



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0611689-2 B1

(22) Data do Depósito: 01/06/2006

(45) Data de Concessão: 27/06/2017



(54) Título: COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS RETICULÁVEL E RETICULADA, ARTIGOS MULTICAMADA RETICULÁVEL E RETICULADO E PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C08L 23/02; B32B 27/32; H01B 3/00

(30) Prioridade Unionista: 08/06/2005 EP 050123538

(73) Titular(es): BOREALIS TECHNOLOGY OY

(72) Inventor(es): JAN-OVE BOSTRÖM; ANNIKA SMEDBERG

COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS RETICULÁVEL E RETICULADA, ARTIGOS MULTICAMADA RETICULÁVEL E RETICULADO E PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS

[0001] A presente invenção se refere a uma composição polimérica com propriedades de envelhecimento a úmido aperfeiçoadas, especialmente propriedades de resistência a arborescência em água aperfeiçoadas, e propriedades de reticulação aperfeiçoadas, e a um artigo multicamada, tal como um cabo elétrico, compreendendo a composição polimérica.

[0002] Um cabo de força elétrico típico compreende geralmente um ou mais condutores em um núcleo de cabo, que é circundando por várias camadas de materiais poliméricos, incluindo uma camada semicondutora interna, seguida por uma camada isolante, e depois uma camada semicondutora externa. Essas camadas são normalmente reticuladas. A essas camadas, outras camadas podem ser adicionadas, tais como uma fita metálica ou blindagem de fio, e finalmente uma camada de encamisamento. As camadas do cabo são baseadas em diferentes tipos de polímeros. Hoje em dia, polietileno de baixa densidade, reticulado por adição de compostos de peróxido, é o material isolante de cabo predominante.

[0003] Uma limitação das poliolefinas é a tendência delas de serem expostas, na presença de água e sob a ação de fortes campos elétricos, à formação de defeitos em forma de arbusto, denominados árvores de água, que podem provocar

uma mais baixa resistência a ruptura e, possivelmente, falha elétrica. Essa tendência é fortemente afetada pela presença de heterogeneidades, microcavidades e impurezas no material. A arborescência em água é um fenômeno que tem sido estudado meticulosamente desde a década de 1970.

[0004] Em materiais poliméricos sob tensão elétrica, submetidos à presença de água, podem ocorrer processos, que são caracterizados como "arborescência em água". É conhecido que os cabos isolados sofrem de uma vida útil abreviada, quando instalados em um meio físico no qual o polímero é exposto a água, por exemplo, sob a solo ou em locais de alta umidade.

[0005] As aparências das estruturas das arborescências em água são múltiplas. Em princípio, é possível diferenciar entre dois tipos:

- "árvores expandidas" que têm os seus pontos de partida na superfície do material se estendendo para o material isolante; e
- "árvores de amarração em arco" que são formadas dentro do material isolante.

[0006] A estrutura de arborescência em água constitui um dano local, provocando uma menor resistência dielétrica.

[0007] Os materiais poliméricos comuns para aplicações em fios e cabos são preferivelmente feitos de homopolímeros de polietileno, elastômeros de etileno - propileno, conhecidos de outro modo como borracha de etileno - propileno (EPR), ou polipropileno.

[0008] O polietileno é geralmente usado sem um enchimento, como um material isolante elétrico, pois tem boas propriedades dielétricas, especialmente alta resistência a ruptura e baixo fator de potência. No entanto, os homopolímeros de polietileno são propensos à "arborescência em água" na presença de água.

[0009] Muitas soluções foram propostas para aumentar a resistência dos materiais isolantes a degradação por arborescência em água. Uma solução envolve a adição de poli (glicol etilênico), como o inibidor de arborescência em água, a um polietileno de baixa densidade, tal como descrito nas patentes U.S. 4.305.849 e 4.812.505. Além do mais, a invenção do pedido de patente internacional WO 99/31675 descreve uma combinação de ésteres de ácidos graxos de glicerol específicos e poli (glicóis etilênicos), como aditivos para polietileno, para aperfeiçoar a resistência a arborescência em água. Outra solução é apresentada no pedido de patente internacional WO 85/05216, que descreve misturas copoliméricas. Os polímeros de etileno não têm quaisquer proporções significativas de duplas-ligações carbono-carbono.

[0010] Além do mais, as composições mais usadas nesse campo técnico são reticuladas. A reticulação pode ser feita por adição de agentes formadores de radicais livres, como peróxidos, ao material polimérico, antes ou durante a extrusão, por exemplo, a extrusão de cabos. O agente de formação de radicais livres deve, de preferência, manter-se estável durante a extrusão, conduzida a uma temperatura suficiente baixa, para minimizar a decomposição precoce do peróxido, mas suficientemente alta para obter fusão e homogeneização adequadas. Além do mais, o agente de reticulação deve decompor-se em uma etapa de reticulação subsequente, a uma temperatura elevada. Se, por exemplo, uma proporção significativa de peróxido já decompor na extrusora, iniciando, desse modo, a reticulação prematura, isso vai resultar na formação da denominada "queima", isto é, heterogeneidade, desuniformidade superficial e possivelmente descoloração nas diferentes camadas do cabo resultante. Desse modo, qualquer decomposição significativa dos agentes formadores de radicais livres deve ser evitada. Por outro lado, o tratamento térmico em temperatura elevada da camada de poliolefina extrudada deve resultar em alta velocidade de reticulação e uma alta eficiência de reticulação.

[0011] Apesar das composições de acordo com a técnica anterior e da resistência a arborescência em água que produzem, uma solução que possa combinar o retardo da arborescência em água, em combinação com alta produtividade, é necessária. As limitações hoje em dia são

parcialmente devido às características de processamento e cinética da cura. As soluções que possam garantir tempos operacionais mais longos, uma reticulação mais rápida ou que possam ser reticuladas sob condições de reticulação brandas proporcionariam todas uma maior produtividade na etapa de produção de cabos. No entanto, uma maior produtividade não deve ser atingida à custa da resistência a arborescência em água. O tempo de vida útil esperado de um cabo instalado é superior a 30 anos. Se um cabo tiver uma ruptura elétrica, a parte afetada do cabo tem que ser substituída. Os custos do cabo são baixos, comparados com os custos oriundos de um reparo da parte danificada do cabo. Portanto, é de interesse encontrar soluções que ofereçam melhor tratamento de arborescência em água, que então prolongam o tempo de vida útil do cabo, se for exposto a ambientes molhados ou úmidos.

[0012] O objeto da presente invenção é, portanto, proporcionar uma composição polimérica, que ofereça uma combinação de maior produtividade, em virtude de melhores propriedades de reticulação, em combinação com uma resistência a arborescência em água aperfeiçoada.

[0013] Outro objeto é a redução da formação de queima.

[0014] Esses objetos são solucionados proporcionando-se uma composição polimérica reticulável, que compreende:

- (i) uma poliolefina insaturada tendo uma proporção total de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono superior a 0,37; e
- (ii) um copolímero polar.

[0015] Como vai ser explicado abaixo, os componentes poliméricos (i) e (ii) diferem em pelo menos uma propriedade, por exemplo, a proporção de unidades comonoméricas polares que estão presentes dentro do polímero.

Descrição do componente (i)

[0016] Quando usado em combinação com a poliolefina insaturada, o termo "proporção total de duplas-ligações carbono-carbono" se refere àquelas duplas-ligações originárias de grupos vinila, grupos vinilideno e grupos trans-vinilideno. A proporção de cada tipo de dupla-ligação é medida como indicado na parte experimental.

[0017] A incorporação da proporção total de duplas-ligações carbono-carbono, de acordo com a presente invenção, dentro do componente poliolefina propicia a obtenção de propriedades de reticulação aperfeiçoadas.

[0018] Em uma concretização preferida, a proporção total de duplas-ligações carbono-carbono é pelo menos 0,40/1.000 átomos de carbono. Em outras concretizações preferidas, a

proporção total de duplas-ligações carbono-carbono é pelo menos 0,45, pelo menos 0,50, pelo menos 0,50, pelo menos 0,55, pelo menos 0,60, pelo menos 0,65, pelo menos 0,70, pelo menos 0,75 ou pelo menos 0,80/1.000 átomos de carbono.

[0019] Prefere-se que pelo menos algumas das duplas-ligações carbono-carbono sejam grupos vinila. A proporção total de grupos vinila é preferivelmente superior a 0,11/1.000 átomos de carbono. Nas outras concretizações preferidas, é pelo menos 0,15, pelo menos 0,20, pelo menos 0,25, pelo menos 0,30, pelo menos 0,35, pelo menos 0,40, pelo menos 0,45, pelo menos 0,50, pelo menos 0,55, pelo menos 0,60, pelo menos 0,65, pelo menos 0,70, pelo menos 0,70, pelo menos 0,75 ou pelo menos 0,80 grupos vinila/1.000 átomos de carbono. Naturalmente, uma vez que um grupo vinila é um tipo específico de dupla-ligação carbono-carbono, a proporção total de grupos vinila para uma determinada poliolefina insaturada não excede a sua proporção total de duplas-ligações.

