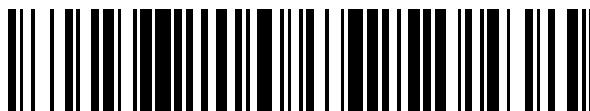


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 887 364**

51 Int. Cl.:

H01B 13/14 (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)
H01B 7/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2014** **PCT/EP2014/075579**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015** **WO15078877**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2014** **E 14805828 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.08.2021** **EP 3074461**

54 Título: **Composición**

30 Prioridad:

27.11.2013 GB 201320919

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2021

73 Titular/es:

SI GROUP SWITZERLAND (CHAA) GMBH
(100.0%)
Kästeliweg 7
4133 Pratteln, CH

72 Inventor/es:

HILL, JONATHAN;
TAN, SIREN y
RIDER, CHRISTOPHER

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 887 364 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición

- La presente invención se refiere a composiciones estabilizantes. Más particularmente, pero a modo no exclusivo, la presente invención se refiere a composiciones estabilizantes que pueden usarse para estabilizar composiciones aislantes, tales como las usadas para aislar eléctricamente alambres y cables.
- Las composiciones aislantes, particularmente aquellas usadas para el aislamiento eléctrico de alambres y cables, se forman en general a partir de un polímero, por ejemplo polietileno, particularmente LDPE. Las composiciones también contienen típicamente un agente de reticulación de peróxido y uno o más estabilizantes u otros aditivos funcionales.
- Los estabilizantes a menudo son usados para mejorar la resistencia al sobrecalentamiento de la composición aislante. El sobrecalentamiento puede describirse como la reticulación prematura de un polímero que ocurre durante el proceso de extrusión del polímero. El sobrecalentamiento puede resultar en la formación de partículas similares a un gel decoloradas en la composición aislante y puede conducir a una acumulación no deseada de presión durante la extrusión. Por consiguiente, disminuye la calidad del alambre o cable aislado.
- Los estabilizantes también son usados en las composiciones aislantes para aumentar la vida útil del alambre o cable aislado.
- Los tipos conocidos de estabilizante para las composiciones aislantes incluyen antioxidantes fenólicos, antioxidantes de fosfito, tiocompuestos, aminas aromáticas y combinaciones de los mismos. El documento US 2002/0198344 describe una composición de polietileno para su uso como aislante para alambre y cable que tiene una resistencia al sobrecalentamiento mejorada, comprendiendo un polietileno, un inhibidor de sobrecalentamiento que tiene un punto de fusión por debajo de 50°C, a presión atmosférica, y un peróxido orgánico. El inhibidor de sobrecalentamiento se describe como un fenol y/o una amina aromática.
- El documento WO 2006/114283 describe una composición que comprende al menos una poliolefina; al menos un peróxido orgánico; y una mezcla de antioxidantes de i) al menos un depurador de radicales rápido seleccionado del grupo que consiste en fenoles de bajo impedimento, tiofenoles de bajo impedimento, tiobisfenoles de bajo impedimento, aminas alifáticas, aminas aromáticas, NOR HALS, hidroxilaminas, y mezclas de los mismos; y ii) al menos un estabilizante a largo plazo seleccionado del grupo que consiste en fenoles de bajo impedimento, fenoles de alto impedimento, tiosinérgicos, aminas alifáticas, aminas aromáticas, HALS, hidroxilaminas, y mezclas de los mismos.
- El documento JP 2010-034513 describe una composición curable que contiene un monómero fotopolimérico, un iniciador de polimerización y un antioxidante. El monómero fotopolimérico está presente en la composición en una cantidad de 80 a 99% en masa, y el antioxidante está presente en una cantidad de 0,3 a 7% en masa. El antioxidante se selecciona del grupo que consiste en un fenol impedido, un fenol semiimpedido, una mezcla del fenol impedido y el fenol semiimpedido, y una amina impedida.
- El documento WO 2005/049715 describe una composición para la estabilización de suspensiones de polímero que contienen halógeno que comprende un polímero de contiene halógeno en la forma de una suspensión acuosa o emulsión, un antioxidante fenólico parcialmente impedido y antioxidantes que contienen azufre seleccionados, los cuales son sólidos a 20°C.
- El documento JP 2008-266393 describe un caucho reticulado en base a hidrocarburos saturado que se produce usando un polímero orgánico que tiene un esqueleto de cadena principal compuesto por una molécula de polímero de hidrocarburos saturados y que tiene más de un grupo alqueno en una molécula; un compuesto que tiene al menos dos grupos hidrosililo en una molécula; un catalizador de hidrosililación; un antioxidante fenólico impedido; y un antioxidante en base a azufre.
- El documento JP H1-240544 describe una composición con resistencia al deterioro por calor, que comprende un polímero de propileno cristalino, un antioxidante fenólico parcialmente impedido, un antioxidante en base a tioéter y una hidrotalcita.
- El documento US 2010/282490 describe una composición aislante de alambre o cable que comprende un polímero, un antioxidante primario, un antioxidante secundario y un desactivador de metal seleccionado de al menos uno de bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-oxamido y bis(bencilidenohidrazida) de oxalilo.
- A modo de antecedente aclaratorio, actualmente los polietilenos reticulados de peróxido a efectos de aislamiento de alambres y cables son estabilizados predominantemente por un abordaje de un solo estabilizador como se ilustra en el documento US 2002/0198344, más particularmente, un estabilizador con funcionalidad de fenol y azufre combinada (por ejemplo, 4,4'-tio bis (2-t-butil-5-metilfenol) (LOWINOX®TBM-6).

