una realización, el desactivador de metales se incluye en 0,05 a 10 partes en peso. En otra realización, el desactivador de metales se incluye en 0,2 a 2 partes en peso. El fenol impedido se puede incluir en 0,05 a 10 partes en peso. El fenol impedido también se puede incluir en 0,2 a 3 partes en peso. El agente tiosinérgico se puede incluir en 0,05 a 30 partes en peso. El agente tiosinérgico también se puede incluir en 2 a 5 partes en peso. Si se incluye, el estabilizador de luz se puede incluir en 0,05 a 10 partes en peso. Si se incluye, el estabilizador de luz se puede incluir también en 0,2 a 3 partes en peso.

El desactivador de metales, fenol impedido y agente tiosinérico confieren buena resistencia térmica a la composición cuando la composición está en contacto con un alambre de cobre en condiciones de calor elevado o en contacto con cualquier otra fuente que produce calor. Se descubrió sorprendentemente que XL-1 y OABH, fueron más eficaces que Irganox® 1024, un estándar de la industria, en la estabilización de polímeros. Se encontró también que la adición de un estabilizador de luz a la composición, puede mejorar significativamente la estabilidad de la resistencia térmica.

Las composiciones de esta invención se obtienen típicamente mezclando el polímero, el desactivador de metales, el antioxidante primario y el antioxidante secundario. El estabilizador de luz opcional también se puede añadir y mezclar con los otros ingredientes de la composición. La composición se puede hacer en un master mix o en un mezclador. La mezcla se describe en la patente de EE.UU. nº 6.565.784.

La composición se puede usar en aislamientos de alambre y cable y otros artículos que requieren buena resistencia térmica y/o ausencia de pérdida de color. En la mayoría de las aplicaciones de uso final, a la composición se le puede dar la forma final deseada, p. ej., por extrusión o moldeo, como se detalla a continuación. Tras formarse la composición, se reticula. Al reticular la composición, se unen cadenas adyacentes del polímero mediante enlaces covalentes.

La reticulación se puede hacer mediante irradiación, si se desea. La composición también se puede reticular añadiendo un agente reticulante o haciéndola hidrolizable, lo que se consigue añadiendo grupos hidrolizables tales como -Si(OR)₃, donde R es un radical hidrocarbilo, a la estructura polimérica mediante un procedimiento de copolimerización o injerto. Los ejemplos de grupos hidrolizables incluyen viniltrimetoxisilano, viniltrióxido de silano, y gamma-metacriloxipropiltrimetoxi-silano, que se puede injertar al polímero en presencia de los peróxidos orgánicos mencionados anteriormente. Después, los polímeros hidrolizables se reticulan mediante humedad en presencia de un catalizador de condensación de silanol tal como dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, acetato estannoso, naftenato de plomo y caprilato de cinc.

Ejemplos de copolímeros injertados hidrolizables son homopolímero de etileno injertado con viniltrimetoxisilano, homopolímero de etileno injertado con viniltrióxido de silano, y homopolímero de etileno injertado con viniltributoxisilano. Un ejemplo de copolímero de silano-etileno hidrolizable es Si-Link DFDA-5451 disponible en The Dow Chemical Company, que es un copolímero de etileno y viniltrimetoxisilano producido en reactor.

La composición se puede reticular adicionalmente con iniciadores de radicales libres tales como peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos adecuados son, p. ej., peróxido de dicumilo; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano; peróxido de t-butil cumilo; y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3. Generalmente, el peróxido orgánico se incorpora en el polímero mediante mezcla en estado fundido en un molino de cilindros, un extrusor amasador de husillo biaxial, o un

mezclador Banbury™ o Brabender™ a una temperatura inferior a la temperatura inicial para la descomposición considerable del peróxido. Se evalúa la descomposición de los peróxidos en base a sus temperaturas de vida media como se describe en el manual de aditivos plásticos, Gachter et al, 1985, páginas 646 a 649. Un método alternativo para la incorporación de peróxido orgánico en un compuesto polimérico es mezclar peróxido líquido y gránulos del polímero en un dispositivo mezclador, tal como un mezclador Henschel™ o un dispositivo de impregnación tal como un tambor mezclador simple, que se mantienen a temperaturas por encima del punto de congelación del peróxido orgánico y por debajo de la temperatura de descomposición del peróxido orgánico y la temperatura de fusión del polímero. Tras la incorporación del peróxido orgánico, la mezcla de polímero/peróxido orgánico después, por ejemplo, se introduce en un extrusor donde se extruye alrededor de un conductor eléctrico a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del peróxido orgánico para formar un cable. Después, el cable se expone a temperaturas superiores a las que el peróxido orgánico se descompone para proporcionar radicales libres, que reticulan el polímero.