[0020] Dois tipos de grupos vinila podem ser diferenciados. Um tipo de grupo vinila é gerado pelo processo de polimerização (por exemplo, por meio de uma reação de cisão β de um radical secundário) ou resulta do uso de agentes de transferência de cadeia introduzindo grupos vinila. Outro tipo pode originar-se de um comonômero poli-insaturado usado para a preparação da poliolefina insaturada, como vai ser descrito abaixo em mais detalhes.

[0021] De preferência, a proporção de grupos vinila originários do comonômero poli-insaturado é pelo menos 0,03/1.000 átomos de carbono. Em outras concretizações preferidas, a proporção de grupos vinila originários do comonômero poli-insaturado é pelo menos 0,06, pelo menos 0,09, pelo menos 0,12, pelo menos 0,15, pelo menos 0,18, pelo menos 0,21, pelo menos 0,25, pelo menos 0,30, pelo menos 0,35 ou pelo menos 0,40/1.000 átomos de carbono.

[0022] Além dos grupos vinila originários do comonômero poli-insaturado, a proporção total de grupos vinila pode compreender ainda os grupos vinila originários de um agente de transferência de cadeia, que introduz grupos vinila, tal como propileno.

[0023] As poliolefinas insaturadas preferidas da presente invenção, tal como polietileno insaturado, podem ter densidades superiores a 0,860, 0,880, 0,900, 0,915, 0,917 ou 0,920 g/cm³.

[0024] As poliolefinas insaturadas preferidas da presente invenção, tal como polietileno insaturado, podem ter densidades não superiores a 0,930, 0,935, 0,940, 0,945, 0,950, 0,955 ou 0,960 g/cm³.

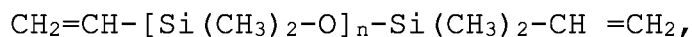
[0025] A poliolefina pode ser unimodal ou multimodal, por exemplo, bimodal.

[0026] Na presente invenção, a poliolefina insaturada é preferivelmente um polietileno insaturado ou um polipropileno insaturado. Particularmente, a poliolefina insaturada é um polietileno insaturado. O polietileno insaturado de baixa densidade é o preferido. Em uma concretização preferida, o polietileno insaturado contém pelo menos 60% em peso de unidades monoméricas de etileno. Em outras concretizações preferidas, o polietileno insaturado contém pelo menos 70% em peso, pelo menos 80% em peso ou pelo menos 90% em peso de unidades monoméricas de etileno.

[0027] De preferência, a poliolefina insaturada é preparada por copolimerização de pelo menos um monômero de olefina com pelo menos um comonômero poli-insaturado. Em uma concretização preferida, o comonômero poli-insaturado consiste de uma cadeia de átomos de carbono linear, com pelo menos 8 átomos de carbono e pelo menos 4 átomos de carbono entre as duplas-ligações não conjugadas, das quais pelo menos uma é terminal.

[0028] O etileno e o propileno são os monômeros de olefina preferidos. Particularmente, etileno é usado como o monômero de olefina. Como um comonômero, um composto de dieno é preferido, por exemplo, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, ou suas misturas. Além do mais, dienos como 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno ou suas misturas podem ser mencionados.

[0029] Siloxanos tendo a seguinte fórmula:



em que n é igual ou superior a 1, também podem ser usados como um comonômero insaturado. Como um exemplo, divinilsiloxanos, por exemplo, α,ω -divinilsiloxano, podem ser mencionados.

[0030] Além do comonômero poli-insaturado, outros comonômeros podem ser opcionalmente usados. Esses comonômeros opcionais são selecionados de alfa-olefinas de 3 a 20 átomos de carbono, tais como propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-noneno.

[0031] É também possível usar comonômeros polares, opcionalmente em combinação com o ou os comonômeros de 3 a 20 átomos de carbono. De preferência, como as unidades monoméricas polares, compostos contendo grupos hidroxila, grupos alcóxi, grupos carbonila, grupos carboxila e grupos éster são usados.

[0032] Particularmente, as unidades monoméricas são selecionadas do grupo de acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila e acetatos de vinila, ou suas misturas. Mais particularmente, os comonômeros são selecionados de acrilatos de $\text{C}_1 - \text{C}_6$ alquila, metacrilatos de $\text{C}_1 - \text{C}_6$ alquila e acetato de vinila. Especialmente, o copolímero

polar compreende um copolímero de etileno com $C_1 - C_4$ alquila, tais como acrilatos de metila, etila, propila ou butila, ou acetato de vinila. O tipo acrilato de monômero é preferido em relação aos acetatos, devido à sua melhor resistência a degradação térmica a alta temperatura.

[0033] Por exemplo, as unidades monoméricas polares podem ser selecionadas do grupo de ésteres de alquila de ácido (met)acrílico, tais como (met)acrilatos de metila, etila e butila, e acetato de vinila.

[0034] De preferência, a proporção de unidades derivadas do comonômero polar é inferior a 150 micromols, particularmente, inferior a 125 micromols, mais particularmente, inferior 100 micromols, ainda mais particularmente, inferior a 85 micromols, e, especialmente, inferior a 70 micromols por grama de poliolefina insaturada.

[0035] A poliolefina insaturada pode ser produzida por qualquer processo de polimerização convencional. De preferência, é produzida por polimerização radicalar, tal como polimerização radicalar a alta pressão. A polimerização a alta pressão pode ser conduzida em um reator tubular ou um reator de autoclave. De preferência, é um reator tubular. Em geral, a pressão pode ficar dentro da faixa de 1.200 - 3.500 bar e a temperatura pode ficar dentro da faixa de 150 - 350°C. Outros detalhes sobre a polimerização radicalar a alta pressão são apresentados no

pedido de patente internacional WO 93/08222, que é aqui incorporado por referência. No entanto, a poliolefina insaturada também pode ser preparada por outros tipos de polimerização, tal como polimerização de coordenação, por exemplo, em um processo a baixa pressão usando qualquer tipo de catalisador de polimerização suportado e não suportado. Como um exemplo, sistemas catalíticos multissítio, incluindo de sítio único e sítio duplo, tais Ziegler-Natta, de cromo, metallocenos de compostos de metais de transição, não metallocenos de metais de transição recentes, os ditos compostos de transição e de metais de transição recentes pertencentes aos grupos 3 - 10 da tabela periódica (IUPAC 1989). Os processos de polimerização de coordenação e os catalisadores mencionados são bem conhecidos no campo e podem estar disponíveis comercialmente ou ser produzidos de acordo com a literatura conhecida.

[0036] Quando do preparo da poliolefina insaturada, tal como um polietileno insaturado em um processo a alta pressão, a polimerização é geralmente conduzida a uma pressão na faixa de 1.200 a 3.500 bar e a uma temperatura na faixa de 150 a 350°C.

Descrição do componente (ii)

[0037] A composição polimérica reticulável da presente invenção compreende ainda um copolímero polar.

[0038] Dentro do contexto da presente invenção, um copolímero polar é definido para ser qualquer copolímero tendo unidades derivadas de um comonômero polar. Ainda no contexto da presente invenção, o termo "proporção total de duplas-ligações carbono-carbono" para o copolímero polar [componente (ii)] se refere àquelas duplas-ligações originárias dos grupos vinila e grupos vinilideno. A proporção de cada tipo de dupla-ligação é medida, como indicado na parte experimental. A incorporação da proporção total de duplas-ligações carbono-carbono, de acordo com a presente invenção, propicia a obtenção de propriedades de reticulação aperfeiçoadas.

[0039] De preferência, como um comonômero polar, compostos contendo grupos hidroxila, grupos alcóxi, grupos carbonila, grupos carboxila e grupos éster são usados.

[0040] Particularmente, os compostos contendo grupos carboxila e/ou éster são usados e, mais particularmente, o composto é selecionado dos grupos de acrilatos e acetatos.

[0041] Especialmente, o comonômero polar é selecionado do grupo de acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila e acetato de vinila. Mais especialmente, os comonômeros são selecionados de acrilatos de C₁ - C₆ alquila, metacrilatos de C₁ - C₆ alquila e acetato de vinila. Particularmente, o copolímero polar compreende um copolímero de etileno com C₁ - C₄ alquila, tais como acrilatos de metila, etila, propila ou butila, ou acetato de vinila.

