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

(11) **PI 0611644-2 B1**

(22) Data do Depósito: 01/06/2006

(45) Data de Concessão: 05/09/2017

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

(51) Int.Cl.: C08L 23/02; C08L 23/08; B32B 27/32; C08K 5/10; H01B 3/00

(30) Prioridade Unionista: 08/06/2005 EP 050123520

(73) Titular(es): BOREALIS TECHNOLOGY OY

(72) Inventor(es): ANNIKA SMEDBERG; PERRY NYLANDER; DETLEF WALD; NIGEL HAMPTON

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, bem como uma processabilidade aperfeiçoada, 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 residência 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] A despeito 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, opcionalmente em combinação com características de processamento aperfeiçoadas.

[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;

(ii) um copolímero polar; e

(iii) um composto de éster de glicerol.

[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.

Componente (i)

[0016] De preferência, a poliolefina pode ser toda poliolefina que seja adequada como uma camada isolante ou semicondutora de um cabo elétrico. A seleção e a composição da poliolefina varia, dependendo se a composição é intencionada como uma camada isolante de um cabo elétrico ou como uma camada semicondutora interna ou externa de um cabo elétrico. De preferência, um homopolímero de polietileno e/ou um copolímero de polietileno é usado. Desse modo, a poliolefina pode ser composta de homopolímero de polietileno e/ou copolímeros de etileno, em que os copolímeros são copolímeros enxertados e/ou podem ser polímeros de etileno e um ou mais comonômeros, que são copolimerizáveis com etileno. Os comonômeros adequados são, por exemplo, C_3 - C_{20} alquil α-olefinas. Os exemplos preferidos para as C_3 - C_{20}

alquil α-olefinas são propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno e 1-octeno.

[0017] De preferência, a poliolefina compreende unidades derivadas de comonômeros polares, opcionalmente em combinação com as unidades derivadas de C_3 - C_{20} comonômero(s). De preferência, como as unidades monoméricas polares, os compostos contendo grupos hidroxila, grupos alcóxi, grupos carbonila, grupos carboxila, e grupos de ésteres são usados.

[0018] Particularmente, as unidades comonoméricas polares são selecionadas do grupo de acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila e acetatos de vinila. Mais particularmente, os comonômeros polares são selecionados de acrilatos de C_1 - C_6 alquila, metacrilatos de C_1 - C_6 alquila e acetato de vinila. Especialmente, os comonômeros polares são selecionados de acrilatos de C_1 - C_4 alquila, tal como acrilato de metila, etila, propila ou butila.

[0019] 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. O tipo de acrilato de comonômero polar é preferido em relação aos acetatos, devido à sua melhor resistência a degradação térmica a alta temperatura.

[0020] De preferência, a poliolefina tem uma proporção de unidades derivadas do comonômero polar inferior a 150 micromols, particularmente, inferior a 125 micromols, mais particularmente, inferior a 100 micromols, ainda mais particularmente, inferior a 85 micromols e, especialmente, inferior a 70 micromols por grama de poliolefina.

[0021] Em uma concretização preferida, a poliolefina é um homopolímero de etileno. A expressão "homopolímero de etileno", como aqui usada, se refere a um polietileno que consiste substancialmente, isto é, a pelo menos 99% em peso, particularmente, pelo menos 99,5% em peso e, especialmente, pelo menos 99,8% em peso de etileno.

[0022] De preferência, a poliolefina é polimerizada em um reator de alta pressão, ou em uma autoclave ou em um reator tubular, a uma pressão entre 1.200 e 3.500 bar, e a uma temperatura entre 150 e 350°C.

[0023] Está também dentro do âmbito desta invenção que a poliolefina, de preferência, um homopolímero de polietileno e/ou um copolímero de polietileno, é polimerizada em um processo de baixa pressão. Nesse caso, a poliolefina é preferivelmente multimodal.

[0024] Em uma concretização preferida, o polietileno contém pelo menos 60% em peso de unidades monoméricas de etileno. Nas outras modalidades preferidas, o polietileno

contém pelo menos 80% em peso ou pelo menos 90% em peso de unidades monoméricas de etileno.

[0025] A expressão "modalidade de um polímero" se refere à forma da sua curva de distribuição de peso molecular (MWD), isto é, a aparência do gráfico da fração ponderal do polímero em função do seu peso molecular. Se o polímero for produzido por mistura mecânica dos componentes ou em um processo de etapas sequenciais, isto é, utilizando reatores acoplados em série e usando diferentes condições em cada reator, as diferentes frações poliméricas misturadas ou produzidas nos diferentes reatores vão as suas próprias distribuições de peso molecular, que podem diferir consideravelmente entre elas.

[0026] A curva de distribuição de peso molecular do polímero final resultante pode ser vista como a superposição das curvas de distribuição de peso molecular dos componentes / frações poliméricos, que vão apresentar, consequentemente, dois ou mais máximos distintos ou pelo menos ampliados distintamente, comparada com as curvas para as frações individuais. Um polímero mostrando essa curva de distribuição de peso molecular é chamado "bimodal" ou "multimodal", respectivamente.

[0027] A mistura ou modalidade também pode ter efeitos nos outros tipos de distribuições, tal como a distribuição da composição.

[0028] Os polímeros multimodais podem ser produzidos por mistura (por mistura de pelotas ou por mistura dos diferentes componentes no estado em fusão) dos componentes, ou podem ser produzidos diretamente em vários tipos de processos por exemplo, aqueles descritos no pedido de patente internacional WO92/12182.

