



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112012015319-6 B1



(22) Data do Depósito: 03/11/2010

(45) Data de Concessão: 28/09/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO E REVESTIMENTO ISOLANTE PARA CABO DE MÉDIA VOLTAGEM

(51) Int.Cl.: C08L 23/08.

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2009 US 61/288,551.

(73) Titular(es): UNION CARBIDE CORPORATION.

(72) Inventor(es): SAURAV S. SENGUPTA; TIMOTHY J. PERSON; PAUL J. CARONIA; JEFFREY M. COGEN.

(86) Pedido PCT: PCT US2010055253 de 03/11/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/084219 de 14/07/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/06/2012

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E REVESTIMENTO ISOLANTE PARA CABO DE MÉDIA VOLTAGEM Composições compreendendo (A) Polímero a base de etileno, por exemplo, LDPE; (B) Poli (glicol alquilênico), por exemplo, PEG; (C) Estabilizante de amina terciária impedida; (D) Antioxidante de fenol impedido contendo enxofre; (E) Peróxido; e (F) Co-agente opcional são úteis na preparação de isolamento de TRXLPE para cabo de média voltagem que exibe um balanço comercialmente desejável de retardância ao envelhecimento térmico de longo prazo e resistência à deterioração por infiltração d'água.

"COMPOSIÇÃO E REVESTIMENTO ISOLANTE PARA CABO DE MÉDIA VOLTAGEM"

Campo da invenção

[0001] Esta invenção refere-se ao isolamento de fios e cabos. Num aspecto, a invenção refere-se ao isolamento para fios e cabos de média voltagem enquanto que noutro aspecto, a invenção a um isolamento tal que exibe um balanço comercialmente desejável de resistência à deterioração por infiltração d'água ("water-tree resistance") e resistência ao envelhecimento térmico de longo prazo.

Histórico da invenção

[0002] De modo geral, as aplicações de isolamento elétrico se dividem em aplicações de isolamento de baixa voltagem que são aquelas menores que 5K volts, isolamento de média voltagem que varia de 5K volts a 60K volts, e isolamento de alta voltagem, que é para aplicações acima de 60K volts.

[0003] Para aplicações de cabos de média voltagem, os isolantes poliméricos mais comuns são fabricados com um polímero a base de etileno, tipicamente ou de polietileno ou de elastômero de etileno/propileno conhecido como borracha de etileno/propileno (EPR). O polietileno pode ser qualquer um ou mais de um número de vários polietilenos, por exemplo, homopolímero ou copolímero, polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade de alta pressão (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), e similares. Tipicamente, os polietilenos reticulados, usualmente através da ação de um peróxido, mas ainda são propensos à deterioração, particularmente, à deterioração por infiltração de água.

[0004] Deterioração por infiltração de água é a

deterioração de um material dielétrico sólido que é exposto, simultaneamente, à umidade e um campo elétrico. Ela é um fator significativo na determinação da vida útil de cabos elétricos enterrados. Deteriorações por infiltração d'água iniciam em sítios de elevada tensão elétrica tais como interfaces irregulares, pontos condutores salientes, espaços vazios, ou contaminantes alojados, mas num campo que o requerido para deteriorações elétricas. Ao contrário das deteriorações elétricas, as deteriorações por infiltração d'água se caracterizam: (a) pela presença de água (que é essencial para seu crescimento); (b) por crescimento de longo prazo (elas podem crescer por anos antes de atingirem um tamanho no qual elas podem contribuir para pane); e (c) o crescimento inicia e continua num campo elétrico muito menor que aquele requerido para o início e crescimento de deteriorações elétricas.

[0005] A deterioração por infiltração d'água é aceita como um fator de envelhecimento elétrico úmido de isolamento em designs de cabos elétricos que não são impermeáveis à água. A retardância à deterioração por infiltração d'água de materiais isolantes é provocada pelo uso de aditivos tal como poli(glicol etilênico) (PEG) ou por incorporação de um copolímero de etileno polar, por exemplo, copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímero de etileno/acrilato de etila (EAA) e similares.

[0006] O dano termoxidativo durante envelhecimento de longo prazo é outro modo de falha de canos de média voltagem. A retardância deste fenômeno indesejado é atingida, tipicamente, através de uma combinação de reticulação iniciada por peróxido do polímero a base de etileno e o uso

de um estabilizante de fenol impedido contendo enxofre. Estabilizantes de amina impedida são conhecidos por seu uso como estabilizantes termoxidativos e inibidores de deterioração por infiltração elétrica, uma forma de degradação elétrica. Entretanto, existe um antagonismo conhecido entre moléculas a base de enxofre e amina que restringe seu uso combinado em sistemas que requerem tanto retardância ao envelhecimento térmico como resistência à deterioração por infiltração d'água e à deterioração por infiltração elétrica. Além disso, PEG é um pró-degradante com respeito à estabilidade termoxidativa em isolamento de polietileno reticulado resistente à deterioração (TRXLPE) e, portanto, estes sistemas requerem um grau maior de estabilização que se requer em isolamento de polietileno reticulado não resistente à deterioração.