[0042] Por exemplo, as unidades monoméricas polares podem ser selecionadas do grupos de ésteres de alquila de ácido (met)acrílico, tais como (met)acrilato de metila, etila e butila, e acetato de vinila. O tipo acrilato de comonômero polar é preferido em relação aos acetatos, devido à sua melhor resistência a degradação térmica a alta temperatura.

[0043] De preferência, o copolímero polar é preparado por copolimerização de um monômero de olefina e um comonômero polar.

[0044] Em uma concretização preferida, o monômero de olefina é selecionado de etileno ou $C_3 - C_{20}$ alfa-olefinas, tais como propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou 1-noneno, ou suas misturas. Particularmente, o monômero de olefina é etileno.

[0045] De preferência, o copolímero polar tem uma proporção de unidades derivadas dos comonômeros polares superior a 500 micromols por grama de copolímero polar.

[0046] Como discutido acima, dentro da poliolefina insaturada, a proporção de unidades derivadas de um copolímero polar é preferivelmente inferior a 150 micromols por grama de poliolefina insaturada. Desse modo, quando de proporcionar um copolímero polar tendo uma proporção de unidades derivadas de um comonômero polar de

preferivelmente mais de 500 micromols por grama de copolímero polar, os componentes poliméricos (i) e (ii) da composição polimérica reticulável diferem em pelo menos uma propriedade e são claramente distinguíveis.

[0047] Em outras concretizações preferidas, o copolímero polar tem uma proporção de unidades derivadas do comonômero polar superior a 700 micromols, superior a 900 micromols ou superior a 1.100 micromols por grama de copolímero polar.

[0048] Em uma concretização preferida, o copolímero polar tem uma proporção total de duplas-ligações carbono-carbono (isto é, aqui a soma de vinila e vinilideno) de pelo menos 0,15/1.000 átomos de carbono. Em outras concretizações preferidas, a proporção total de duplas-ligações carbono-carbono é pelo menos 0,20, pelo menos 0,25, pelo menos 0,30 ou pelo menos 0,35/1.000 átomos de carbono.

[0049] A proporção total de grupos vinila do copolímero polar é preferivelmente superior a 0,01/1.000 átomos de carbono. Em outras concretizações preferidas, é pelo menos 0,05, pelo menos 0,08, pelo menos 0,10, pelo menos 0,12, pelo menos 0,15, pelo menos 0,20, pelo menos 0,25, pelo menos 0,30, pelo menos 0,35, pelo menos 0,40 de grupos vinila/1.000 átomos de carbono. Naturalmente, uma vez que um grupos vinila é um tipo específico de dupla-ligação carbono-carbono, a proporção total de grupos vinila para

uma determinada insaturada não excede a sua proporção total de duplas-ligações.

[0050] De preferência, a proporção de grupos vinila originários do comonômero poli-insaturado é pelo menos 0,03/1.000 átomos de carbono. Em outras concretizações preferidas, a proporção de grupos vinila originários do comonômero poli-insaturado é pelo menos 0,06, pelo menos 0,09, pelo menos 0,12, pelo menos 0,15, pelo menos 0,18, pelo menos 0,21, pelo menos 0,25, pelo menos 0,30, pelo menos 0,35 ou pelo menos 0,40/1.000 átomos de carbono.

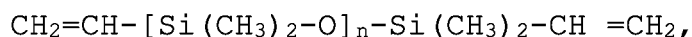
[0051] Dentro do contexto da presente invenção, é também possível usar um copolímero polar tendo grupos vinilideno, mas substancialmente sem grupos vinila, em que a proporção de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono originárias dos grupos vinilideno é pelo menos 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 ou pelo menos 0,35.

[0052] De preferência, o copolímero polar compreende as unidades derivadas de um comonômero poli-insaturado. Em uma concretização preferida, o comonômero poli-insaturado consiste de uma cadeia de átomos de carbono linear com pelo menos 8 átomos de carbono e pelo menos 4 átomos de carbono entre as duplas-ligações não conjugadas, das quais pelo menos uma é terminal.

[0053] Como os comonômeros poli-insaturados preferidos, os seguintes dienos podem ser mencionados: 1,7-octadieno,

1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, ou suas misturas. Além do mais, dienos como 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno ou suas misturas podem ser mencionados.

[0054] Siloxanos tendo a seguinte fórmula:



em que n é igual ou superior a 1, também podem ser usados como um comonômero insaturado. Como um exemplo, divinilsiloxanos, por exemplo, α,ω -divinilsiloxano, podem ser mencionados.

[0055] Em uma concretização preferida, o copolímero polar compreende unidades derivadas de um copolímero de olefina. De preferência, o comonômero de olefina é selecionado de etileno, uma $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ alfa-olefina, tal como propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou 1-noneno, ou suas misturas.

[0056] De preferência, o copolímero polar tem uma taxa de escoamento em fusão $\text{MFR}_{2,16/190^\circ\text{C}}$ na faixa de 0,5 a 70 g/10 min, particularmente, 1 - 55 g/10 min, especialmente, 1,5 - 40 g/10 min.

[0057] Quando o copolímero polar é preparado por copolimerização de uma olefina, tal como etileno, com um comonômero polar, opcionalmente na presença de um

comonômero poli-insaturado e/ou um copolímero de $C_3 - C_{20}$ alfa-olefina, isso é feito preferivelmente em um processo a alta pressão, resultando em polietileno de baixa densidade, ou em um processo a baixa pressão, na presença de um catalisador, por exemplo, um catalisador de cromo, Ziegler-Natta ou de sítio único, resultando em um polietileno uni- ou multimodal.

[0058] O polímero multimodal é produzido preferivelmente por mistura mecânica dos componentes, ou em um processo multiestágio em uma sequência de reações multietapa, tal como descrito no pedido de patente internacional WO 92/12182.

[0059] Quando do preparo do copolímero de etileno polar em um processo a alta pressão, a polimerização é geralmente conduzida a uma pressão de 1.200 a 3.500 bar e a uma temperatura de 150 a 350°C.

Descrição da mistura de componente (i) e componente (ii)

[0060] Em uma concretização preferida, os componentes poliméricos (i) e (ii) da composição polimérica reticulável da presente invenção são preparados separadamente, e são, subsequentemente, misturados entre eles para resultar em uma mistura.

[0061] De preferência, a composição polimérica reticulável compreende uma proporção de 5 a 60% em peso, particularmente, 8 a 50% em peso, mais particularmente, 10 - 40% em peso e, especialmente, 15 - 35% em peso do copolímero polar, com base no peso da composição polimérica reticulável.

[0062] Em uma concretização preferida, a composição polimérica reticulável compreende uma proporção total de unidades derivadas do comonômero polar de 100 a 800 micromols, particularmente, 150 a 700 micromols e, mais particularmente, 150 a 800 micromols, e, especialmente, 200 a 600 micromols por grama da composição polimérica reticulável. A proporção total de unidades comonoméricas polares também inclui aquela da poliolefina insaturada, se presente.

[0063] De preferência, a composição polimérica reticulável tem uma proporção total de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono superior a 0,30, particularmente, superior a 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55 ou superior a 0,60 duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono. A proporção total de duplas-ligações da composição polimérica reticulável é baseada em grupos vinila, vinilideno e trans-vinilideno/1.000 átomos de carbono do componente (i) e, se presente, em grupos vinila e vinilideno/1.000 átomos de carbono do componente (ii).

[0064] Além do mais, prefere-se que a composição polimérica reticulável tenha uma proporção total de grupos vinila/1.000 átomos de carbono superior a 0,05. De novo, a proporção total de grupos vinila inclui aqueles do copolímero polar, se presente. Em outras concretizações preferidas, a composição polimérica reticulável tem uma proporção total de grupos vinila/1.000 átomos de carbono de pelo menos 0,10, pelo menos 0,15, pelo menos 0,20, pelo menos 0,25, pelo menos 0,30, pelo menos 0,35, pelo menos 0,40 ou pelo menos 0,45.

[0065] Em uma concretização preferida, a composição polimérica reticulável de acordo com a presente invenção compreende ainda um agente de reticulação. No contexto da presente invenção, um agente de reticulação é definido como sendo qualquer composto capaz de gerar radicais, que podem iniciar uma reação de reticulação. De preferência, o agente de reticulação contém pelo menos uma ligação -O-O- ou pelo menos uma ligação -N=N-. Particularmente, o agente de reticulação é um peróxido conhecido no campo.

[0066] O agente de reticulação, por exemplo, um peróxido, é adicionado preferivelmente em uma proporção de 0,1 - 30% em peso, particularmente, 0,1 - 3,0% em peso, especialmente, 0,2 - 2,2% em peso, com base no peso da composição polimérica reticulável.