[0029] A poliolefina multimodal é preferivelmente produzida em um processo multiestágio em uma sequência de reações multietapa, tal como descrito no pedido de patente internacional WO 92/12182.

[0030] O catalisador para a produção da poliolefina, de preferência, homopolímero de polietileno ou copolímero de polietileno, pode ser cromo, Ziegler-Natta ou, particularmente, um catalisador de sítio único. Os catalisadores de sítio único são descritos nas patentes EP 688 794 e EP 949 274, e nos pedidos de patentes internacionais WO 9512622 e WO 00/34341. Os veículos de catalisadores devem ser selecionados para minimizar os resíduos no polímero.

[0031] Em outra concretização preferida da presente invenção, a poliolefina é uma poliolefina insaturada, tendo uma proporção de duplas-ligações/1.000 átomos de carbono de pelo menos 0,1. Com referência à poliolefina, 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.

[0032] 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.

[0033] Em uma concretização preferida, a proporção total de duplas-ligações carbono-carbono é 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, pelo menos 0,35, superior a 0,37, 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 ou pelo menos 0,80/1.000 átomos de carbono.

[0034] A proporção total de grupos vinila é preferivelmente pelo menos 0,04/1.000 átomos de carbono. Nas outras concretizações preferidas, é pelo menos 0,08, 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, 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 0,75 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.

[0035] 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.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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/cm^3.

[0039] 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/cm^3.

[0040] A poliolefina pode ser unimodal ou multimodal, por exemplo, bimodal.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] Siloxanos tendo a seguinte fórmula:

$CH_2=CH-[Si(CH_3)_2-O]_n-Si(CH_3)_2-CH=CH_2$,

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.

[0045] 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.

[0046] Como já indicado acima, é também possível usar comonômeros polares, opcionalmente em combinação com o ou os

comonômeros de 3 a 20 átomos de carbono. Como as unidades comonoméricas polares para a poliolefina insaturada, podem ser mencionadas aquelas já listadas acima. Além do mais, a proporção de unidade comonoméricas polares, dentro da poliolefina insaturada, corresponde à proporção já mencionada acima, quando da discussão da poliolefina em termos mais genéricos.

[0047] 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, metalocenos de compostos de metais de transição, não metalocenos 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.

[0048] 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.

Componente (ii)

[0049] A composição polimérica reticulável da presente invenção compreende ainda um copolímero polar.

[0050] 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.

[0051] De preferência, como um comonômero polar, compostos contendo grupos hidroxila, grupos alcóxi, grupos carbonila, grupos carboxila e grupos éster são usados.

[0052] Particularmente, os compostos contendo grupos carboxila e/ou éster são usados e, mais particularmente, o composto é selecionado dos grupos de acrilatos e acetatos. O tipo acrilato de comonômero polar é preferido em relação aos acetatos, devido à sua melhor resistência a degradação térmica a alta temperatura.

[0053] 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 C_1 - C_6 alquila, metacrilatos de C_1 - C_6 alquila e acetato de vinila. Particularmente, o copolímero polar compreende um copolímero de etileno com C_1 - C_4 alquila, tais como acrilatos de metila, etila, propila ou butila.

[0054] 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.

[0055] De preferência, o copolímero polar é preparado por copolimerização de um monômero de olefina e um comonômero polar.

[0056] 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.

[0057] De preferência, o copolímero polar tem uma proporção de unidades derivadas dos comonômeros polares superior a 500 micromols por grama de copolímero polar.

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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.

[0066] Siloxanos tendo a seguinte fórmula:

$CH_2=CH-[Si(CH_3)_2-O]_n-Si(CH_3)_2-CH=CH_2$,

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.

[0067] 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 C_3 - C_{20} alfa-olefina, tal como propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou 1-noneno, ou suas misturas.

[0068] De preferência, o copolímero polar tem uma taxa de escoamento em fusão $MFR_{2,16/190°C}$ na faixa de 0,5 a 70 g/10 min, particularmente, 1 - 55 g/10 min, especialmente, 1,5 - 40 g/10 min.

[0069] 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.

[0070] 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.

[0071] 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.

Componente (iii)

[0072] Um outro componente essencial da composição polimérica reticulável da presente invenção é um composto de éster de glicerol. Dentro do contexto da presente invenção, um composto de éster de glicerol é um éster obtido por esterificação de glicerol ou poliglicerol com pelo menos um ácido carboxílico.

[0073] Em uma concretização preferida, o composto de éster de glicerol tem uma fórmula (I) de

$$R^1O[C_3H_5(OR^2)O]_nR^3 \qquad (I)$$

na qual $n \geq 1$, de preferência, $n = 1 - 25$, R^1, R^2 e R^3 são iguais ou diferentes, de preferência, indicam hidrogênio ou o resíduo de um ácido carboxílico com 8 a 24 átomos de carbono na molécula. O composto de fórmula geral (I) é um monômero ou poli (éster de glicerol), no qual pelo menos um grupo OH forma um éster com um ácido carboxílico com 8 a 24 átomos de carbono. De preferência, o composto de fórmula (I) é um monoéster, isto é, contém um resíduo de um ácido

carboxílico com 8 a 24 átomos de carbono por molécula. Além disso, o ácido carboxílico formador de éster forma, de preferência, o éster com um grupo hidroxílico primário do composto de glicerol. O composto de fórmula (I) pode incluir 1 a 25, de preferência, 1 a 20, particularmente, 1 a 15, especialmente, 3 a 8 unidades de glicerol, isto é, n na fórmula (I) é preferivelmente 1 a 25, 1 a 20, 1 a 15 ou 3 a 8.