Sumário da invenção

[0007] Numa incorporação, a invenção é uma composição compreendendo:

(A) Polímero a base de etileno; (B) Poli(glicol alquilênico); (C) Estabilizante de amina terciária impedida; (D) Antioxidante de fenol impedido contendo enxofre; (E) Peróxido; e (F) Co-agente opcional.

[0008] O peróxido e co-agente opcional constituem um pacote de cura. Estas composições são úteis para a preparação de isolamento de TRXLPE para cabo de média voltagem que exibe um balanço comercialmente desejável de retardância ao envelhecimento térmico de longo prazo e resistência à deterioração por infiltração d'água.

[0009] Numa incorporação, a invenção é uma composição compreendendo, em porcentagem em peso (% em peso) com base no

peso da composição: (A) 10-99% em peso de polímero a base de etileno; (B) 0,1-1% em peso de poli(glicol alquilênico); (C) 0,1-1% em peso de estabilizante de amina terciária impedida; (D) 0,1-1% em peso de antioxidante de fenol impedido contendo enxofre; (E) 0,1-3% em peso de peróxido; e (F) 0-1% em peso de co-agente.

Descrição detalhada da incorporação preferida

Definições

[0010] Salvo se declarado ao contrário, implícito do contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso e todos os métodos de teste estão atualizados até a data de arquivamento desta divulgação. Para os propósitos de prática de patente dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente ou publicação mencionada aqui se incorporam integralmente por referência (ou sua versão US equivalente também incorporada por referência) especialmente com respeito à divulgação de técnicas sintéticas, definições (até o ponto não inconsistente com quaisquer definições especificamente providas nesta divulgação), e conhecimento geral na técnica.

[0011] Nesta divulgação, as faixas numéricas são aproximadas e, portanto, podem incluir valores fora da faixa salvo se indicado contrariamente. As faixas numéricas incluem todos os valores delas incluindo os valores inferiores e superiores, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como exemplo, se uma propriedade de composição, física ou outra propriedade, tal como, por exemplo, índice de fusão ou temperatura, for de 100 a 500, pretende-se que todos os valores individuais, tais

como 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., são enumeradas expressamente. Para faixas contendo valores menores que um ou contendo números fracionários maiores que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.), considera-se, quando apropriado, uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1. Para faixas contendo números com um só algarismo (dígito) menor que dez (por exemplo, 1 a 5), considera-se, tipicamente, uma unidade como sendo 0,1. Estes são somente exemplos do que se pretende especificamente, e todas as possíveis combinações de valores numéricos enumerados entre o valor mínimo e o valor máximo serão consideradas como expressamente declarados nesta divulgação. Dentro desta divulgação provêm-se faixas numéricas para, entre outras coisas, as quantidades de vários componentes na composição inventiva, e as várias características e propriedades pelas quais se definem estas composições e o revestimento de fios e cabos preparados com estas composições.

[0012] "Fio" e termos semelhantes significam uma fiada única de metal condutor, por exemplo, cobre ou alumínio, ou uma fiada única de fibra óptica.

[0013] "Cabo", "cabo elétrico" e termos similares significam pelo menos um fio ou fibra óptica dentro de um revestimento, por exemplo, um revestimento isolante ou um revestimento externo protetor. Tipicamente, um cabo compreende dois ou mais fios ou fibras ópticas unidas, tipicamente num revestimento isolante e/ou revestimento externo protetor comum. Os fios ou fibras individuais dentro do revestimento podem estar nus, cobertos ou isolados. Cabos de combinação podem conter tanto fios elétricos como fibras

ópticas. O cabo, etc., pode ser projetado para aplicações de baixa, média ou alta voltagem. Designs típicos de cabos estão ilustrados em USP 5.246.783, 6.496.629 e 6.714.707.

[0014] "Composição" e termos semelhantes significam uma mistura ou composição de dois ou mais componentes.

[0015] "Polímero" e termos semelhantes significam um composto macromolecular preparado reagindo (isto é, polimerizando) monômeros quer do mesmo tipo ou de tipos diferentes. "Polímero" inclui homopolímeros e interpolímeros.