Se puede preparar un conductor, tal como un alambre o un cable, usando la composición de la invención, en diversos tipos de extrusor, p.ej. de los tipos de husillo único o doble. La mezcla se puede llevar a cabo en el extrusor o antes de la extrusión en un mezclador convencional tal como un mezclador Brabender™ o un mezclador Banbury™. Se puede encontrar una descripción de una extrusora convencional en la patente de EE.UU. No. 4.857.600. Un extrusor típico tiene una tolva en su extremo aguas arriba y una boquilla en su extremo aguas abajo. La tolva alimenta a un cilindro, que contiene un husillo. En el extremo aguas abajo, entre el extremo del husillo y la boquilla, hay una criba y una placa rompedora.

Se considera que la porción de husillo del extrusor está dividida en tres secciones, la sección de alimentación, la sección de compresión y la sección de medición y dos zonas, la zona de calentamiento posterior y la zona de calentamiento anterior, funcionando las secciones y zonas desde aguas arriba a aguas abajo. En la alternativa, puede haber múltiples zonas de calentamiento (más de dos) funcionando a lo largo del eje desde aguas arriba a aguas abajo. Si tiene más de un cilindro, los cilindros están conectados en serie. La razón de longitud a diámetro de cada cilindro está en el intervalo de 15:1 a 30:1. En revestimientos de alambres, donde el material se reticula con un peróxido orgánico tras la extrusión, la boquilla del cabezal lo alimenta directamente a una zona de calentamiento, y esta zona se puede mantener a una temperatura en el intervalo de 130°C a 260°C, y preferiblemente en el intervalo de 170°C a 220°C.

Otro aspecto de la presente invención es una cubierta para alambre y cable. La cubierta se puede emplear como el revestimiento protector exterior de un alambre o cable. La cubierta comprende la composición descrita anteriormente. La cubierta se hace típicamente extruyendo una composición de la invención bien directamente sobre el alma del alambre o cable o sobre una capa aislante intermedia entre el alma y la cubierta de esta invención. Después se puede reticular la composición mediante los medios adecuados, como se ha descrito anteriormente.

La presente invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no deberían interpretarse como limitadores del alcance de la presente invención. Debe indicarse que en los siguientes ejemplos, los componentes de las formulaciones se dan en porcentajes en peso, mientras que antes y en las reivindicaciones, los componentes se dan en partes en peso por aproximadamente 100 partes en peso del polímero.

Ejemplos 1 - 4

Las formulaciones de la muestra comparativa (CS, del inglés Comparative Sample) A-B y los ejemplos (Ej.) 1-4 se prepararon cargando los ingredientes en un mezclador Brabender de 250 ml y mezclando en fundido los ingredientes durante 3 minutos a una temperatura de fusión de 95-110°C. Las formulaciones preparadas en Brabender se prensaron después en placas nominales de 1270µm (50 mil) y se curaron en una prensa hidráulica a 180 °C durante 15 minutos. Se cortaron de la placa las muestras con forma de hueso de perro, y se midieron las propiedades de tensión usando un equipo Instron con una velocidad de tracción de 50,8 cm (20") por minuto.

Las formulaciones de la muestra comparativa A-B y los ejemplos 1-4 se muestran a continuación en la tabla 1. La muestra comparativa A y los ejemplos 1-2 muestran que ambos Irganox® 1024 (usado en la muestra comparativa A) y OBAH (usado en el ejemplo 2) no son tan eficaces como XL-1 (usado en el ejemplo 1) para proporcionar resistencia térmica y estabilidad del color del polímero cuando se usan Irganox® 1010 y Cyanox® STDP. La resistencia térmica mejorada de la formulación del ejemplo 1 se ejemplifica por su mayor porcentaje de alargamiento por tensión en el punto de ruptura y mayor alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura. Tras 14 días en un horno a 180°C, el ejemplo 1 tenía un alargamiento por tensión en el punto de ruptura de 57%, frente a 30% para la muestra comparativa A y 12% para el ejemplo 2. Tras 14 días en un horno a 180°C, el ejemplo 1 tenía un alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura de 73%, frente a 18% para la muestra comparativa A y 6% para el ejemplo 2.