[0074] Quando R^1, R^2 e R^3 na fórmula (I) não indicam hidrogênio, indicam o resíduo de um ácido carboxílico com 8 a 24 átomos de carbono. Esses ácidos carboxílicos podem ser saturados ou insaturados e ramificados ou não. Os exemplos não limitantes desses ácidos carboxílicos são ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linolênico e ácido linoléico. Quando o resíduo de ácido carboxílico é insaturado, a insaturação pode ser utilizada para ligar o composto de fórmula (I) à poliolefina da composição e, desse modo, impedir, efetivamente a migração do composto da composição. Na fórmula (I), R^1, R^2 e R^3 podem indicar o mesmo resíduo de ácido carboxílico, tal estearoíla, ou diferentes resíduos de ácido carboxílico, tais como estearoíla e oleoíla.

[0075] Em uma concretização preferida, os componentes (i), (ii) e (iii) da composição polimérica reticulável da presente invenção são preparados e/ou proporcionados separadamente, e são subsequentemente misturados entre eles, para resultar em uma mistura.

Composição polimérica reticulável (a mistura)

[0076] De preferência, o composto de éster de glicerol está presente em uma proporção de 0,05 a 2% em peso, com base no peso da composição polimérica reticulável.

[0077] 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.

[0078] 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.

[0079] De preferência, a composição polimérica reticulável tem uma proporção total de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono superior a 0,05, particularmente, superior a 0,10, superior a 0,15, superior a 0,20, superior a 0,25, superior a 0,30, superior a 0,35,

superior a 0,40, superior a 0,45, superior a 0,50, superior a 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).

[0080] 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.

[0081] Em uma concretização preferida, a composição polimérica reticulável compreende um poli (glicol etilênico). De preferência, o poli (glicol etilênico) tem um peso molecular numérico médio na faixa de 1.000 a 50.000.

[0082] 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.

[0083] O agente de reticulação, por exemplo, um peróxido, é adicionado preferivelmente em uma proporção de 0,1 - 30% em peso, particularmente, 0,15 - 2,6% em peso, especialmente, 0,2 - 2,2% em peso, com base no peso da composição polimérica reticulável.

[0084] 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.

[0085] 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.

[0086] 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.

[0087] 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.

[0088] 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.

[0089] 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.

[0090] 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 o componente de poliolefina (i) da composição polimérica reticulável for um polietileno, 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 o componente de poliolefina (i) for um polipropileno, 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.

[0091] Em uma concretização preferida, a composição polimérica reticulável compreende como um outro aditivo um poli (glicol propilênico), que é um polímero de glicol propilênico ou copolímero de glicol propilênico, de preferência, um copolímero de glicol propilênico, particularmente, um copolímero em bloco de glicol propilênico e, especialmente, um copolímero em bloco de glicol propilênico compreendendo glicol propilênico e glicol etilênico. Particularmente, o copolímero em bloco de glicol propilênico é de fórmula:

$HO(CH_2CH_2O)_x(CH(CH_3)(CH_2O)_y(CH_3CH_2O)_zH$, ou

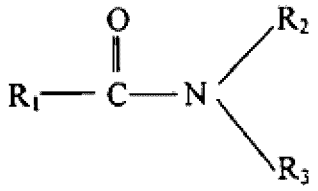
$HO(CH(CH_3)CH_2O)_x(CH_2CH_2O)_y(CH(CH_3)CH_2O)_zH$.

[0092] Adicionalmente, prefere-se que o polímero de glicol propilênico, como definido acima, de preferência, um copolímero em bloco de glicol propilênico compreendendo glicol etilênico tenha um peso molecular de 2.500 a 40.000 g/mol, particularmente, de 2.800 a 35.000 g/mol, mais particularmente, de 3.100 a 33.000 g/mol e, especialmente, o peso molecular do poli (glicol propilênico) seja cerca de 10.000 g/mol. Adicionalmente, prefere-se que a proporção calculada das unidades de glicol etilênico, no glicol propilênico total, de preferência, copolímero em bloco de glicol propilênico, varie de 40 a 60%, particularmente, de

45 a 55%, mais particularmente, de 48 a 52% e, especialmente, o valor preferido é cerca de 50%.

[0093] Também, um pentaeritritol pode ser a base para essas estruturas em bloco (compreendendo unidades de glicol propilênico e glicol etilênico), como descrito acima.

[0094] Como um outro aditivo, a composição polimérica reticulável compreende, de preferência, um éster de ácido graxo de fórmula geral:



na qual R_1 é o resíduo de um ácido graxo, que é uma cadeia de hidrocarboneto saturado alifático com preferivelmente 1 a 30 átomos de carbono, particularmente, 1 a 20 átomos de carbono. Prefere-se adicionalmente que a cadeia de hidrocarboneto saturado alifático seja não ramificada. R_2 e R_3 podem ser cada um resíduo orgânico, mas prefere-se que R_2 ou R_3 seja uma cadeia de hidrocarboneto saturado alifático, particularmente, um álcool saturado alifático não ramificado, mais particularmente, um álcool saturado alifático não ramificado com 1 a 30 átomos de carbono, e, especialmente, R_2 ou R_3 é etanol.