[0016] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois monômeros diferentes. Este termo genérico inclui o termo copolímero, usualmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes, e polímeros preparados a partir de mais que dois tipos diferentes monômeros, por exemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

[0017] "Polímero a base de etileno" e termos semelhantes significam um polímero contendo, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de unidades derivadas de etileno, com base no peso total do polímero. Exemplos não-limitativos de polímeros a base de etileno incluem polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de muito baixa densidade (VLDPE), polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), e polietileno funcionalizado, por exemplo, copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímero de etileno/acrilato de etila (EEA), e similares.

[0018] Polímero a base de etileno

[0019] Os polímeros etilênicos usados na prática desta

invenção incluem tanto homopolímeros como interpolímeros, copolímeros aleatórios e em blocos, e polímeros funcionalizados (por exemplo, de etileno/acetato de vinila, de etileno/acrilato de etila, etc) e não-funcionalizados. Os interpolímeros etilênicos incluem elastômeros, flexômeros e plastômeros. O polímero de etileno compreende pelo menos 50, preferivelmente pelo menos 60 e mais preferivelmente pelo menos 80% em peso de unidades derivadas de etileno. As outras unidades do interpolímero etilênico derivam, tipicamente, de uma ou mais α -olefinas.

[0020] Preferivelmente, a α -olefina é uma α -olefina linear, ramificada ou cíclica de C₃₋₂₀. Exemplos de α -olefinas de C₃₋₂₀ incluem propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, e 1-octadeceno. As α -olefinas também podem conter uma estrutura cíclica tal como ciclo-hexano ou ciclopentano, resultando numa α -olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclo-hexano) e vinil ciclo-hexano. Embora não α -olefinas no sentido clássico do termo, para os propósitos desta invenção determinadas olefinas cíclicas, tais como norborneno e olefinas relacionadas, particularmente 5-etilideno-2-norborneno, são α -olefinas e podem ser usadas em lugar de algumas ou de todas as α -olefinas descritas acima. Semelhantemente, estireno e suas olefinas afins (por exemplo, α -metil estireno, etc.) são α -olefinas para os propósitos desta invenção. Interpolímeros etilênicos ilustrativos incluem os copolímeros de etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, e similares. Terpolímeros etilênicos ilustrativos incluem os de etileno/propileno/1-octeno,

etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno, etileno/propileno/monômero de dieno (EPDM) e etileno/buteno/estireno.

[0021] Exemplos de polímeros etilênicos úteis na prática desta invenção incluem polietileno de alta densidade (HDPE); polietileno de média densidade (MDPE); polietileno de baixa densidade (LDPE); polietileno de muito baixa densidade (VLDPE); copolímeros de etileno/ α -olefina lineares ramificados homogeneamente (por exemplo, TAFMER® por Mitsui Petrochemicals Company Limited e EXACT® por DEX-Plastomers); polímeros de etileno/ α -olefina substancialmente lineares, ramificados homogeneamente (por exemplo, plastômeros poliolefínicos AFFINITY® e elastômeros poliolefínicos ENGAGE® obteníveis de The Dow Chemical Company), e copolímeros em blocos de etileno (INFUSE® obtinível também de The Dow Chemical Company). Os copolímeros de etileno substancialmente lineares estão descritos mais completamente em USP 5.272.236, 5.278.272 e 5.986.028, e os copolímeros em blocos de etileno estão descritos em USP 7.579.408, 7.355.089, 7.524.911, 7.514.517, 7.582.716 e 7.504.347.

[0022] Interpolímeros olefínicos de interesse particular para uso na prática desta invenção são LDPE, polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e HDPE. Estes copolímeros etilênicos são obteníveis comercialmente de um número de fontes diferentes incluindo The Dow Chemical Company com denominações comerciais tais como DOWLEX™, ATTANE™ e FLEXOMER™.

[0023] Um polímero preferido é um polietileno de baixa densidade de alta pressão (LDPE). Descreve-se um processo convencional de alta pressão em "Introduction to Polymer Chemistry", Stille, Wiley and Sons, Nova Iorque, 1962,

páginas 149 a 151. Os processos de alta pressão são, tipicamente, polimerizações iniciadas por radicais livres executadas num reator tubular ou numa autoclave agitada. Na autoclave agitada, a pressão está na faixa de 70 a 210 kPa (10.000 a 30.000 psi) e a temperatura está na faixa de 175 a 250°C, e no reator tubular, a pressão está na faixa de 170 a 310 kPa (25.000 a 45.000 psi) e a temperatura está na faixa de 200 a 350°C.

[0024] A quantidade de polímero de etileno presente nas composições desta invenção pode variar amplamente, mas a quantidade é, tipicamente, de 10 a 99, mais tipicamente de 50 a 99 e ainda mais tipicamente de 80 a 99% em peso com base no peso total da composição. O polímero de etileno pode estar presente como um único polímero, por exemplo, LDPE, ou como uma mistura de dois ou mais polímeros, por exemplo, LDPE e MDPE.