Para la estabilidad del color del polímero, tras 14 días de envejecimiento térmico a 180°C, el color de la formulación del ejemplo 1 permaneció clara, mientras que las formulaciones de la muestra comparativa A y ejemplo 2 se pusieron oscuras.

Cuando se usan Cyanox® 1790 y Seenox® 412S, la muestra comparativa B y los ejemplos 3-4 muestran que XL-1 (usado en el ejemplo 3) y OABH (usado en el ejemplo 4) son más eficaces que el Irganox® 1024 (usado en la

5 muestra comparativa B) en la estabilización del polímero. La resistencia térmica mejorada de las formulaciones de los ejemplos 3 y 4 se ejemplifica por su mayor porcentaje de alargamiento por tensión en el punto de ruptura y mayor alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura. Tras 14 días en un horno a 180°C, el ejemplo 3 tenía un alargamiento por tensión en el punto de ruptura de 90%, y el ejemplo 4 tenía un alargamiento por tensión en el punto de ruptura de 144%, frente a 48% para la muestra comparativa B. Tras 14 días en un horno a 180°C, el ejemplo 3 tenía un alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura de 80%, y el ejemplo 4 tenía un alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura de 71%, frente a 25% para la muestra comparativa B.

10 Para la estabilidad del color del polímero, tras 14 días de calentamiento a 180°C, el color de las formulaciones del ejemplo 3 y ejemplo 4, permaneció clara, mientras que la formulación de la muestra comparativa B se puso oscura.

Estos experimentos muestran que XL-1 es el desactivador de metales más eficaz, mientras que Irganox® 1024 es el desactivador de metales menos eficaz.

Tabla 1

	CS A (40-3)	Ej. 1 (40-4)	Ej. 2 (40-5)		CS B (40-6)	Ej. 3 (40-7)	Ej. 4 (40-8)
Componentes	Composición en % en peso						
Copolímero EVA (18% VA, 2,5 MI)	41,82	41,82	41,82		41,82	41,82	41,82
Trihidrato de aluminio	48,56	48,56	48,56		48,56	48,56	48,56
Óxido de zinc	2,22	2,22	2,22		2,22	2,22	2,22
Sartomer SR 350 ¹	0,84	0,84	0,84		0,84	0,84	0,84
Irganox® 1010FF ²	0,74	0,74	0,74		0,00	0,00	0,00
Cyanox® 1790 ³	0,00	0,00	0,00		0,74	0,74	0,74
Irganox® 1024 FF ⁴	1,00	0,00	0,00		1,00	0,00	0,00
Naugard® XL-1 ⁵	0,00	1,00	0,00		0,00	1,00	0,00
OABH ⁶	0,00	0,00	1,00		0,00	0,00	1,00
Vinitrietoxisilano	0,59	0,59	0,59		0,59	0,59	0,59
Seenox® 412S ⁷	0,00	0,00	0,00		1,48	1,48	1,48
Cyanox® STDP ⁸	1,48	1,48	1,48		0,00	0,00	0,00
Estearato de zinc	0,35	0,35	0,35		0,35	0,35	0,35
VulCup R ⁹	1,40	1,40	1,40		1,40	1,40	1,40
Cobre MB (1% de cobre en copolímero EVA)	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00	1,00
Total	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00

Color original	Claro	Claro	Claro		Claro	Claro	Claro
Color tras 14 días Envejecimiento térmico a 180°C	Oscuro	Claro	Oscuro		Oscuro	Claro	Claro
	Alargamiento por tensión casi en la ruptura, %						
Días en horno a aprox 180°C	40-3	40-4	40-5		40-6	40-7	40-8
0	169	78	186		182	112	204
14	30	57	12		48	90	144
	Alargamiento por tensión remanente casi en la ruptura, %						
Días en horno a aprox 180°C	40-3	40-4	40-5		40-6	40-7	40-8
0	100	100	100		100	100	100
14	18	73	6		25	80	71

¹Sartomer SR 350 es 1,3-propanodiol, 2-etil-2-hidroximetil-, trimetacrilato (CAS 3290-92-4) y se puede obtener en Sartomer Company, Inc., Exton, PA.