[0095] Além do mais, prefere-se que R_2 ou R_3 seja polioxietileno ou polioxipropileno, particularmente,

polioxietileno ou polioxipropileno compreendendo 6 a 24, mais particularmente, 6 a 12 ligações de éter. Especialmente, prefere-se que R_2 seja um álcool como definido acima e R_3 seja polioxietileno ou polioxipropileno como definidos acima.

[0096] Os ésteres de ácidos graxos contendo grupo amido particularmente preferidos são polioxietileno-monoetanolamida de ácidos graxos alquílicos (CAS 157707-44-3), e deles os componentes especialmente preferidos são polietóxi-etileno-monoetanolamida de ácidos graxos de óleo de coco (CAS 68425-44-5).

[0097] Outro aditivo preferido para a composição polimérica reticulável é um ácido graxo etoxilado e/ou propoxilado, que é um ácido graxo como definido acima, que compreende resíduos de polioxietileno e/ou polioxipropileno, como definidos acima, no grupo éster. Prefere-se que os ácidos graxos etoxilados e/ou propoxilados sejam adutos de propileno - etileno de ácido oléico, particularmente, com 6 a 24, mais particularmente, 6 a 12 ligações de éter por cadeia.

[0098] Um ácido graxo etoxilado preferido é um produto de condensação de óxido de etileno de um ácido graxo saturado, com uma densidade (50°C) de aproximadamente 1.000 kg/m^3, um ponto de fusão de 34 a 42°C e com uma viscosidade (50°C) de cerca de 50 mPa x s (Akzo Nobel, Besal Fintex 10, como na folha de dados emitida em 21.03.2000).

[0099] Outro aditivo preferido é um pentaeritritol etoxilado e/ou propoxilado, que pode ser uma mistura de um pentaeritritol etoxilado e um pentaeritritol propoxilado, ou pode ser um composto que é etoxilado e propoxilado dentro da mesma molécula. De preferência, é de fórmula $C(CH_2O)CH_2CH_2O)_nH)_4$, na qual n é 30 a 500, particularmente, 30 a 300, mais particularmente, 50 a 200 e, especialmente, 100 - 200. Além do mais, prefere-se que o componente pentaeritritol etoxilado ou propoxilado ou uma mistura de etoxilado e propoxilado, de preferência, de fórmula $C(CH_2O)CH_2CH_2O)_nH)_4$, tenha um peso molecular de 7.000 a 30.000 g/mol, particularmente, de 18.000 a 25.000 g/mol e seja, especialmente, cerca de 20.000 g/mol. Além do mais, prefere-se que o componente pentaeritritol etoxilado, de preferência, de fórmula $C(CH_2O)CH_2CH_2O)_nH)_4$, tenha um ponto de fusão, medido de acordo com a norma ISO3016, de 50 a 70°C, particularmente, de 55 a 60°C e seja, especialmente, cerca de 60°C. A densidade medida, de acordo com a norma DIN 51562 (70°C), varia para o pentaeritritol etoxilado, de preferência, de fórmula $C(CH_2O)CH_2CH_2O)_nH)_4$, de 900 a 1.150 g/cm^3, particularmente, 950 a 1.000 g/cm^3 e seja, especialmente, cerca de 1.085 g/cm^3. Prefere-se, adicionalmente, que a viscosidade em fusão para o pentaeritritol etoxilado, de preferência, de fórmula $C(CH_2O)CH_2CH_2O)_nH)_4$, medida de acordo com a norma DIN 51562 (70°C), varie, de preferência, entre 3.000 e 6.000 mm^2/s, particularmente, 3.500 a 5.500 mm^2/s, especialmente, 4.000 a 5.000 mm^2/s.

[0100] Prefere-se, especialmente, que o pentaeritritol etoxilado seja um pentaeritritol ramificado baseado em copolímero de óxido de etileno, com a fórmula $C(CH_2O)CH_2CH_2O)_{450}H)_y$, tendo um peso molecular de cerca de 20.000 g/mol, um ponto de fusão (ISO 3016) de cerca de 60°C, uma densidade a 70°C (DIN 515620) de cerca de 1.085 g/cm^3 e uma viscosidade em fusão a 70°C (DIN 51562) de 4.000 - 5.000 mm^2/s (Clariant, folha de dados de poliglicol P100/20000 emitida em 03 de janeiro).

[0101] 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.

[0102] 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 até a temperatura de decomposição do peróxido correspondente. Quando o peróxido se decompõe, radicais são

gerados dele. Esses radicais podem então iniciar a reação de reticulação.

[0103] 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.

[0104] 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.

[0105] 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.

[0106] 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.

[0107] 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.

[0108] 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.

[0109] 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.

[0110] 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.

[0111] 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. Nos exemplos apresentados a seguir sobre a sequência de mistura, faz-se referência à poliolefina [isto é, o componente (i) em geral]. No entanto, as seguintes afirmações são aplicáveis ao homopolímero de olefina, bem como à poliolefina insaturada tendo uma proporção de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono de pelo menos 0,1. Além do mais, as seguintes afirmações são aplicáveis ao copolímero polar, tendo duplas-ligações originárias de comonômeros poli-insaturados, bem como os copolímeros polares tendo nada ou uma proporção muito baixa de duplas-ligações.