Poli(glicol alquilênico)

[0025] Os poli(glicóis alquilênicos) usados na prática desta invenção são compostos conhecidos, e eles são preparados pela polimerização de um monômero de óxido de alquíleno ou de uma mistura de monômeros de óxidos de alquíleno iniciada por um ou mais de água e compostos mono, di ou poliídricos, e promovidas por um catalisador básico em condições reativas conhecidas na técnica (vide, por exemplo, "Alkylene Oxides and Their Polymers", Surfactant Science Series, Volume 35). Após o término da polimerização, a mistura reagente é ventilada e depois neutralizada pela adição de um ou mais ácidos. Opcionalmente, os sais resultantes da neutralização podem ser removidos por quaisquer meios conhecidos. O poli(glicol alquilênico)

neutralizado produto tem um valor de pH de 4,0 a 8,5. Para os propósitos desta invenção, "poli(glicol alquilênico)" inclui dialquíleno glicol, e especificamente dietíleno glicol.

[0026] Numa incorporação, o iniciador é etíleno glicol ou propileno glicol ou um oligômero de um deles. Numa incorporação, o iniciador é um composto da fórmula:



na qual R^1 e R^2 são, independentemente, um grupo alifático ou aromático de C₁ a C₂₀ com estrutura linear ou ramificada e que pode conter uma ou mais ligações insaturadas, ou hidrogênio, com a condição que pelo menos um de R^1 e R^3 é hidrogênio; cada R^2 é, independentemente, hidrogênio, metila, ou etila; m é um número inteiro de 0 a 20. Numa incorporação o composto de partida é um hidrocarboneto contendo 3 ou mais grupos hidroxila, tal como glicerol ou sorbitol.

[0027] Numa incorporação, o catalisador é uma base, tipicamente pelo menos uma de um hidróxido ou carbonato de metal alcalino ou alcalino-terroso, amina alifática, amina aromática, ou uma amina heterocíclica. Numa incorporação, hidróxido de sódio ou de potássio é o catalisador de base.

[0028] O óxido de alquíleno usado como o monômero na polimerização é um óxido de C₂ a C₈, tal como óxido de etíleno, óxido de propileno, óxido de butíleno, óxido de hexeno, ou óxido de octeno. Numa incorporação, o óxido de alquíleno é óxido de etíleno ou óxido de propileno.

[0029] Numa incorporação desta invenção, o poli(óxido de alquíleno) é um poli(óxido de etíleno), ou um copolímero solúvel em água de óxido de etíleno (EO) e de óxido de propileno (PO), ou um mono metil, etil, propil, ou butil éter de um deles, ou um poli(óxido de etíleno) ou um copolímero de

EO e PO iniciado por glicerol. Numa incorporação, o poli(glicol alquilênico) é um poli(glicol etilênico) com um peso molecular médio ponderal (M_w) de 1.000 a 50.000, mais tipicamente de 10.000 a 40.000 e ainda mais tipicamente de 15.000 a 35.000 g/mol.

Estabilizante de amina terciária impedida

[0030] Estabilizantes de amina terciária impedida incluem estabilizantes de luz de amina impedida (HALS). HALS representativos que podem ser usados nas composições desta invenção incluem, mas não se limitam a, TINUVIN XT 850, TINUVIN 622, TINUVIN® 144, SANDUVOR® PR-31 e CHIMASSORB 119 FL. TINUVIN® 144 é malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-n-butil-2-(3,5-diterciobutil-4-hidroxi benzila), tem um peso molecular de cerca de 685 g/mol, contém aminas terciárias, e é obtêivel de Ciba. SANDUVOR® PR-31 é [(4-metoxi fenil)-metíleno]-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) éster do ácido propanodióico, tem um peso molecular de cerca de 529 g/mol, contém aminas terciárias, e é obtêivel de Clariant Chemicals (Índia) Ltd. CHIMASSORB 119 FL ou CHIMASSORB 119 é 10% em peso de polímero de succinato de dimetila com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol e 90% em peso de N,N'''-[1,2-etanodiil bis[[[4,6-bis[butil (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il] imino]-3,1-propanodiil]]bis[N',N''-dibutil-N',N''-bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)]-1 e é obtêivel de Ciba Inc. Numa incorporação, o estabilizante de amina terciária impedida está presente na composição numa quantidade de 0,1 a 1, mais tipicamente numa quantidade de 0,1 a 0,5 e ainda mais tipicamente numa quantidade de 0,1 a 0,3 por cento em peso.