[0067] Como os peróxidos usados para reticulação, os seguintes compostos podem ser mencionados: peróxido de di-

t-amila, 2,5-di(t-butilperóxi)-2,5-dimetil-3-hexina, 2,5-di(t-butilperóxi)-2,5-dimetil-3-hexina, 2,5-di(t-butilperóxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de t-butilcumila, peróxido de di(t-butila), peróxido de dicumila, di(t-butilperoxiisopropil)benzeno, valerato de butil-4,4-bis(t-butilperóxi), 1,1-bis(t-butilperóxi)-3,3,5-trimetilcicloexano, benzoato de t-butilperóxi e peróxido de dibenzoíla.

[0068] De preferência, o peróxido é selecionado de 2,5-di(t-butilperóxi)-2,5-dimetilhexano, di(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de dicumila, peróxido de di(t-butila), ou suas misturas. Particularmente, o peróxido é peróxido de dicumila.

[0069] De preferência, a composição polimérica reticulável compreende ainda um retardador de queima. No contexto da presente invenção, um "retardador de queima" é definido como sendo um composto que reduz a formação de queima, durante a extrusão de uma composição polimérica, nas temperaturas de extrusão típicas usadas, se comparada com a mesma composição polimérica extrudada sem o dito composto. Além das propriedades de retardo de queima, o retardador de queima pode ocasionar, simultaneamente, outros efeitos como reforço, isto é, melhorar o desempenho de reticulação, durante a etapa de reticulação.

[0070] De preferência, o retardador de queima é selecionado de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno,

difeniletileno substituído ou não, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, ésteres e éteres contendo vinila monofuncionais, ou suas misturas. Particularmente, o retardador de queima é selecionado de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno substituído ou não, ou suas misturas. Especialmente, o retardador de queima é 2,4-difenil-4-metil-1-penteno.

[0071] De preferência, a proporção de retardador de queima está dentro da faixa de 0,005 a 1,0% em peso, particularmente, dentro da faixa de 0,01 a 0,8% em peso, com base no peso da composição de poliolefina reticulável. Outras faixas preferidas são de 0,03 a 0,75% em peso, 0,05 a 0,70% em peso e 0,10 a 0,50% em peso, com base no peso da composição de poliolefina reticulável.

[0072] A composição polimérica reticulável semicondutora pode compreender outros aditivos, tais como antioxidantes, estabilizadores, auxiliares de processamento e/ou agentes de reforço. Como o antioxidante, fenóis estericamente impedidos ou semi-impedidos, aminas aromáticas, aminas alifáticas estericamente impedidas, fosfatos orgânicos, tiocompostos, 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizada e suas misturas podem ser mencionados. Os agentes de reforço de reticulação típicos podem incluir compostos tendo um grupo alila, por exemplo, trialilcianurato e trialilisocianurato, e di-, tri- ou tetraacrilatos. Como outros aditivos, aditivos retardadores de formação de chama, agentes removedores ácidos, cargas

inorgânicas e estabilizadores de voltagem podem ser mencionados.

[0073] Se um antioxidante, opcionalmente uma mistura de dois ou mais antioxidantes, for usado, a proporção adicionada pode variar de 0,005 a 2,5% em peso, com base no peso da composição polimérica reticulável. Se a poliolefina insaturada for um polietileno insaturado, o ou os antioxidantes são adicionados preferivelmente em uma proporção de 0,005 a 0,8% em peso, particularmente, 0,01 a 0,60% em peso, particularmente, 0,05 a 0,50% em peso, com base no peso da composição polimérica reticulável. Se a poliolefina insaturada for um polipropileno insaturado, o ou os antioxidantes são adicionados preferivelmente em uma proporção de 0,005 a 2,0% em peso, particularmente, 0,01 a 1,5% em peso, especialmente, 0,05 a 1% em peso, com base no peso da composição polimérica reticulável.

[0074] Outros aditivos podem estar presentes em uma proporção de 0,005 a 3% em peso, particularmente, 0,005 a 2% em peso, com base no peso da composição polimérica reticulável. Os aditivos retardadores de formação de chama e as cargas inorgânicas podem ser adicionados em maiores proporções.

[0075] Da composição polimérica reticulável descrita acima, uma composição reticulada pode ser preparada por mistura com um agente de reticulação, seguido por tratamento sob condições de reticulação, aumentando, desse

modo, o nível de reticulação. A reticulação pode ser feita por tratamento a uma maior temperatura, por exemplo, a uma temperatura de pelo menos 160°C. Quando peróxidos são usados, a reticulação é geralmente iniciada por aumento da temperatura à temperatura de decomposição do peróxido correspondente. Quando o peróxido se decompõe, radicais são gerados dele. Esses radicais podem iniciar a reação de reticulação.

[0076] De preferência, a composição polimérica reticulada tem um valor de alongamento em cura a quente inferior a 175%, particularmente, inferior a 100%, especialmente, inferior a 90%, determinado de acordo com a norma IEC 60811-2-1. Os valores de alongamento em cura a quente são relacionados com o grau de reticulação. Quanto mais baixo o valor do alongamento em cura a quente, mais reticulado é o material.

[0077] Como vai ser demonstrado abaixo nos exemplos, a composição polimérica reticulável da presente invenção pode ser reticulada a uma velocidade de reticulação mais alta e resulta em uma composição polimérica reticulada, tendo uma resistência a ruptura elétrica aperfeiçoada, após envelhecimento a úmido. A velocidade de reticulação é um parâmetro importante. Se a formulação tiver um desempenho de reticulação aperfeiçoado, esse pode ser observado, por exemplo, pelo fato de que leva um tempo mais curto para atingir um certo grau de reticulação. Se for esse o caso, então isso pode ser utilizado de diferentes modos: por

operação da linha de cabo a uma maior velocidade de linha, ou um perfil de temperatura de reticulação mais baixo pode ser usado no tubo de vulcanização. Um modo de avaliar a velocidade de reticulação é determinar o tempo necessário para atingir, por exemplo, 90% do valor de torque final (M90%). O tempo necessário é referido como T90%. Se o valor de M90% torque for para a formulação de referência, é determinado se esse valor pode ser comparado com o tempo necessário para que as formulações inventivas atinjam esse valor M90% do material de referência. Se uma formulação tiver um menor valor T90% do que o da referência usada, isto é, essa formulação atingir o valor de torque alvejado, após um período de tempo mais curto, demonstra que essa formulação é reticulada mais rapidamente. Na prática, isso significa que o material pode ser operado com uma maior velocidade de linha em uma linha de cabo. Outro modo de utilizar esse desempenho de reticulação aperfeiçoado é reduzir a proporção de peróxido necessária para atingir um certo grau de reticulação.

[0078] Aumentando-se o campo elétrico aplicado a um sistema de isolamento, o material dielétrico vai alcançar uma ruptura elétrica a um certo valor, a denominada resistência a ruptura. Isso envolve um escoamento repentino destrutivo de corrente levando a uma rota condutiva pelo material dielétrico, que não pode mais suportar uma voltagem aplicada.

[0079] Um dielétrico é usualmente utilizado a um campo nominal bem abaixo da resistência a ruptura, mas um tipo diferente de processos de degradação (envelhecimento), por exemplo, arborescência em água, pode reduzir a resistência a ruptura com o tempo, possivelmente a níveis tão baixos que o sistema falha durante uso.

[0080] Há vários modos de avaliar a resistência do material isolante à degradação por arborescência em água. Na presente invenção, o método é baseado no modelo de cabos consistindo de uma camada semicondutora interna e uma camada semicondutora externa. O isolamento tem uma espessura de 1,5 mm. As condições de envelhecimento são 9 kV/mm, 50 Hz, 85°C na área do condutor cheia de água, 70°C na água circundante, e um tempo de envelhecimento de 1.000 h. A resistência a ruptura dos modelos de cabo é determinada antes e após o envelhecimento. Como mostrado abaixo nos exemplos, a determinação das propriedades de retardo por arborescência em água de um material polimérico pode ser feita com base nas medidas de resistência a ruptura elétrica, após envelhecimento em água. Os polímeros tendo ainda uma alta resistência a ruptura, após envelhecimento em água, são considerados como tendo uma resistência aperfeiçoada à formação de árvores de água.

[0081] Em uma concretização preferida, a composição polimérica reticulada tem uma resistência a ruptura elétrica de pelo menos 50 kV/mm, após 1.000 h de envelhecimento a úmido, nas condições de envelhecimento

descritas nessa seção. Particularmente, a resistência a ruptura elétrica é pelo menos 55, pelo menos 60, ou pelo menos 65 kV/mm. O material semicondutor usado no teste do modelo de cabo, como ambos semicondutores interno e externo, pode ser descrito da seguinte maneira: um polímero de poli (etileno-co-acrilato de butila) com um teor de acrilato de butila de 1.300 micromols, contendo 40% em peso de um negro de fumo condutor. A composição é estabilizada com um antioxidante do tipo poliquinolina e contém 1% em peso de um peróxido, como um agente de reticulação.