[0112] De acordo com uma concretização preferida, a poliolefina, o copolímero polar e o composto de éster de glicerol 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.

[0113] De acordo com outra concretização preferida, em vez de um processo de duas etapas, a poliolefina, o copolímero polar e o composto de éster de glicerol, 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.

[0114] 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, copolímero polar e composto de éster de glicerol.

[0115] De acordo com outra concretização preferida, as pelotas feitas da poliolefina, copolímero polar e composto de éster de glicerol, 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.

[0116] De acordo com outra concretização preferida, as pelotas feitas de poliolefina, copolímero polar e composto de éster de glicerol, 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. O composto de éster de glicerol pode ser adicionado nessa etapa em vez de conjuntamente com os antioxidantes, agente de reticulação, retardador de queima e os outros aditivos usados. 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.

[0117] 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 composto de éster de glicerol 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 um ou mais misturas-padrões são depois adicionadas ou misturadas com a poliolefina, o copolímero polar e, opcionalmente, o composto de éster de glicerol, 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.

[0118] 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

[0119] O procedimento descrito abaixo é 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.

[0120] 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.

[0121] 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.

[0122] 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}.

[0123] 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 x A) / (18,24 x L x D)

vinila/1.000 átomos de carbono = (14 x A) / (13,13 x L x D)

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

nas quais:

A: absorbância (altura do pico);

L: espessura do filme em mm; e

D: densidade do material (g/cm^3).

(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

[0124] 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.

[0125] 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

[0126] 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.

[0127] Os polímeros 1 - 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 - 4. 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.

[0128] 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/cm^3.

(d) Medidas de densidade

[0129] 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

[0130] 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.

[0131] 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 $M_{máx}$ é o valor de torque máximo atingido e $M_{mín}$ é o valor de torque mínimo na curva. O cálculo é feito de acordo com a seguinte equação:

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

[0132] 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

[0133] 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.

[0134] 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/cm^2. 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

[0135] 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 indicada em g/10 min. A taxa de escoamento em fusão é determinada a diferentes cargas, tal como 2,16 kg (MFR_2). A taxa de escoamento em fusão é determinada a uma temperatura de 190°C.

(h) Teste de envelhecimento a úmido

[0136] 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.

[0137] 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.

[0138] 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.

[0139] 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

[0140] Cinco corpos de prova com um comprimento ativo de 0,50 m de cada cabo foram envelhecidos.

[0141] 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.

(i) Medida das propriedades de extrusão

[0142] Os dois compostos usados para os testes de extrusão foram preparados por mistura em fusão dos ingredientes em uma extrusora PRISM. Essas pelotas foram depois alimentadas à extrusora usada para os testes de desempenho de extrusão.

[0143] Os testes de extrusão foram feitos em uma extrusora Maillefer de 60 mm (24 D). O tipo de rosca usado é de um tipo convencional usado para os compostos reticulável por peróxido. Os ajustes de temperatura são 110, 115, 120, 125°C. A produtividade (kg/h), a temperatura e a pressão do banho líquido foram determinadas a 20, 35, 50 e 70 rpm. A pressão do banho líquido foi registrada por um dispositivo convencional, para medida da pressão do banho líquido de um banho líquido polimérico dentro de uma extrusora. A temperatura do banho líquido foi medida manualmente com um instrumento de termopar. Esse dispositivo foi colocado diretamente no banho líquido oriundo da cabeça da extrusora. O valor registrado foi a média de duas medidas. A produtividade foi medida por extrusão do banho líquido polimérico oriundo da extrusora em uma placa pré-pesada, por um determinado período de tempo. O peso do plástico gerado durante esse período determinado foi determinado e a produtividade em kg/h foi calculada. O valor registrado foi a média de duas medidas.

Polímeros

Componente poliolefina (i)

[0144] Os polímeros 1 - 3 são os polímeros poli (etileno-co-1,7-octadieno) contendo diferentes níveis de 1,7-octadieno.

[0145] O polímero 4 é um homopolímero de etileno.

Componente copolímero polar (ii)

[0146] O polímero 5 é um polímero poli (etileno-co-acrilato de butila), isto é, um copolímero polar preparado por copolimerização de etileno com o comonômero polar de acrilato de butila.

[0147] O polímero 6 é um terpolímero de etileno polar que contém etileno, 1,7-octadieno e acrilato de butila.

[0148] Outras informações sobre os polímeros 1 - 6 são proporcionadas 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)	Proporção total de duplas-ligações /1.000 C	Proporção total de vinila/ 1.000 C	Vinila de dieno/ 1.000 C	Vinilideno/ 1.000 C	Transvinilideno/ 1.000 C
Polímero 1	2,7	1,17	0,82	0,71	0,24	0,11
Polímero 2	2,0	0,53	0,26	0,15	0,21	0,06
Polímero 3	2,0	0,60	0,31	0,20	0,23	0,06
Polímero 4	2,0	0,37	0,11	-	0,22	0,04

Tabela 2. Características dos copolímeros de etileno polares, Polímeros 5 - 6.