Antioxidante de fenol impedido contendo enxofre

[0031] Exemplos de antioxidantes de fenol impedido contendo enxofre incluem, mas não se limitam a: sulfeto de bis[(beta-(3,5-diterciobutil-4-hidroxi benzil)-metil carboxi etila)], 4,4'-tio bis(2-metil-6-terciobutil fenol), 4,4'-tio bis(2-terciobutil-5-metil fenol), e bis(3,5-diterciobutil-4-hidroxi)hidrocinamato de tio dietileno. Numa incorporação, o antioxidante de fenol impedido contendo enxofre está presente na composição numa quantidade de 0,1 a 1, mais tipicamente numa quantidade de 0,1 a 0,5 e ainda mais tipicamente numa quantidade de 0,2 a 0,4 por cento em peso.

Pacote de cura

[0032] O pacote de cura compreende um peróxido iniciador e, opcionalmente, um co-agente. Exemplos de peróxido iniciador incluem peróxido de dicumila; bis(alfa terciobutil peroxy isopropil) benzeno; peróxido de isopropil cumil terciobutila; peróxido de terciobutil cumila; peróxido de diterciobutila; 2,5-bis(terciobutil peroxy)-2,5-dimetil hexano; 2,5-bis(terciobutil peroxy)-2,5-dimetil hexino-3; 1,1-bis(terciobutil peroxy)-3,3,5-trimetil ciclo-hexano; peróxido de isopropil cumil cumila; peróxido de di(isopropil cumila); e misturas de dois ou mais de tais iniciadores. Agentes de cura de peróxidos são usados tipicamente em quantidades de 0,1 a 3, mais tipicamente de 0,5 a 3 e ainda mais tipicamente de 1 a 2,5% em peso com base no peso da composição. Vários co-agentes de cura (bem como intensificadores ou retardadores) podem ser usados em combinação com o peróxido iniciador, e estes incluem isocianurato de trialila; dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; e dímero de α -metil estireno (AMSD); e os outros

co-agentes descritos em USP 5.346.961 e 4.018.852. Usam-se co-agentes, se usados de qualquer modo, tipicamente em quantidades de mais que zero (por exemplo, 0,01) a 3, mais tipicamente de 0,1 a 0,5 e ainda mais tipicamente de 0,2 a 0,4% em peso com base no peso da composição.

Cargas e aditivos

[0033] A composição pode conter aditivos incluindo, mas não se limitando a, auxiliares de processamento, cargas, agentes de acoplamento, estabilizadores ou absorvedores de ultravioleta, agentes antiestáticos, agentes nucleantes, agentes de deslizamento, plastificantes, lubrificantes, agentes controladores de viscosidade, agentes de pegajosidade, agentes antiaderentes, tensoativos, óleos diluentes, expurgadores de ácidos, e desativadores de metais. Aditivos, diferentes de cargas, são usados tipicamente em quantidades variando de um valor menor ou igual a 0,01 a um valor maior ou igual a 10% em peso com base no peso da composição. De modo geral, as cargas são adicionadas em grandes quantidades embora essas quantidades podem variar de um valor menor ou igual a 0,01 a um valor maior ou igual a 50% em peso com base no peso da composição. Exemplos de cargas incluem, mas não se limitam a, argilas, sílica precipitada e silicatos, sílica coloidal pirogenada, carbonato de cálcio, minerais moídos, e negro de fumo com tamanhos médios aritméticos típicos de partículas maiores que 15 nm.

Composição e fabricação

[0034] A composição de material isolante de cabo pode ser efetuada por equipamento-padrão conhecido daqueles especializados na técnica. São exemplos de equipamentos de

composição os misturadores de bateladas internos, tal como um misturador interno Banbury™ ou Bolling™. Alternativamente, podem ser usados misturadores contínuos de um ou dois fusos, tais como misturador contínuo Farrel™, um misturador de dois fusos Werner & Pfleiderer™, ou uma extrusora contínua de amassamento Buss™.

[0035] Um cabo contendo uma camada isolante compreendendo uma composição da invenção pode ser preparado com vários tipos de extrusoras, por exemplo, dos tipos de um ou dois fusos. Pode-se encontrar uma descrição de uma extrusora convencional em USP 4.857.600. Pode-se encontrar um exemplo de co-extrusão e, portanto de uma extrusora em USP 5.575.965. Uma extrusora típica tem um funil de carga em sua extremidade a montante e uma matriz em sua extremidade a jusante. O funil de carga alimenta um tambor que contém um fuso. Na extremidade a jusante, entre a extremidade do fuso e a matriz há um conjunto de peneiras e uma placa de britador. A porção de fuso da extrusora está dividida em três seções, a seção de alimentação, a seção de compressão, e a seção de medição, e duas zonas, a zona traseira de calor e a zona frontal de calor, as seções e zonas operando de montante a jusante. Alternativamente, pode haver múltiplas zonas de aquecimento (mais que duas) ao longo do eixo operando de montante a jusante. Se houver mais que um tambor, eles estarão ligados em série. A razão de comprimento para diâmetro de cada tambor está na faixa de cerca de 15:1 a cerca de 30:1. Em revestimento de cabo onde o isolamento polimérico é reticulado após extrusão, frequentemente o cabo passa imediatamente por uma zona de vulcanização a jusante da matriz de extrusão. A zona de cura aquecida pode ser mantida