[0082] Da composição polimérica reticulável da presente invenção, um artigo multicamada pode ser preparado, em que pelo menos uma camada compreende a dita composição polimérica. Quando a reticulação é iniciada, um artigo multicamada reticulado é obtido. De preferência, o artigo multicamada (reticulado ou não) é um cabo, particularmente, um cabo de força.

[0083] No contexto da presente invenção, um cabo de força é definido como sendo um cabo de transferência de energia que opera a qualquer voltagem. A voltagem aplicada ao cabo de força pode ser alternada (AC), direta (DC) ou transiente (impulso). Em uma concretização preferida, o artigo multicamada é um cabo de força operando a voltagens superiores a 1 kV. Em outras concretizações preferidas, o cabo de força, preparado de acordo com a presente invenção, opera a voltagens superiores a 6 kV, superiores a 10 kV ou superiores a 33 kV.

[0084] O artigo multicamada pode ser preparado em um processo no qual a composição reticulável da presente invenção, em combinação com um agente de reticulação, é aplicada a um substrato por extrusão. Nesse processo de extrusão, a sequência de mistura dos componentes da composição reticulável pode ser variada, como explicado abaixo.

[0085] De acordo com uma concretização preferida, a poliolefina insaturada e o copolímero polar são misturados entre eles e com um ou mais antioxidantes, possivelmente em combinação com outros aditivos, em pelotas sólidas ou em pó dos diferentes componentes poliméricos ou por mistura em fusão, seguida por formação de pelotas do banho líquido. Subsequentemente, o agente de reticulação, de preferência, um peróxido, e, opcionalmente, um retardador de queima e/ou um reforçador de reticulação são adicionados às pelotas ou ao pó, em uma segunda etapa. Alternativamente, o retardador de queima e/ou o reforçador de reticulação podem ser adicionados já no primeiro estágio, juntamente com o ou os antioxidantes. As pelotas finais são alimentadas à extrusora, por exemplo, uma extrusora de cabos.

[0086] De acordo com outra concretização preferida, em vez de um processo de duas etapas, a poliolefina insaturada e o copolímero polar, de preferência, na forma de pelotas ou pó, o ou os antioxidantes e o agente de reticulação, e, opcionalmente, um retardador de queima e/ou outros

aditivos, tal como um reforçador de reticulação, são adicionados a uma extrusora de mistura, de rosca única ou dupla. De preferência, a extrusora de mistura opera sob um controle de temperatura cuidadoso.

[0087] De acordo com uma outra concretização preferida, uma mistura de todos os componentes, isto é, incluindo o ou os antioxidantes e o agente de reticulação e, opcionalmente, um retardador de queima e/ou outros aditivos, tal como um reforçador de reticulação, são adicionados às pelotas ou pó feito da poliolefina insaturada e do copolímero polar.

[0088] De acordo com outra concretização preferida, as pelotas feitas da poliolefina insaturada e do copolímero polar, contendo ainda, opcionalmente, antioxidante(s) e aditivos adicionais, são preparadas em uma primeira etapa, por exemplo, por mistura em fusão. Essas pelotas, obtidas da mistura em fusão, são depois alimentadas à extrusora de cabos. Subsequentemente, o agente de reticulação e opcionalmente um retardador de queima e/ou um reforçador de reticulação são alimentadas ao alimentador ou diretamente na extrusora de cabos. Alternativamente, o agente de reticulação e/ou o retardador de queima e/ou o reforçador de reticulação já são adicionados às pelotas, antes da alimentação dessas pelotas à extrusora de cabos.

[0089] De acordo com outra concretização preferida, as pelotas feitas da poliolefina insaturada e do copolímero

polar, sem quaisquer componentes adicionais, são alimentadas à extrusora. Subsequentemente, o ou os antioxidantes, o agente de reticulação e, opcionalmente, um retardador de queima, opcionalmente em combinação com outros aditivos, tal como um reforçador de reticulação, são alimentadas ao alimentador ou diretamente alimentadas no banho líquido polimérico dentro da extrusora de cabos. Alternativamente, pelo menos um desses componentes, isto é, o agente de reticulação, retardador de queima, reforçador de reticulação, antioxidante, ou uma mistura desses componentes já é adicionado às pelotas, antes da alimentação dessas pelotas à extrusora de cabos.

[0090] De acordo com outra concretização preferida, uma mistura-padrão altamente concentrada é preparada. A mistura-padrão pode compreender um ou mais dos seguintes componentes: antioxidante(s), retardador de queima e/ou reforçador de reticulação e agente de reticulação. O copolímero polar também pode ser proporcionado a uma mistura-padrão. Além do mais, é possível proporcionar cada um dos aditivos mencionados acima em uma mistura-padrão separada. A uma ou mais misturas-padrões são depois adicionadas ou misturadas com a poliolefina insaturada e, opcionalmente, o copolímero polar, se já não proporcionados em uma mistura-padrão. Se houver qualquer componente não adicionado pela mistura-padrão, esse componente tem que estar presente nas pelotas ou pó usados, a partir do início ou têm que ser adicionados separadamente, antes ou durante o processo de extrusão.

[0091] Quando da produção de um cabo de força por extrusão, a composição polimérica pode ser aplicada no condutor metálico e/ou pelo menos em uma camada de revestimento dele, por exemplo, uma camada semicondutora ou camada isolante. As condições de extrusão típicas são mencionadas no pedido de patente internacional WO 93/08222.

EXEMPLOS

Métodos de teste / métodos de medida

a) Determinação do teor de duplas-ligações para os polímeros sem as unidades derivadas de um comonômero polar

[0092] O procedimento descrito abaixo é para ser usado para essas poliolefinas, em particular, as poliolefinas insaturadas, que não têm nada ou menos de 0,4% em peso de unidades comonoméricas polares. Se unidades comonoméricas polares estão presentes, o procedimento descrito no item (b) é usado.

[0093] O procedimento para a determinação do número de grupos vinila/1.000 átomos de carbono é baseado no método da norma ASTM D-3124-72. Nesse método, uma descrição detalhada para a determinação de grupos vinilideno/1.000 átomos de carbono é apresentada, com base em 2,3-dimetil-1,3-butadieno. O procedimento de preparação de amostra descrito foi aplicado para a determinação de grupos

vinila/1.000 átomos de carbono, grupos vinilideno/1.000 átomos de carbono e grupos trans-vinilideno/1.000 átomos de carbono na presente invenção. No entanto, para a determinação do coeficiente de extinção para esses tipos de duplas-ligações, os seguintes três compostos foram usados: 1-deceno para vinila, 2-metil-1-hepteno para vinilideno e trans-4-deceno para trans-vinilideno, e o procedimento, como aquele descrito na norma ASTM D-3124, seção 9, foi seguido.

[0094] A proporção total de duplas-ligações foi analisado por meio de espectrometria na região do infravermelho (IR) e apresentada como a proporção de ligações de vinila, ligações de vinilideno e ligações de trans-vinilideno, respectivamente.

[0095] Os filmes finos foram prensados a uma espessura de 0,5 - 1,0 mm. A espessura efetiva foi medida. A análise de espectrometria na região do infravermelho em tempo real (FT-IR) foi conduzida em um aparelho Perkin Elmer 2000. Quatro varreduras foram registradas com uma resolução de 4 cm^{-1} .

[0096] Uma linha de base foi estendida de 980 cm^{-1} a cerca de 840 cm^{-1} . As alturas dos picos foram determinadas em torno de 888 cm^{-1} para vinilideno, em torno de 910 cm^{-1} para vinila e em torno de 965 cm^{-1} para trans-vinilideno. A proporção de duplas-ligações/1.000 átomos de carbono foi calculada usando as seguintes fórmulas:

vinilideno/1.000 átomos de carbono = $(14 \times A) / (18,24 \times L \times D)$

vinila/1.000 átomos de carbono = $(14 \times A) / (13,13 \times L \times D)$

trans-vinilideno/1.000 átomos de carbono = $(14 \times A) / (15,14 \times L \times D)$

nas quais:

A: absorvância (altura do pico);

L: espessura do filme em mm; e

D: densidade do material (g/cm³).

(b) Determinação da proporção de duplas-ligações para os polímeros tendo unidades derivadas de um comonômero molar e tendo um teor de comonômero polar superior a 0,4% em peso

[0097] O procedimento corresponde àquele descrito acima, com a exceção da definição da linha de base. Para a definição da linha de base, consultar a Tabela 2. O procedimento foi usado para o copolímero polar e para aquelas poliolefinas insaturadas tendo unidades originárias

de um comonômero polar, em uma proporção superior a 0,4% em peso.

[0098] O teor de duplas-ligações para o componente (ii) é baseado na soma de vinila/1.000 átomos de carbono e vinilideno/1.000 átomos de carbono.