Amostra	$MFR_{2,16/190°C}$ (g/10 min)	Tipo de acrilato	Teor de acrilato (% em peso)	Vinila/1.000 C	Vinila /1.000 C de dieno	Vinilideno/ 1.000C	Proporção total de duplas-ligações/ 1.000 C
Polímero 5	~ 4	acrilato de butila	~ 21	0[a]	-	0,18[a]	0,18
Polímero 6	~ 7,2	acrilato de butila	~ 16,8	0,41[b]	0,31	0,16[b]	0,57

a: linha de base entre 918 e 868 cm^{-1}

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

[0149] Como explicado acima, a proporção total de duplas-ligações do copolímero polar é baseada na proporção de grupos vinila e na proporção de grupos vinilideno.

[0150] Usando os polímeros descritos acima, as formulações são preparadas. Outros detalhes sobre as formulações são proporcionados na Tabela 3.

[0151] A proporção de unidades comonoméricas polares dentro da composição polimérica foi calculada como explicado acima, fazendo-se referência ao exemplo apresentado a seguir.

[0152] 1 g de formulação contém 23% em peso do copolímero de etileno polar. O copolímero de etileno polar contém 17% 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.

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

Tabela 3. Formulações para os experimentos de reticulação e dados de reticulação.

Amostra	Comp. (i)	Comp. (ii) e a sua proporção por g de composição polimérica reticulável	Teor de AO (%)	Componente (iii) de composto de éster de glicerol (% em peso)	Agente de reticulação (%)
Form. inventiva 1	Polímero 1	acrilato de butila, 328 micromols	0,2	0,2	1,0
Form. inventiva 2	Polímero 2	acrilato de butila, 328 micromols	0,2	0,2	1,9
Form. inventiva 3	Polímero 4	acrilato de butila, 328 micromols	0,2	0,2	1,9

Tabela 4. Formulações usadas para os testes de envelhecimento a úmido.

Amostra	Comp. (i)	Comp. (ii), proporção por g de composição polimérica reticulável	Proporção de comp. de éster de glicerol (% em peso)	Teor de AO (%)	Agente de reticulação (%)	Retardador de queima (%)
Form. inventiva 4	Polímero 4	Polímero 5, 164 micromols	0,2	~ 0,2	1,82	0,45
Ex. Comp. 1	Polímero 4	Polímero 5, 164 micromols	-	~ 0,2	1,82	0,45
Form. inventiva 5	Polímero 4	Polímero 5, 328 micromols	0,2	~ 0,2	1,85	0,35
Form. inventiva 6	Polímero 3	Polímero 6, 305 micromols	0,2	~ 0,2	1,85	0,35
Ex. Comp. 2	Polímero 3	Polímero 6 305164 micromols	-	~ 0,2	1,85	0,35

[0153] O antioxidante (AO) é 4,4'-tiobis (2-t-butil-5-metilfenol) (número CAS 96-69-5).

[0154] O agente de reticulação é peróxido de dicumila (número CAS 80-43-3).

[0155] O retardador de queima é 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (número CAS 6382-80-7).

[0156] O aditivo é poli (éster de glicerol) (número CAS 68953-55-9).

Tabela 5a. Resumo do teor calculado de duplas-ligações/1.000 átomos de carbono em algumas das composições de mistura usadas.

Amostra	Componente (i)	Componente (ii)	Teor de duplas-ligações/1.000 C calculado
Formulação inventiva 1	Polímero 1 (79,6%)	Polímero 5 (20%)	0,967
Formulação inventiva 2	Polímero 2 (79,6%)	Polímero 5 (20%)	0,458
Formulação inventiva 3	Polímero 4 (79,6%)	Polímero 5 (20%)	0,331
Formulação inventiva 6	Polímero 3 (79,6%)	Polímero 6 (23%)	0,591
Formulação inventiva 2	Polímero 3 (79,8%)	Polímero 6 (23%)	0,592

[0157] O teor total de duplas-ligações no componente (i) é baseado em vinila, vinilideno e trans-vinilideno, como descrito acima.

[0158] O teor total de duplas-ligações no componente (ii) é baseado em vinila e vinilideno, como descrito acima.

[0159] O cálculo é baseado na formulação contendo antioxidante e componente (iii), se presente.

Tabela 5b. Resumo do teor calculado de grupos vinila/1.000 átomos de carbono em algumas das composições de mistura usadas.

Amostra	Componente (i)	Componente (ii)	Teor de grupos vinila/1.000 C calculado
Formulação inventiva 1	Polímero 1 (79,6%)	Polímero 5 (20%)	0,653
Formulação inventiva 2	Polímero 2 (79,6%)	Polímero 5 (20%)	0,207
Formulação inventiva 3	Polímero 4 (79,6%)	Polímero 5 (20%)	0,088
Formulação inventiva 6	Polímero 3 (79,6%)	Polímero 6 (23%)	0,332
Formulação inventiva 2	Polímero 3 (79,8%)	Polímero 6 (23%)	0,332

[0160] Esses cálculos são baseados na proporção total de vinila no componente (i) e no teor total de vinila no componente (ii).

Tabela 6. Dados de reticulação e dados de velocidade de cura.

Amostra	Valor do elastógrafo (Nm)	Tempo para torque correspondente a T90% na referência (s)	Alongamento em cura a quente (%)	Deformação permanente (%)
Formulação inventiva 1	0,79	84*	22,9	0,4
Formulação inventiva 2	0,61	144*	60,1	1,2
Formulação inventiva 3	0,51	239*	87,7	2,8

* tempo para atingir 0,45 Nm, que é o valor M90% na formulação inventiva 3. As formulações inventivas 1 e 2 são comparadas com a formulação inventiva 3 para que se tenha uma comparação tendo um teor mais baixo de duplas-ligações e grupos vinila.