numa temperatura na faixa de cerca de 200 a cerca de 350°C, preferivelmente na faixa de cerca de 170 a cerca de 250°C. A zona aquecida pode ser aquecida por vapor pressurizado ou por gás nitrogênio pressurizado aquecido indutivamente.

Ilustra-se a invenção com os exemplos seguintes.

Incorporações específicas - Métodos de teste:

[0036] Testam-se todas as formulações para cura num reômetro de matriz móvel de acordo com ASTM D-5289. Os teste ocorrem a 180°C por 15 minutos e a 140°C por 120 minutos. Experimentos de fluênci a quente, executados de acordo com ICEA T-28-562 a 150°C, medem a extensão de reticulação destas amostras.

[0037] Testam-se propriedades mecânicas das amostras de acordo com ASTM D-882 e de acordo com ASTM D-638 após envelhecimento por 3 semanas a 136°C.

[0038] O aditivo retardante de deterioração ativo é PEG, e ele está presente na mesma quantidade em todos os exemplo. Inicia-se a deterioração por infiltração d'água nas placas de teste de acordo com ASTM D-6097 e se mede a extensão da deterioração.

[0039] A caracterização do desempenho de envelhecimento elétrico úmido é atingida através do uso de placas curadas de 40 milipolegadas que são fixadas entre duas metades de um "tubo em U". Cada lado do tubo em U é preenchido com solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,01M para prover um meio condutor entre eletrodos metálicos e a amostra. As amostras são energizadas a 6kV com AC de 1kHz por 21 dias, após os quais se mede a força dielétrica da amostra usando uma rampa de 0,5 kV/s de acordo com ASTM D-149. Comparam-se as amostras em termos da retenção de força dielétrica após envelhecimento

com amostras sem um estabilizador de amina terciária impedida.

Materiais

[0040] Usa-se DXM-446 em todos os exemplos, e ele é um polietileno de baixa densidade (LDPE) com MI de 2,3 g/10 min (ASTM D-1238, 190°C/2,16 kg) e uma densidade de 0,92 g/cm³ (ASTM D-792) obtinível de The Dow Chemical Company.

[0041] Usa-se também em todos os exemplos CLARIANT 2000, e ele é um poli(glicol etilênico) com um M_w de 20.000 obtinível de Clariant AG.

[0042] IRGANOX 1035 é bis(3,5-dterciobutil-4-hidroxi)hidrocinamato de tio dietileno obtinível de Ciba Inc.

[0043] IRGANOX 1010 é tetraquis(3-(3,5-dterciobutil-4-n hidroxifenil)propionato de pentaeritritol obtinível de Ciba Inc.

[0044] CYANOX 1790 é 1,3,5-tris(4-terciobutil-3-hidroxi-2,6-dimetil benzil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona obtinível de Cytec Industries Inc.

[0045] NAUGARD 445 é 4,4'-bis(alfa, alfa-dimetil benzil)difenileno obtinível de Chemtura (Crompton-Uniroyal Chemical).

[0046] LOWINOX TBM-6 é 4,4'-tio bis(2-terciobutil-5-metil fenol) obtinível de Chemtura (Crompton-Uniroyal Chemical).

[0047] DCP é peróxido de dicumila obtinível de Arkema.

[0048] CHIMASSORB 944 é poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametil butil)amino]-s-triazina-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino]-hexametilenos-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] obtinível de Cina Inc.

[0049] CHIMASSORB 119 é 10% em peso de polímero de succinato de dimetila com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-

piperidina etanol e 90% em peso de N,N''-[1,2-etanodiil bis[[[4,6-bis[butil piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il] propanodiil]]bis[N',N''-dibutil-N',N''-bis pentametil-4-piperidinil)]-1, e é obtêivel comercialmente de Ciba Inc.

[0050] AMSD é dímero de α -metil estireno obtêivel de Nippon Oil and Fat Company Ltd.

Exemplos Comparativos 1-7 e o Exemplo Inventivo

[0051] Nas tabelas informa-se a formulação de cada exemplo. Os componentes de formulação são relatados em porcentagem em peso com base no peso total da composição.