(c) Determinação do teor de vinila originário do composto poli-insaturado

[0099] O número de grupos vinila originários do comonômero poli-insaturado (isto é, nesse exemplo, 1,7-octadieno) por 1.000 átomos de carbono foi determinado como apresentado a seguir.

[0100] Os polímeros inventivos 1 - 3 e o polímero de referência 4 foram produzidos no mesmo reator, usando, basicamente, as mesmas condições, isto é, temperatura e pressão. Depois, considera-se que o nível de base de grupos vinila, isto é, aqueles formados pelo processo sem a adição de agente de transferência de cadeia, resultando em grupos vinila, é igual para os polímeros 1 - 3. Esse nível de base é então subtraído dos números medidos dos grupos vinila nos polímeros 1 - 3, resultando, desse modo, no número de grupos vinila/1.000 átomos de carbono, que resultam do comonômero poli-insaturado.

[0101] Todos os polímeros foram polimerizados em um reator tubular de alta pressão, a uma pressão de 1.000 a

3.000 bar e a uma temperatura de 100 a 300°C. Todos os polímeros têm uma densidade dentro da faixa de 0,920 - 0,925 g/cm³.

(d) Medidas de densidade

[0102] A densidade foi determinada em uma placa de pressão ou de um cordão do equipamento MFR. No caso de uma placa, essa foi comprimida a 175°C, e a taxa de resfriamento usada foi de 15°C/min. Um pedaço foi cortado do cordão ou da placa, e esse pedaço foi depois condicional em água em ebulição por 30 minutos, seguido por resfriamento por 1 h (material ainda mantido em água). Depois, a medida de densidade foi feita em uma coluna de densidade. Parte desse procedimento segue a norma ASTM D2839.

(e) Medidas em elastógrafo ("elastograph") do grau de reticulação

[0103] O grau de reticulação foi determinado em um equipamento Göttfert Elastograph®. As medidas foram conduzidas por uso de placas circulares moldadas por compressão. Primeiro, uma placa circular foi comprimida a 120°C, 2 min sem pressão, seguido por 2 min a 5 t. Depois, a placa circular foi resfriada à temperatura ambiente. No elastógrafo, a evolução do torque é medida em função do tempo de reticulação a 180°C. Os valores de torque

registrados são aqueles atingidos após 10 minutos de reticulação a 180°C.

[0104] Nas medidas de torque, que foram conduzidas como explicado acima, a evolução do torque em função de tempo é monitorada. Além disso, o tempo para atingir um certo grau de cura foi registrado como um modo para determinar as propriedades de reticulação. Aqui, o grau de cura foi selecionado para ser de 90% do valor de torque final em um material de referência (aqui, Exemplo Comparativo 1 e Exemplo Comparativo 2, respectivamente). Esse valor de torque é então referido como o valor M90%, e o tempo necessário para atingir o respectivo valor M90% é o denominado valor T90%. O valor de M90%cura é determinado de acordo com a equação apresentada abaixo, na qual o valor $M_{\text{máx}}$ é o valor de torque máximo atingido e $M_{\text{mín}}$ é o valor de torque mínimo na curva. O cálculo é feito de acordo com a seguinte equação:

$$M90\%cura = M_{\text{mín}} + 0,90 (M_{\text{máx}} - M_{\text{mín}}).$$

[0105] Esse valor de M90%cura foi calculado para a formulação comparativa 1 e a formulação comparativa 2, consultar na parte dos exemplos. Desse valor de M90%cura, foi calculado o T90%. Quando menor o tempo necessário para atingir o M90% para a respectiva formulação comparativa, maior a velocidade de reticulação.

(f) Medida de cura a quente e deformação permanente

[0106] O alongamento em cura a quente e a deformação permanente foram determinados em placas reticuladas. Essas placas foram preparadas como a seguir. Primeiramente, as pelotas foram fundidas a 115°C, em torno de 10 bar, por 2 minutos. Depois, a pressão foi aumentada a 200 bar, seguido por aumento rápido da temperatura até 165°C. O material foi mantido a 165°C por 25 minutos, e após esse tempo, foi resfriado à temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento de 15°C/min. A espessura da placa foi em torno de 1,8 mm.

[0107] O alongamento em cura a quente, bem como a deformação permanente, foram determinados em amostras tiradas das placas reticuladas. Essas propriedades foram determinadas de acordo com a norma IEC 60811-2-1. No teste de cura a quente, uma forma de haltere do material testado é equipada com um peso correspondente a 20 N/cm². Esse corpo de prova é colocado em uma estufa a 200°C, e, após 15 minutos, o alongamento é medido. Subsequentemente, o peso é removido e a amostra é deixada relaxar por 5 minutos. Depois, a amostra é tirada da estufa e é resfriada à temperatura ambiente. A deformação permanente é determinada.

(g) Taxa de escoamento em fusão

[0108] A taxa de escoamento em fusão é equivalente ao termo "índice de fusão", e é determinado de acordo com a

norma ISO 1133, e é indicado em g/10 min. A taxa de escoamento em fusão é determinada a diferentes cargas, tal como 2,16 kg (MFR₂). A taxa de escoamento em fusão é determinada a uma temperatura de 190°C.

(h) Teste de envelhecimento a úmido

[0109] O envelhecimento a úmido é baseado em um procedimento descrito em um artigo por Land H. G. e Schädlich H., "Model Cable Test for Evaluating the Ageing Behaviour under Water Influence of Compounds for Medium Voltage Cables", Conference Proceedings of Jicable 91, 24 a 28 de junho de 1991, Versaille, França.

[0110] As propriedades de envelhecimento a úmido foram avaliadas em minicabos (modelos de cabos). Esses cabos consistem de um fio de Cu, no qual uma camada semicondutora interna, uma camada isolante e uma camada semicondutora externa são aplicadas. O modelo de cabo tem a seguinte construção: camada semicondutora interna de 0,7 mm, camada isolante de 1,5 mm e camada semicondutora externa de 0,15 mm. Os cabos são extrudados e vulcanizados, isto é, o material é reticulado. Após isso, os modelos de cabo são pré-condicionados a 80°C por 72 h.

[0111] O fio de Cu é removido e depois substituído por um fio de Cu mais fino. Os cabos são colocados em um banho de água, para serem envelhecidos por 1.000 h sob tensão elétrica, e a uma temperatura de 70°C da água circundante,

e a uma temperatura da água na área do condutor de 85°C. A resistência a ruptura inicial, bem com a resistência a ruptura após 1.000 h de envelhecimento a úmido, são determinadas.

[0112] Os cabos foram preparados e envelhecidos como descrito abaixo:

Pré-condicionamento: 80°C, 72 h

Voltagem aplicada: 9 kV / 50 Hz

Tensão elétrica (máx.): 9 kV/mm

Tensão elétrica (média): 6 kV/mm

Temperatura do condutor: 85°C

Temperatura do banho de água: 70°C

Tempo de envelhecimento: 1.000 h

Água deionizada no condutor e fora dele: se não for indicado de outro modo

Cinco corpos de prova com um comprimento ativo de 0,50 m de cada cabo foram envelhecidos.

[0113] Os corpos de prova foram submetidos a testes de ruptura em corrente alternada (rampa de voltagem: 100 kV/min) e os valores de Weibull de 63,2% da resistência a ruptura (tensão de campo na camada semicondutora interna) são determinados, antes e depois de envelhecimento.

Polímeros

(a) poliolefina insaturada

[0114] Os polímeros 1 - 3 são copolímero de etileno: poli (etileno-co-1,7-octadieno) contendo diferentes níveis de 1,7-octadieno.

(b) Copolímero polar

[0115] Os polímeros 5 e 6 são ambos copolímeros de etileno polares, um poli (etileno-co-acrilato de butila) contendo diferentes proporções de acrilato de butila.

[0116] O polímero 7 é um copolímero de etileno polar, um poli (etileno-co-acrilato de metila).

[0117] O polímero 8 é um terpolímero de etileno polar que contém etileno, 1,7-octadieno e acrilato de butila.

(c) Referência

[0118] O polímero 4 é um homopolímero de etileno, que é usado como o material de referência.

[0119] Mais dados sobre os polímeros podem ser encontrados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Proporção e tipo de duplas-ligações nos polímeros 1 - 4.

Amostra	MFR _{2,16/190} °C (g/10 min)	Propor- ção to- tal de duplas- ligações /1.000 C	Propor- ção to- tal de vinila/ 1.000 C	Vinila de dieno/ 1.000 C	Vinili- deno/ 1.000 C	Trans- vinili- deno/ 1.000 C
Polímero 1	2,7	1,17	0,82	0,71	0,24	0,11
Polímero 2	2,0	0,60	0,31	0,20	0,23	0,06
Polímero 3	2,0	0,53	0,26	0,15	0,21	0,06
Polímero 4	2,0	0,37	0,11	-	0,22	0,04

Tabela 2. Características dos copolímeros de etileno polares 5 a 8.