[0161] 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 esses materiais são mais reticulados. As formulações inventivas 1

e 2, quando comparadas com a formulação inventiva 3 (que tem o teor mais baixo de duplas-ligações e grupos vinila), têm também valores T90% mais baixos. Isso mostra que essas formulações (com um teor mais alto de duplas-ligações e vinila) reticulam com uma maior velocidade de reticulação, comparadas com o composto tendo uma proporção mais baixa de duplas-ligações e grupos vinila.

Tabela 7. Resumo dos resultados de envelhecimento a úmido.

Amostra	$Eb_{63\%}$ (0 h) (kV/min)	$Eb_{63\%}$ (1.000 h) (kV/min)
Formulação inventiva 4	91,3	71,2
Exemplo Comparativo 1	> 90,6	39,9
Formulação inventiva 5	82,3	84,1
Formulação inventiva 6	89,6	80,5
Exemplo Comparativo 2	> 88,5	47,3

[0162] Os resultados da Tabela 7 indicam claramente que a resistência a ruptura elétrica, após envelhecimento a úmido, é significativamente aperfeiçoada, quando do uso de uma combinação de poliolefina, copolímero polar e composto de éster de glicerol.

Tabela 8. Dados das formulações usadas nos testes de produtividade.

Amostra	Componente (i)	Componente (ii), copolimero polar, tipo e proporção por grama de composição polimérica reticulável	Componente (iii), composto de éster de glicerol (% em peso)
Formulação inventiva 7	Polímero 4	Acrilato de butila, 328 micromols	0,2
Exemplo Comparativo 3	Polímero 4	Acrilato de butila, 328 micromols	-

[0163] Ambas as formulações que vão ser comparadas entre elas não incluem um agente de reticulação.

Tabela 9. Pressão do banho líquido.

Amostra	Form. inv. 7 (bar)	Ex. Comp. 3 (bar)
20 rpm	85	90
35 rpm	100	107
50 rpm	112	120
70 rpm	125	130

Tabela 10. Temperatura do banho líquido.

Amostra	Form. inv. 7 (°C)	Ex. Comp. 3 (°C)
20 rpm	131,9	134,1
35 rpm	140,9	142,0
50 rpm	149,9	147,5
70 rpm	153,5	156,1

Tabela 11. Produtividade.

Amostra	Form. inv. 7 (kg/h)	Ex. Comp. 3 (kg/h)
20 rpm	19,02	19,28
35 rpm	34,46	34,82
50 rpm	51,27	51,77
70 rpm	73,11	73,49

[0164] Como se pode notar na Tabela 11, a formulação inventiva e os exemplos comparativos apresentam a mesma produtividade nas rotações por minuto (rpm) investigadas. As características de processamento aperfeiçoadas podem ser, por exemplo, notadas na temperatura do banho líquido atingida e na pressão do banho líquido atingida, a um número determinado de rpm ou a uma certa produtividade. Como as duas formulações apresentam produções idênticas, vai-se apenas comparar o desempenho a um determinado número de rpm. Se a pressão do banho líquido ou a temperatura do banho líquido atingida a um determinado número de rpm ou produtividade for mais baixa, isso significa que, desde que haja normalmente peróxido presente na formulação, o risco

para pré-cura, queima, é reduzido, se um material puder ser extrudado na mesma produtividade, mas atingindo, por exemplo, uma temperatura do banho líquido mais baixa. Isso mostra que a formulação inventiva 7 apresenta propriedades de processamento aperfeiçoadas, sem sacrificar a produtividade.

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 de pelo menos 0,1, 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 tendo uma proporção de unidades de comonômero polar inferior a 150 micromols por grama de poliolefina;

(ii) um copolímero polar tendo uma proporção de unidades de comonômero polar superior a 500 micromols por grama de copolímeros polares; e

(iii) um composto de éster de glicerol.

2. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina é um homo- ou copolímero de olefina.

3. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina é polietileno.

4. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizada** pelo fato de que a

poliolefina compreende ainda unidades derivadas de um comonômero polar selecionado de acrilatos, metacrilatos e acetato de vinila.

5. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina insaturada tem 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.

6. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizada** pelo fato de que pelo menos parte das duplas-ligações carbono-carbono é grupos vinila.

7. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina insaturada tem uma proporção total de grupos vinila/1.000 átomos de carbono de pelo menos 0,04, 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.

8. 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 um monômero de olefina e pelo menos um comonômero poli-insaturado.

9. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato de que a poliolefina insaturada tem uma proporção total de grupos vinila/1.000 átomos de carbono originários do 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.

10. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 8 ou 9, **caracterizada** pelo fato de que pelo menos um comonômero poli-insaturado é um dieno.

11. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 10, **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.

12. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 10, **caracterizada** pelo fato de que o dieno é selecionado de siloxanos tendo a seguinte fórmula:

$$CH_2=CH-[Si(CH_3)_2-O]_n-Si(CH_3)_2-CH=CH_2,$$

em que n é igual ou superior a 1.

13. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 12, **caracterizada** pelo fato de que o polietileno é produzido por polimerização radicalar a alta pressão.

14. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 13, **caracterizada** pelo fato de que o

polietileno compreende ainda unidades derivadas de comonômeros de alfa-olefinas de 3 a 20 átomos de carbono.