[0052] Exemplo Comparativo 1: Combina-se LDPE fundido com PEG (CLARIANT 2000, M_w de 20.000) e o antioxidante de tio bisfenol (TBM6 obtêivel de Chemtura) a 160°C num misturador de batelada Brabender. Reduz-se a temperatura para 120°C e se adiciona peróxido de dicumila (DCP).

[0053] Exemplo Comparativo 2: Repete-se o Exemplo Comparativo 1 exceto que CYANOX 1790 de Cytec substitui o TBM-6.

[0054] Exemplo Comparativo 3: Repete-se o Exemplo Comparativo 1 exceto que IRGANOX 1010 substitui o TBM-6.

[0055] Exemplo Comparativo 4: Repete-se o Exemplo Comparativo 1 exceto que IRGANOX 1035 substitui o TBM-6.

[0056] Exemplo Comparativo 5: Repete-se o Exemplo Comparativo 1 exceto que se usa NAUGARD 445 em combinação com CYANOX 1790.

[0057] Exemplo Comparativo 6: Combina-se numa extrusora LDPE fundido com PEG (CLARIANT 2000) e antioxidante (TBM6) a 160°C para produzir pelotas. As pelotas são impregnadas a

40°C num misturador Henchel com peróxido (DCP) e co-agente de cura (AMSD).

[0058] Exemplo Comparativo 7: Repete-se o Exemplo Comparativo 6 exceto que se usa o estabilizador de amina secundária impedida CHIMASSORB 944 em combinação com TBM6.

[0059] Exemplo Inventivo: Repete-se o Exemplo Comparativo 6 exceto que se usa o estabilizador de amina terciária impedida CHIMASSORB 119 em combinação com TBM6.

Resultados

[0060] A Tabela 1 informa o desempenho de antioxidantes com funcionalidades variáveis num sistema de TRXLPE (contendo PEG). Fenólicos simples, tal como IRGANOX 1010, caracterizam-se por (I) um baixo valor de t_{50} a 140°C significando resistência à vulcanização prematura insatisfatória, e (II) envelhecimento térmico de longo prazo muito insatisfatório tal como indicados pelos valores de tensão de pico retida e alongamento máximo. A inclusão de nitrogênio na molécula via o uso de CYANOX 1790 ou da combinação de CYANOX 1790 e NAUGARD 445 não ajuda a atingir as propriedades requeridas de envelhecimento térmico. A inclusão de enxofre nas moléculas leva às desejadas propriedades de envelhecimento térmico e de cura mostradas pelo M_h (180°C) e os valores de propriedade mecânica retida de TBM-6 e IRGANOX 1035. Atinge-se o balanço mais desejado em termos de cura e resistência à vulcanização prematura através do uso de tio bisfenol (Exemplo Inventivo) tal como indicado pelos valores de t_{50} e M_h .

[0061] A Tabela 2 relata o desempenho de antioxidante de tio bisfenol com estabilizador de amina impedida e AMSD num sistema de TRXLPE (contendo PEG). O uso do tio bisfenol juntamente com AMSD (Exemplo Comparativo 6) provê as

características conhecidas de cura-intensificação e retardância à vulcanização prematura melhorada tal como indicado por M_h de 3,58 a 180°C e t_{50} de 74 min a 140°C. A seleção de HALS com base em ataque estérico em torno de aminas pendentes faz uma grande diferença no envelhecimento térmico. CHIMASSORB 944 tem grupos de aminas secundárias pendentes que interagem com a espécie enxofre do antioxidante e resultam em desempenho insatisfatório de envelhecimento térmico (59% de tensão de pico retida) embora se note melhoramento em propriedades elétricas úmidas envelhecidas (Exemplo Comparativo 7). Grupos pendentes de aminas terciárias em CHIMASSORB 119 FL têm interação mínima e, consequentemente, têm um balanço aceitável de todas as propriedades tal como indicado pelas propriedades do Exemplo Inventivo.

Tabela 1. Formulações dos Exemplos Comparativos 1-5, cura, e balanço de retardânci à vulcanização prematura e envelhecimento térmico de antioxidantes em TRXLPE

	CE-1	CE-2	CE-3	CE-4	CE-5
LDPE	99,03	98,82	98,79	98,74	99
PEG	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
IRGANOX 1035				0,66	
IRGANOX 1010			0,61		
CYANOX 1790		0,48			0,3
NAUGARD 445					0,1
TBM-6	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
Intermediário total	100	100	100	100	100
Intermediário acima	98,1	98,1	98,1	98,1	97,1
DCP	1,9	1,9	1,9	1,9	2,9
Propriedades de cura					
M _h 180°C (lb.in)	3,22	3,12	3,76	3,42	3,19
T _{s1} 140°C (min)	64	25	41	58	62
Envelhecimento térmico @ 136°C por 3 semanas					
Resistência à tração retida (%)	100	0	0	100	0
Alongamento máximo retido (%)	100	0	0	100	0

Tabela 2. Formulações de Exemplos Comparativos 6-7 e Exemplo Inventivo, cura, balanço de retardância à vulcanização prematura e envelhecimento térmico, retardância à deterioração por infiltração d'água e elétricos úmidos envelhecidos de antioxidantes em TRXLPE.