5 ²Irganox® 1010FF es la forma no aglomerada de Irganox® 1010 (forma de polvo) y es (pentaeritritiltetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato] (CAS 6683-19-8) y se puede obtener en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY.

³Cyanox® 1790 es 1,3,5-TRIS(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil bencil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona (CAS 40601-76-1) y se puede obtener en Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ.

⁴Irganox® 1024 FF es la forma no aglomerada de Irganox® 1010 (forma de polvo) y es 1,2-Bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamóil)hidrazina (CAS 32687-78-8) y se puede obtener en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY.

10 ⁵Naugard® XL-1 es 2,2'-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] (CAS 70331-94-1) y se puede obtener en Crompton Corporation, Naugatuck, CT.

⁶OABH es oxalil bis(bencilidenedhidrazida) (CAS 6629-10-3) y se puede obtener en Eastman Chemical Company, Kingsport, TN.

15 ⁷Seenox® 412S es pentaeritritol tetrakis (B-lauriltiopropionato) y se puede obtener en Crompton Corporation, Hahnville, LA.

⁸Cyanox® STDP es diesteariltiodipropionato (CAS 693-36-7) y se puede obtener en Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ.

⁹VulCup R es alfa-alfa"-bis(terc-butilperoxi)-diisopropilbenceno y se puede obtener en Geo Specialty Chemicals, Ambler, PA. **Ejemplos 5-8**

20 Las formulaciones de los ejemplos 5-8 se prepararon cargando los ingredientes en un mezclador Brabender de 250 ml y se mezclaron en fundido los ingredientes durante 3 minutos a una temperatura de fusión de 95-110 °C. Las formulaciones preparadas en Brabender se prensaron después en placas nominales de 1016µm (40 mil) y se curaron en una prensa hidráulica a 180 °C durante 15 minutos. Se cortaron de la placa las muestras con forma de hueso de perro, y se midieron las propiedades de tensión usando un equipo Instron con una velocidad de tracción de 50,4 cm (20") por minuto.

25

5 Las formulaciones se muestran a continuación en la tabla 2. La comparación de los ejemplos 5 y 8 muestran que la formulación que contiene Seenox® 412S (Ejemplo 8) proporciona mejor alargamiento por tensión remanente y estabilidad de color, que la formulación que contiene DSTDP (Ejemplo 5). La resistencia térmica mejorada de la formulación del ejemplo 8 se ejemplifica por su mayor porcentaje de alargamiento por tensión en el punto de ruptura y mayor alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura. Tras 21 días en un horno a 180°C, el ejemplo 8 tenía un alargamiento por tensión en el punto de ruptura de 107%, frente a 13% para el ejemplo 5. Tras 21 días en un horno a 180° C, el ejemplo 8 tenía un alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura de 48%, frente a 13% para ej ejemplo 5.

10 Para la estabilidad de color del polímero, tras 21 días de calentamiento a 180°C, el color de la formulación del ejemplo 8 se clasificó en 4 (beige oscuro), mientras que la formulación del ejemplo 5 se clasificó en 6 (marrón).

15 Estas formulaciones también muestran que XL-I u OABH en combinación con Irganox® 1010 y Seenox® 412 S proporcionan mejor alargamiento por tensión remanente y retención de color que XL-I u OABH en combinación con Cyanox® 1790 y Seenox® 412 S. La resistencia térmica mejorada de la formulación del ejemplo 8 (Irganox® 1010, XL-1, y OABH) se ejemplifica por su porcentaje de alargamiento por tensión en el punto de ruptura, superior y su mayor alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura cuando se compara con el ejemplo 6 (Cyanox® 1790, XL-1, y Seenox® 412S). Tras 21 días en un horno a 180°C, el ejemplo 8 tenía un alargamiento por tensión en el punto de ruptura de 107%, frente a 22% para el ejemplo 6. Tras 21 días en un horno a 180° C, el ejemplo 8 tenía un alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura de 48%, frente a 12% para el ejemplo 6.