Amostra	MFR _{2,16/190} °C (g/10 min)	Tipo de acri- lato	Teor de acri- lato (% em peso)	Vinila /1.000 C	Vinila de di- eno /1.000 C	Vinili- deno/ 1.000C	Propor- ção total de du- plas- liga- ções/ 1.000 C (vini- la + vini- lideno
Polímero 5	~ 8,0	acri- lato de butila	~ 17,0	0,10 ^a	-	0,22 ^a	0,32
Polímero 6	~ 4,0	acri- lato de butila	~ 21,0	0 ^b	-	0,18 ^b	0,18
Polímero 7	~ 8,0 - 9,0	acri- lato de metila	~ 13,0	0,13 ^c	-	0,25 ^c	0,38
Polímero 8	~ 7,2	acri- lato de butila	16,8	0,41 ^d	0,31	0,16 ^d	0,57

a: linha de base entre 917 e 868 cm⁻¹

b: linha de base entre 918 e 868 cm⁻¹

c: linha de base entre 929 e 872 cm^{-1}

d: linha de base entre 919 e 868 cm^{-1}

[0120] Usando os polímeros descritos acima, as formulações são preparadas. Outros detalhes sobre as formulações são proporcionados na Tabela 3.

[0121] A proporção de unidades derivadas de um copolímero polar é apresentada em micromols por grama de polímeros ou composição polimérica reticulável, e é calculada como descrito a seguir.

[0122] 1 g de formulação contém X% em peso do copolímero de etileno polar. O copolímero de etileno polar contém Y% em peso de unidades comonoméricas polares. O peso molecular da unidade comonomérica polar usado ($M_{\text{unidade comonomérica polar}}$) tem que ser introduzido, por exemplo, 86 g/mol para metacrilato de metila e 128 g/mol para acrilato de butila.

$$[(1 \times 0,23 \times 0,17) / 128] = 305 \times 10^{-6} \text{ mols (ou 305 micromols)}$$

[0123] Os dois componentes, isto é, o componente (i) e o componente (ii) foram misturados no estado em fusão, em uma extrusora ou em uma câmara de mistura Brabender, e depois pelletizados.

Tabela 3a. Resumo das composições copoliméricas usadas.

Amostra	Comp. (i)	Comp. (ii), proporção por g de composição polimérica reticulável	comonômero polar, proporção em micromols/g de composição polimérica reticulável	Teor de AO (%)	Agente de reticulação (%)	Retardador de queima (%)
Form. inventiva 1	Polímero 1	Polímero 6, 20 % em peso	328 micromols	~ 0,2	1,90	-
Form. inventiva 2	Polímero 3	Polímero 6, 20% em peso	328 micromols	~ 0,2	1,90	
Ex. Comp. 1	Polímero 4	Polímero 6, 20% em peso	328 micromols	~ 0,2	1,90	-
Form. inventiva 3	Polímero 2	Polímero 5, 23% em peso	305 micromols	~ 0,2	1,85	0,35
Form. inventiva 4	Polímero 2	Polímero 8, 23% em peso	305 micromols	~ 0,2	1,85	0,35
Ex. Comp. 2	Polímero 4	Polímero 5, 23% em peso	305 micromols	~ 0,2	1,85	0,35
Form. inventiva 5	Polímero 2	Polímero 7, 23% em peso	348 micromols	~ 0,2	1,90	0,40
Form. inventiva 6	Polímero 3	Polímero 6, 15% em peso	246 micromols	~ 0,25	2,20	0,40
Ex. Comp. 3	Polímero 4	Polímero 8, 23% em peso	305 micromols	~ 0,2	1,85	0,35
Ex. Comp. 4	Polímero 3	-	-	~ 0,2	2,10	0,40

[0124] O antioxidante (AO) é 4,4'-tiobis (2-t-butil-5-metilfenol) (número CAS 96-69-5).

[0125] O agente de reticulação é peróxido de dicumila (número CAS 80-43-3).

[0126] O retardador de queima é 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (número CAS 6382-80-7).

Tabela 3b. Resumo do teor calculado de duplas-ligações/1.000 átomos de carbono nas composições misturadas usadas.

Amostra	Componente (i)	Componente (ii)	Teor de duplas-ligações/1.000 C calculado
Formulação inventiva 1	Polímero 1 (79,8%)	Polímero 6 (20%)	0,97
Formulação inventiva 2	Polímero 3 (79,8%)	Polímero 6 (20%)	0,46
Exemplo Comparativo 1	Polímero 4 (79,8%)	Polímero 6 (20%)	0,33
Formulação inventiva 3	Polímero 2 (76,8%)	Polímero 5 (23%)	0,53
Formulação inventiva 4	Polímero 2 (76,8%)	Polímero 8 (23%)	0,59
Exemplo Comparativo 2	Polímero 4 (76,8%)	Polímero 5 (23%)	0,36
Formulação inventiva 5	Polímero 2 (76,8%)	Polímero 7 (23%)	0,55
Exemplo Comparativo 3	Polímero 4 (76,8%)	Polímero 8 (23%)	0,42
Exemplo Comparativo 4	Polímero 3	-	0,53

[0127] O teor total de duplas-ligações no componente (i) é baseado em vinila, vinilideno e trans-vinilideno, como descrito acima.

[0128] O teor total de duplas-ligações no componente (ii) é baseado em vinila e vinilideno, como descrito acima.

[0129] O cálculo é baseado na formulação contendo apenas antioxidante.

Tabela 3c. Resumo do teor calculado de grupos vinila/1.000 átomos de carbono nas composições misturadas usadas.

Amostra	Componente (i)	Componente (ii)	Teor de grupos vinila/1.000 C calculado
Formulação inventiva 1	Polímero 1 (79,6%)	Polímero 6 (20%)	0,65
Formulação inventiva 2	Polímero 3 (79,6%)	Polímero 5 (20%)	0,207
Exemplo comparativo 1	Polímero 4 (79,86%)	Polímero 6 (20%)	0,21
Formulação inventiva 3	Polímero 2 (76,8%)	Polímero 5 (23%)	0,26
Formulação inventiva 4	Polímero 2 (76,8%)	Polímero 8 (23%)	0,33
Exemplo comparativo 2	Polímero 4 (76,8%)	Polímero 5 (20%)	0,11
Formulação inventiva 5	Polímero 2 (76,8%)	Polímero 7 (23%)	0,27
Exemplo comparativo 3	Polímero 4 (76,8%)	Polímero 8 (23%)	0,18
Exemplo comparativo 4	Polímero 3	-	0,26

[0130] Esses cálculos são baseados na proporção total de vinila no componente (i) e no teor total de grupos vinila no componente (ii).

[0131] As propriedades de reticulação foram avaliadas por medidas em elastógrafo Göffert, conduzidas a 180°C. Em alguns casos, as propriedades de cura a quente foram medidas. Com propriedades de cura a quente, quer-se mencionar alongamento em cura a quente e a deformação permanente, medidos sob as condições indicadas na parte experimental.

Tabela 4. Resumo dos resultados de reticulação.

Amostra	Valor do elastógrafo (Nm)	Tempo para torque correspondente a T90% na referência (s)	Alongamento em cura a quente (%)	Deformação permanente (%)
Formulação inventiva 1	0,95	90*	22,7	0
Formulação inventiva 2	0,63	156*	59,8	2,8
Exemplo comparativo 1	0,54	224*	88,7	3,0
Formulação inventiva 3	0,70	204**	43,2	0,9
Formulação inventiva 4	0,72	198**	38,0	-0,5
Exemplo comparativo 2	0,67	226**	49,1	0
Formulação inventiva 5	0,65		37,2	-0,3
Exemplo comparativo 3			51,9	1,9
Exemplo comparativo 4			29,0	0

* tempo para atingir 0,45 Nm, que é o valor M90% no Exemplo comparativo 1. As formulações inventivas 1 e 2 são comparadas com o Exemplo comparativo 1.

** tempo para atingir 0,61 Nm, que o valor M90% no Exemplo comparativo 2. As formulações inventivas 3 e 4 são comparadas com o Exemplo Comparativo 2.

[0132] Como se pode observar dos exemplos, as formulações com um maior nível de duplas-ligações e grupos vinila atingiram valores de alongamento em cura a quente mais baixos, valores mais baixos na deformação permanente e valores de torque mais altos. Tudo isso indica que esse materiais são mais reticulados. As formulações inventivas 1 e 2, quando comparadas com a formulação comparativa 1, têm também valores T90% mais baixos. Isso mostra que essas formulações reticulam com uma maior velocidade de

reticulação. As mesmas tendências são também observadas nas formulações inventivas 4 e 5 e no Exemplo comparativo 2.