	CE-6	Ce-7	Ex. Inventivo
LDPE	99,13	98,93	98,93
PEG	0,5	0,5	0,5
TBM-6	0,3	0,3	0,3
CHIMASSORB 944		0,2	
CHIMASSORB 119			0,2
Total	100	100	100
Intermediário acima	97,84	97,84	97,84
DCP	1,8	1,8	1,8
AMSD	0,36	0,36	0,36
Total	100	100	100
Propriedades de cura			
Deformação a quente (% de alongamento)	44,63	42,95	37,53
M _h 180°C (lb.in)	3,52	3,58	3,58
T _{s1} 140°C (min)	74,08	72,11	71,86
Envelhecimento térmico @ 136°C por 3 semanas			
Resistência à tração retida (%)	85	59	88
Alongamento máximo retido (%)	99	82	104
Retardância à deterioração por infiltração d'água			
Extensão de deterioração por infiltração d'água (mm)	0,2	0,6	0,21
Elétricos úmidos envelhecidos			
ACBD não envelhecido (kV/mm)	37,10	37,82	37,65
ACBD envelhecido (kV/mm)	33,48	35,41	35,09
% retido	90,23	93,62	93,20

[0062] Embora a invenção tenha sido descrita com determinados detalhes através das incorporações específicas anteriores, estes detalhes têm propósitos ilustrativos. Aquele especialista na técnica pode realizar muitas variações e modificações sem se afastar do espírito e da abrangência da

invenção descrita nas reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:
 - (A) 10-99% em peso de polímero a base de etileno;
 - (B) 0,1-1% em peso de poli(glicol alquilênico);
 - (C) 0,1-1% em peso de estabilizante de amina terciária impedida;
 - (D) 0,1-1% em peso de antioxidante de fenol impedido contendo enxofre;
 - (E) 0,1-3% em peso de peróxido; e
 - (F) 0,1% em peso de co-agente,

no qual o antioxidante de fenol impedido contendo enxofre é o tio-bisfenol.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o polímero a base de etileno ser LDPE e o poli(glicol alquilênico) ser poli(glicol etilênico) com um M_w de 1.000 a 50.000.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o estabilizante de amina terciária impedida ser pelo menos um de poli(4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol-alt-1,4-ácido butanodióico), ácido butanodióico, éster de dimetila, polímero com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina etanol, bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-n-butil-2-(3,5-di-tercio-butil-4-hidroxibenzil)malonato ácido propanodióico, [(4-metoxifenil)-metileno]-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)éster e uma mistura de 10% em peso de polímero de succinato de dimetila com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidino etanol e 90% em peso de N,N''-[1,2-etanodiilbis[[[4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-traizin-2-il]imino]-3,1-propanodiil]]bis[N'N''-dibutil-N'N"-

bis[1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)]-1.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o estabilizante de amina terciária impedida ser uma mistura de 10% em peso do polímero de succinato de dimetila com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidino etanol e 90% em peso de N,N''-[1,2-etanodiil bis[[[4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) amino]-1,3,5-trazin-2-il]imino]-3,1-propanodiil]]bis[N'N''-dibutil-N'N''-bis[1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil]]-1.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o antioxidante de fenol semi-impedido ou impedido contendo enxofre ser pelo menos um de sulfeto de bis[(beta-(3,5-ditercio-butil-4-hidroxi benzil)-metil carboxi etila)], 4,4'-tio bis(2-metil-6-tercio-butil fenol), 4,4'-tio bis(2-tercio-butil-5-metil fenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-tercio-butil-fenol), e bis(3,5-ditercio-butil-4-hidroxi)hidrocinamato de tio dietileno.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o co-agente estar presente e ser pelo menos um de isocianurato de trialila; dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; e dímero de α -metil estireno.

7. Revestimento isolante para cabo de média voltagem, caracterizado pelo fato de o revestimento isolante ser preparado a partir da composição conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1-6.

8. Revestimento isolante, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de ser como um componente de um cabo de média voltagem de polietileno reticulado resistente à arborescência (TRXLPE).