20 La resistencia térmica mejorada de la formulación del ejemplo (Irganox® 1010, OABH, y Seenox® 412S) se ejemplifica por su porcentaje de alargamiento por tensión en el punto de ruptura superior, y mayor alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura cuando se compara con el ejemplo 7 (Cyanox® 1790, OABH y Seenox® 412S). Tras 21 días en un horno a 180°C, el ejemplo 9 tenía un alargamiento por tensión en el punto de ruptura de 69%, frente a 18% para el ejemplo 7. Tras 21 días en un horno a 180°C, el ejemplo 9 tenía un alargamiento por tensión remanente en el punto de ruptura de 35%, frente a 9% para el ejemplo 7.

25 Para la estabilidad de color del polímero, tras 21 días de calentamiento a 180°C, el color de las formulaciones de los ejemplos 6, 8 y 9 se clasificó en 4 (beige oscuro), mientras que la formulación del ejemplo 7 se clasificó en 5 (marrón claro).

Tabla 2

	Ej. 5 (47-2)	Ej. 6 (47-3)	Ej. 7 (47-4)	Ej. 8 (47-10)	Ej. 9 (47-13)
Componentes					
Copolímero EVA	42,32	42,32	42,32	42,32	42,32
Trihidrato de aluminio	48,56	48,56	48,56	48,56	48,56
Óxido de zinc	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22
Sartomer SR 350	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
Irganox® 1010FF	0,74			0,74	0,74
Cyanox® 1790		0,74	0,74		
Irganox® 1024 FF					
Naugard® XL-1	0,50	0,50		0,50	
OABH			0,50		0,50
Vinitrietoxisilano	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59

ES 2 357 666 T3

Seenox® 412S		1,48	1,48	1,48	1,48	
Cyanox® STDP	1,48					
Estearato de zinc	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	
VulCup R	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	
Cobre MB (1 % de cobre en copolímero EVA)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Total	100,00	100,00	100,00		100,00	
Alargamiento por tensión casi en la ruptura, %						
Días en horno a aprox 180°C	47-2	47-3	47-4	47-10	47-13	
0	99	177	201	223	199	
21	13	22	18	107	69	
Alargamiento por tensión remanente casi en la ruptura, %						
Días en horno a aprox 180°C	47-2	47-3	47-4	47-10	47-13	
0	100	100	100	100	100	
21	13	12	9	48	35	
Clasificación de color a aprox 180°C						
Días	47-2	47-3	47-4	47-10	47-13	
0	1	1	2	1	2	
21	6	4	5	4	4	
Código de clasificación de color						
Clasificación	1	2	3	4	5	6
Color	Blanco	Hueso	Beige	Beige oscuro	Marrón claro	Marrón

Ejemplos 10-13

Las formulaciones de los ejemplos 10-13 se muestran a continuación en la tabla 3. Estas formulaciones sin peróxido se prepararon en una máquina de mezcla continua durante 7 minutos desde 110 a 150 °C. Después se añadió el peróxido a las formulaciones preparadas en continuo mediante un molino de dos rodillos a aproximadamente 100 °C.

Después se granularon las formulaciones para la extrusión del alambre. Las formulaciones granuladas se alimentaron a una extrusora de 6,35cm (2,5") (20:1 L:D) con un husillo dosificador de polietileno y se extruyó en un alambre de cobre desnudo de filamento 18 AWG/7 con un espesor de pared de 406,4µm (16 mils). El alambre extruido se curó en un tubo de CV a aproximadamente 200 °C con un tiempo de permanencia de 30 segundos. Estas muestras se sometieron a 10 días (240 horas) de envejecimiento térmico a 150 °C y 18 semanas (3000 horas) de envejecimiento térmico a 125 °C. Al final del periodo de ensayo, las muestras de ensayo se bobinaron alrededor de un mandril de 0,635 cm (1/4") durante tres veces a temperatura ambiente y después se sometieron a un ensayo de tensión soportada a 1 kV en una sal en agua al 5 % en peso durante 1 minuto (un protocolo de ensayo ISO 6722 modificado). Una comparación de los ejemplos 11 y 12 muestra que el XL-1 (ejemplo 11) es un desactivador de metales más eficaz que el OABH (ejemplo 12) en la estabilización de composiciones de polímero para la resistencia al calor y la estabilidad del color. Tras un envejecimiento en el horno durante 18 semanas (3000 horas) a 125°C, la formulación del ejemplo 11 tenía un color hueso, mientras que la formulación del ejemplo 12 tenía un color marrón oscuro. Además, tras el envejecimiento en horno durante 18 semanas (3000 horas) a 125°C, la formulación del ejemplo 11 pasó el ensayo de tensión soportada a 1 kV y el bobinado descrito anteriormente, mientras que la formulación del ejemplo 12 falló. En el envejecimiento en horno durante 10 días (240 horas) a 150°C en el ensayo, la formulación del ejemplo 11 tenía un color hueso y pasó el bobinado y el ensayo de tensión soportada a 1kV, mientras que la formulación del ejemplo 12 tenía un color marrón oscuro y falló el ensayo de tensión soportada a 1kV y el bobinado.