Tabela 5. Resumo dos resultados de envelhecimento a úmido.

Amostra	Velocidade de linha na vulcanização (min ⁻¹)	E _{b3%} (0 h) (kV/min)	E _{b3%} (1.000 h) (kV/min)
Formulação inventiva 3	5	88,6	48,8
Formulação inventiva 4	5	> 88,5	47,3
Formulação inventiva 5	5	> 90,1	82,1
Formulação inventiva 6	5	> 90,2	59,7
Formulação inventiva 7	6	> 93,8	63,4
Exemplo Comparativo 3	5	86,0	42,1
Exemplo Comparativo 4	5	> 86,8	40,8

[0133] Como se pode observar na Tabela 5, as formulações contendo o componente polar [componente (ii)] originam valores de E_b mais altos após 1.000 h de envelhecimento a úmido.

[0134] Também é digno de nota que o modelo de cabo, que foi vulcanizado com uma maior velocidade de linha (formulação inventiva 6 com velocidade de linha de 6,0/min), também resultou em um valor de E_b maior, após envelhecimento a úmido. Isso mostra claramente que é possível combinar propriedades de reticulação aperfeiçoadas, isto é, nesse caso, velocidade de reticulação, com propriedades de resistência a arborescência em água aperfeiçoadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica reticulável, **caracterizada** pelo fato de que compreende:

- (i) uma poliolefina insaturada tendo uma proporção total de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono superior a 0,37, com base na norma ASTM D-3124-72, em que a linha de base é estendida de 980 cm^{-1} a em torno de 840 cm^{-1} , e as alturas dos picos são determinadas em torno de 888 cm^{-1} para vinilideno, em torno de 910 cm^{-1} para vinila e em torno de 965 cm^{-1} para trans-vinilideno e a proporção de unidades derivadas de comonômero polar é inferior a 150 micromols por grama de poliolefina insaturada; e
- (ii) um copolímero polar, tendo uma proporção de unidades derivadas de comonômero polar superior a 500 micromols por grama de copolímero polar.

2. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina insaturada tem uma proporção total de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono de pelo menos 0,45, com base na norma ASTM D-3124-72, em que a linha de base é estendida de 980 cm^{-1} a em torno de 840 cm^{-1} , e as alturas dos picos são determinadas em torno de 888 cm^{-1} para vinilideno, em torno de 910 cm^{-1} para vinila e em torno de 965 cm^{-1} para trans-vinilideno.

3. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que pelo menos parte das duplas-ligações carbono-carbono é grupos vinila.

4. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina insaturada tem uma proporção total de grupos vinila/1.000 átomos de carbono superior a 0,11, com base na norma ASTM D-3124-72, em que a linha de base é estendida de 980 cm^{-1} a em torno de 840 cm^{-1} , e a altura do pico é determinada em torno de 910 cm^{-1} para vinila.

5. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina insaturada é preparada por copolimerização de um monômero de olefina e pelo menos um comonômero poli-insaturado.

6. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina insaturada tem uma proporção total de grupos vinila/1.000 átomos de carbono que têm origem no comonômero poli-insaturado de pelo menos 0,03, com base na norma ASTM D-3124-72, em que a linha de base é estendida de 980 cm^{-1} a em torno de 840 cm^{-1} , e a altura do pico é determinada em torno de 910 cm^{-1} para vinila.

7. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **caracterizada** pelo fato de que pelo menos um comonômero poli-insaturado é um dieno.

8. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada** pelo fato de que o dieno é selecionado de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno ou suas misturas.

9. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada** pelo fato de que o dieno é selecionado de siloxanos tendo a seguinte fórmula:



em que n é igual ou superior a 1.

10. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 9, **caracterizada** pelo fato de que o monômero de olefina é etileno.

11. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 10, **caracterizada** pelo fato de que o polietileno insaturado é produzido por polimerização radicalar em alta pressão.

12. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 10 ou 11, **caracterizada** pelo fato de que o polietileno insaturado compreende ainda unidades derivadas de comonômeros de alfa-olefinas de 3 a 20 átomos de carbono.

13. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina insaturada compreende ainda unidades derivadas de um comonômero polar, selecionado de acrilatos, metacrilatos, acetato de vinila, e suas misturas.

14. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizada** pelo fato de que o copolímero polar é preparado por copolimerização de um monômero de olefina e um comonômero polar.

15. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 14, **caracterizada** pelo fato de que o monômero de olefina é selecionado de etileno, alfa-olefinas de 3 a 20 átomos de carbono e suas misturas.

16. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 14 ou 15, **caracterizada** pelo fato de que o comonômero polar é selecionado de acrilatos, metacrilatos, acetato de vinila, e suas misturas.

17. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **caracterizada** pelo fato de que o copolímero polar compreende ainda unidades derivadas de um comonômero poli-insaturado.

18. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizada** pelo fato de que:

- a poliolefina insaturada é preparada por copolimerização de etileno com um comonômero de dieno; e
- o copolímero polar é preparado por copolimerização de etileno com um comonômero polar.

19. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 18, **caracterizada** pelo fato de que:

- a poliolefina insaturada é preparada por copolimerização de etileno com um comonômero de dieno e, adicionalmente, um comonômero de alfa-olefina de 3 a 20 átomos de carbono e/ou um comonômero polar; e
- o copolímero polar é preparado por copolimerização de etileno com um comonômero polar, e adicionalmente um comonômero de alfa-olefina de 3 a 20 átomos de carbono e/ou um comonômero de dieno.

20. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, **caracterizada** pelo fato de que tem uma proporção total de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono superior a 0,3, com base na norma ASTM D-3124-72, em que a linha de base é estendida de 980 cm^{-1} a em torno de 840 cm^{-1} , e as alturas dos picos são determinadas em torno de 888 cm^{-1} para vinilideno, em torno de 910 cm^{-1} para vinila e em torno de 965 cm^{-1} para trans-vinilideno.

21. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, **caracterizada** pelo fato de que tem uma proporção total de unidades derivadas do comonômero polar de 100 a 800 micromols por grama da composição polimérica reticulável.

22. Composição polimérica reticulada, **caracterizada** pelo fato de que é obtida por tratamento da composição polimérica reticulável como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 21, sob condições de reticulação.

23. Composição polimérica reticulada de acordo com a reivindicação 22, **caracterizada** pelo fato de que tem um valor de alongamento em cura a quente inferior a 175%, determinado de acordo com a norma IEC 60811-2-1.

24. Composição polimérica reticulada de acordo com a reivindicação 22 ou 23, **caracterizada** pelo fato de que tem uma resistência a ruptura elétrica de pelo menos 45 kV/min, após 1.000 h de envelhecimento a uma temperatura de banho de água de 70°C e uma temperatura de condutor de 85°C e uma tensão elétrica de 9 kV/mm.

25. Processo para preparar uma composição polimérica reticulada, **caracterizado** pelo fato de que a composição polimérica reticulável, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 21, é misturada com um agente de reticulação, e a mistura é tratada sob condições de reticulação.

26. Artigo multicamada reticulável, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada compreende a composição polimérica reticulável como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 21.

27. Artigo multicamada reticulado, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada compreende a composição polimérica reticulada como definida em qualquer uma das reivindicações 22 a 24.

28. Artigo multicamada reticulado de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pelo fato de que é um cabo elétrico.

29. Processo para preparação de um artigo multicamada reticulado, **caracterizado** pelo fato de que a composição polimérica reticulável como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 21 e um agente de reticulação são aplicados a um substrato por extrusão, seguido por tratamento sob condições de reticulação.

30. Processo de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que a poliolefina insaturada, o copolímero polar e um ou mais antioxidantes e o agente de reticulação, são misturados em uma única etapa, seguida por alimentação da mistura obtida na extrusora.

31. Processo de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que a composição polimérica reticulável é misturada com um ou mais antioxidantes, seguida por combinação da mistura obtida com o agente de reticulação, e alimentação da mistura final à extrusora.

32. Processo de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que a poliolefina insaturada e o copolímero polar são misturados conjuntamente em fusão com pelo menos um antioxidante, a mistura sendo formada em pelotas, e um agente de reticulação é adicionado às pelotas, antes ou durante a extrusão.

33. Processo de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que um banho líquido da poliolefina insaturada e do copolímero polar é proporcionado na extrusora, seguida por adição de antioxidante(s) e agente de reticulação no alimentador ou no banho líquido, simultaneamente ou em etapas subsequentes.

34. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 30 a 33, **caracterizado** pelo fato de que são usados, em combinação com o antioxidante e/ou o agente de reticulação, um retardador de queima e/ou um reforçador de reticulação e/ou outros aditivos.