15. Composição polimérica reticulável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizada** pelo fato de que o composto de éster de glicerol tem a seguinte fórmula:

$$R^1O[C_3H_5(OR^2)O]_nR^3$$

em que:

$n \geq 1$; e

R^1, R^2 e R^3, que podem ser iguais ou diferentes, são hidrogênio ou o resíduo de um ácido carboxílico, com a condição de que haja pelo menos dois grupos OH livres e pelo menos um resíduo de um ácido carboxílico no composto de éster de glicerol.

16. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 15, **caracterizada** pelo fato de que o resíduo de ácido carboxílico tem de 8 a 24 átomos de carbono.

17. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **caracterizada** pelo fato de que o copolímero polar é preparado por copolimerização de um monômero de olefina e um copolímero polar.

18. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 17, **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.

19. Composição polimérica de acordo com a reivindicação 17 ou 18, **caracterizada** pelo fato de que o comonômero polar é

selecionado de acrilatos, metacrilatos, acetato de vinila e suas misturas.

20. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 19, **caracterizada** pelo fato de que o copolímero polar compreende ainda unidades derivadas de um comonômero poli-insaturado.

21. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, **caracterizada** pelo fato de que compreende ainda um poli (glicol etilênico), tendo um peso molecular numérico médio na faixa de 1.000 a 50.000.

22. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, **caracterizada** pelo fato de que compreende ainda um aditivo tendo pelo menos um grupo éter e/ou éster, o aditivo sendo selecionado de poli (glicóis propilênicos), ésteres de ácidos graxos contendo grupo amido, pentaeritritol etoxilado e/ou propoxilado, ácidos graxos etoxilados e/ou propoxilados.

23. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, **caracterizada** pelo fato de que tem uma proporção total de duplas-ligações carbono-carbono/1.000 átomos de carbono superior a 0,05, 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.

24. Composição polimérica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, **caracterizada** pelo fato de que tem uma proporção total de unidades dentro do copolímero polar,

e poliolefina insaturada, que são derivadas do comonômero polar, de 100 a 800 micromols por grama da composição polimérica reticulável.

25. 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 24, sob condições de reticulação por mistura com um agente de reticulação.

26. Composição polimérica reticulada de acordo com a reivindicação 25, **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.

27. Composição polimérica reticulada de acordo com a reivindicação 25 ou 26, **caracterizada** pelo fato de que tem uma resistência a ruptura elétrica de pelo menos 50 kV/mm, após 1.000 h de envelhecimento a úmido, a uma temperatura do banho de água de 70°C e a uma temperatura do condutor de 85°C e a uma tensão elétrica de 9 kV/mm.

28. Processo para preparar uma composição polimérica reticulada, **caracterizado** pelo fato de que a composição polimérica reticulável, como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, é misturada com um agente de reticulação, e a mistura é tratada sob condições de reticulação por mistura com um agente de reticulação.

29. 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 24.

30. Artigo multicamada reticulado, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada compreende a composição polimérica reticulada como definida em qualquer uma das reivindicações 25 a 27.

31. Artigo multicamada reticulado de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado** pelo fato de que é um cabo elétrico.

32. 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 24 e um agente de reticulação são aplicados a um substrato por extrusão, seguido por tratamento sob condições de reticulação por mistura com um agente de reticulação.

33. Processo de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que a poliolefina, o copolímero polar e o composto de éster de glicerol, e antioxidante(s) e o agente de reticulação são misturados em uma única etapa, seguida por alimentação da mistura obtida na extrusora.

34. Processo de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que a poliolefina, o copolímero polar e o composto de éster de glicerol, e antioxidante(s) e o agente de reticulação, em combinação com um retardador de queima e/ou um reforçador de reticulação e/ou um poli (glicol etilênico), são misturados em uma única etapa, seguida por alimentação da mistura obtida na extrusora.

35. Processo de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que a composição polimérica

reticulável é misturada, primeiro, com um retardador de queima e/ou antioxidante(s), seguida por combinação da mistura obtida com o agente de reticulação, e alimentação da mistura final à extrusora.

36. Processo de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que a poliolefina e o copolímero polar e o composto de éster de glicerol são misturados conjuntamente com pelo menos um antioxidante, a mistura sendo formada em pelotas, e um agente de reticulação, um retardador de queima e/ou um reforçador são adicionados às pelotas, antes ou durante a extrusão.

37. Processo de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que a poliolefina e o copolímero polar e o composto de éster de glicerol são misturados conjuntamente com pelo menos um antioxidante, em combinação com um retardador de queima e/ou um reforçador, a mistura sendo formada em pelotas, e um agente de reticulação, um retardador de queima e/ou um reforçador são adicionados às pelotas, antes ou durante a extrusão.

38. Processo de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que um banho líquido da poliolefina e do copolímero polar é proporcionado na extrusora, seguida por adição de antioxidante(s), poli (glicol etilênico) e/ou composto de éster de glicerol, o agente de reticulação no alimentador ou no banho líquido, simultaneamente ou em etapas subsequentes.

39. Processo de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato de que um banho líquido da

poliolefina e do copolímero polar é proporcionado na extrusora, seguida por adição de antioxidante(s), poli (glicol etilênico) e/ou composto de éster de glicerol, o agente de reticulação e um retardador de queima e/ou um reforçador de reticulação no alimentador ou no banho líquido, simultaneamente ou em etapas subsequentes.