Además, una comparación de los ejemplos 12 y 13 muestran que cuando se añadió un estabilizante de luz de amina impedida (Chimassorb® 2020) en una formulación que contiene OABH, la estabilidad de la resistencia térmica y la estabilidad del color se mejoraron significativamente. Tanto en el envejecimiento en horno durante 18 semanas (3000 horas) en el ensayo a 125°C y en el envejecimiento en horno durante 10 días (240 horas) en el ensayo a 150°C, el ejemplo 13 (Chimassorb® 2020) tenía un color hueso y pasó el ensayo de tensión soportada a 1 kV y el bobinado, mientras que el ejemplo 12 (sin Chimassorb® 2020) fue marrón oscuro y falló el ensayo de tensión soportada a 1 kV y el bobinado.

Una comparación de los ejemplos 10 y 11 muestran que la combinación de XL-1, Irganox® 1010, y Seenox® 412S (ejemplo 11) es más eficaz que la combinación de XL-1, Cyanox® 1790 y Seenox® 412S (ejemplo 10) en la estabilización del polímero. En el envejecimiento en horno durante 18 semanas (3000 horas) en el ensayo a 125°C, el ejemplo 11 tenía un color hueso y pasó el ensayo de tensión soportada a 1kV y el bobinado, mientras que el ejemplo 10 era marrón oscuro y falló el ensayo de tensión soportada a 1kV y el bobinado. En el envejecimiento en horno durante 10 días (240 horas) en el ensayo a 150°C, el ejemplo 11 tenía un color hueso y pasó el ensayo de tensión soportada a 1kV y el bobinado, mientras que el ejemplo 10 era blanco y pasó el ensayo de tensión soportada a 1kV y el bobinado.

Tabla 3

	Ej. 10 (48-2)	Ej. 11 (48-4)	Ej. 12 (48-5)	Ej. 13 (48-3)
Componentes	Composición, % en peso			
Copolímero EVA (18% VA, 2,5 MI)	43,41	43,41	43,41	43,17
Trihidrato de aluminio	48,56	48,56	48,56	48,56
Óxido de zinc	2,19	2,19	2,19	2,19
Sartomer SR 350	0,83	0,83	0,83	0,83
Irganox® 1010FF	0,00	0,73	0,73	0,73
Chimassorb® 2020 ¹	0,00	0,00	0,00	0,25
Cyanox® 1790	0,73	0,00	0,00	0,00
Naugard® XL-1	0,49	0,49	0,00	0,00
OABH	0,00	0,00	0,49	0,49

Vinitrietoxisilano	0,58	0,58	0,58	0,58
Seenox® 412S	1,46	1,46	1,46	1,46
Cyanox® STDP	0,00	0,00	0,00	0,00
Estearato de zinc	0,35	0,35	0,35	0,35
VulCup R	1,40	1,40	1,40	1,40
Total	100	100	100	100
Ensayo de resistencia térmica a aprox 125°C				
Color inicial	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Envejecimiento en horno durante 18 semanas a aprox 125°C				
Color	Marrón oscuro	Hueso	Marrón oscuro	Hueso
Ensayo de tensión soportada y bobinado a 1 kV	No pasa	Pasa	No pasa	Pasa
Ensayo de resistencia térmica a aprox 150°C				
Color inicial	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Envejecimiento en horno durante 240 semanas a aprox 150°C	100	100	100	
Color	Blanco	Hueso	Marrón oscuro	Hueso
Ensayo de tensión soportada y bobinado a aprox 1kV	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa

¹ Chimassorb® 2020 es el producto de reacción de 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina (CAS 192268-64-7) y se puede obtener en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY. Mientras que la presente invención ahora se ha descrito y ejemplificado con algo de especificidad, los expertos en la técnica apreciarán las diversas modificaciones, incluyendo variaciones, adiciones y omisiones, que se pueden hacer en lo que se ha descrito. Por tanto, se pretende que estas modificaciones también sean englobadas por la presente invención y que el alcance de la presente invención sea limitado solamente por la interpretación más amplia acordada legalmente por las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un alambre o un cable que comprende una composición de aislamiento en contacto con un conductor de cobre, caracterizada la composición de aislamiento por que comprende:
- un polímero de poiolefina que comprende etileno vinilo acetato;
 - un desactivador de metales seleccionado entre al menos uno de 2,2'-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] y oxalil bis(bencilidenedrazida);
 - un antioxidante primario; y
 - un antioxidante secundario que comprende un agente tiosinérgico, donde la composición de aislamiento está reticulada.
2. El alambre o cable de la reivindicación 1, en el que el antioxidante primario comprende un antioxidante de fenol impedido.
3. El alambre o cable de la reivindicación 2, en el que el antioxidante de fenol impedido comprende pentaeritritil-tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato].
4. El alambre o cable de la reivindicación 1, en el que el agente tiosinérgico comprende pentaeritritol tetrakis (B-lauriltiopropionato).
5. El alambre o cable de la reivindicación 1, en el que el desactivador de metales se incluye en 0,05 a 10 partes en peso por aproximadamente 100 partes en peso del polímero.
6. El alambre o cable de la reivindicación 1, en el que el fenol impedido se incluye en 0,05 a 10 partes en peso por aproximadamente 100 partes en peso del polímero.
7. El alambre o cable de la reivindicación 1, en el que el agente tiosinérgico se incluye en 0,05 a 30 partes en peso por aproximadamente 100 partes en peso del polímero.
8. El alambre o cable de la reivindicación 1, que comprende además un estabilizador de luz que se incluye en 0,05 a 10 partes en peso por aproximadamente 100 partes en peso del polímero.
9. El alambre o cable de la reivindicación 1, que además comprende un estabilizador de luz de amina impedida.
10. El alambre o cable de la reivindicación 9, en el que el estabilizador de luz comprende productos de reacción de 1,6-hexanodiamina, N,N'bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6,tetrametil-4-piperidinamina.
11. El alambre o cable de la reivindicación 1, en el que la composición de aislamiento tiene envejecimiento térmico mejorado cuando se compara con composiciones que no incluyen el desactivador de metales cuando se evalúa por al menos un método de envejecimiento térmico ISO 6722 o LV-112.
12. El alambre o cable de la reivindicación 1, que además comprende un agente reticulante.
13. Un método para obtener un alambre o cable aislado, comprendiendo el método:
- mezclar un polímero de olefina que comprende etileno vinilo acetato, un antioxidante primario, un antioxidante secundario que comprende un agente tiosinérgico y un desactivador de metales seleccionado entre al menos uno de 2,2'-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] y oxalil bis(bencilidenedrazida) para formar una composición;
 - dar a la composición una forma deseada alrededor, y en contacto con, un conductor de cobre. ; y
 - reticular la composición.
14. El método de la reivindicación 13, en el que dar forma comprende extruir la composición.
15. El método de la reivindicación 13, en el que dar forma comprende moldear la composición.
16. El método de la reivindicación 13, en el que el antioxidante primario comprende un antioxidante de fenol impedido.
17. El método de la reivindicación 16, en el que el antioxidante de fenol impedido comprende pentaeritritil-tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato].

18. El método de la reivindicación 13, en el que el agente tiosinérgico comprende pentaeritritol tetrakis (B-lauriltiopropionato).

19. El método de la reivindicación 13, en el que el desactivador de metales se incluye en 0,05 a 10 partes en peso por aproximadamente 100 partes en peso del polímero.

5 **20.** El método de la reivindicación 13, en el que el fenol impedido se incluye en 0,05 a 10 partes en peso por aproximadamente 100 partes en peso del polímero.

21. El método de la reivindicación 13, en el que el agente tiosinérgico se incluye en 0,05 a 30 partes en peso por aproximadamente 100 partes en peso del polímero.

10 **22.** El método de la reivindicación 13, en el que la composición de aislamiento tiene envejecimiento térmico mejorado cuando se compara con composiciones que no incluyen el desactivador de metales cuando se evalúa por al menos un método de envejecimiento térmico ISO 6722 o LV-112.