De manera alternativa, dichos polietilenos reticulados son estabilizados por un sistema de dos componentes que tienen un fenol de alto impedimento y un tiosinérgico (compuesto que contiene azufre), por ejemplo, bis[3(3,5-di-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno (ANOX® 70), y 3,3'-tiopropionato de diestearilo (NAUGARD® DSTDP) o tiodiopropionato de di(tridecilo) (NAUGARD® DTDTDP).

- 5 TBM-6 proporciona excelente protección contra el sobrecalentamiento y garantiza la estabilidad a largo plazo del cable. Además brinda interacción limitada con el proceso de reticulación de peróxido lo que garantiza una densidad de reticulación alta. Por lo tanto, proporciona una muy buena combinación de alta resistencia al sobrecalentamiento, estabilidad a largo plazo buena e interacción de peróxido limitada. A menudo se agrega entre 0,1 y 0,5% dependiendo de los requisitos de uso final. Sin embargo, TBM-6 es un sistema de componentes y también un sólido y sería ventajoso proporcionar un sistema alternativo de múltiples componentes efectivos que pueda ajustarse fácilmente para cumplir con los requisitos de los fabricantes particulares.

- 10 El documento WO 00/02207 divulga que los polietilenos reticulados de peróxido como capas aislantes a efectos de alambres y cables pueden estabilizarse por un sistema de dos componentes en base a bis[3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno (ANOX® 70) y 3,3'-tiopropionato de diestearilo (NAUGARD® DSTDP), a menudo a una carga total de aproximadamente 0,4% total en una relación 1:1. Este sistema estabilizante supera el problema de eflorescencia, que afectaría de manera negativa la vida útil del sistema, pero tiene un rendimiento insuficiente contra el sobrecalentamiento y proporciona mala estabilidad a largo plazo del cable.

- 15 Existen numerosas desventajas asociadas con estas y otras composiciones aislantes de la técnica anterior, a saber, interacciones desfavorables entre el estabilizante y el peróxido, baja velocidad de reticulación, bajo torque máximo en el compuesto reticulado en algunos casos, insuficiente grado de reticulación del polímero y a veces baja resistencia al sobrecalentamiento.

Por consiguiente, existe una clara necesidad en la industria de una composición estabilizante personalizada que optimizaría las propiedades deseadas y sería una mejora muy necesitada en los sistemas estabilizantes actualmente disponibles.

- 20 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición estabilizante que comprende:

(a) un primer componente estabilizante que comprende al menos un antioxidante fenólico completamente impedido;

- 30 (b) un segundo componente estabilizante que comprende al menos un antioxidante fenólico parcialmente impedido; y

(c) un tercer componente estabilizante que comprende al menos un antioxidante que contiene azufre,

en donde la composición estabilizante tiene un punto de fusión de 40°C o menor, a presión atmosférica, es decir, 101,325 kPa,

- 35 en donde el componente estabilizante (a) está presente en la composición estabilizante en una cantidad de 15% a 45% en peso de la composición estabilizante,

en donde dicho al menos un antioxidante fenólico completamente impedido comprende grupos hidrocarbilo sustituyentes en ambas posiciones orto con respecto al grupo -OH fenólico, estando cada uno de esos grupos sustituyentes ramificado en la posición C₁ y/o C₂ con respecto al anillo aromático, y

- 40 en donde dicho al menos un antioxidante fenólico parcialmente impedido comprende al menos un grupo hidrocarbilo sustituyente orto con respecto al grupo -OH fenólico, estando solo uno o cada grupo sustituyente ramificado en la posición C₁ y/o C₂ con respecto al anillo aromático.

La composición estabilizante puede tener un punto de fusión de aproximadamente 30°C o menor, a presión atmosférica, es decir, 101,325 kPa,

- 45 La composición estabilizante puede ser una composición líquida, en cuyo caso puede tener un punto de fusión por debajo de 30°C, a presión atmosférica, es decir 101,325 kPa.

De manera alternativa, la composición estabilizante puede ser una composición sólida.

Cuando la composición estabilizante es una composición sólida, es preferible que el punto de fusión de la composición sea tal que esté en un estado fundido (es decir, un líquido) a la temperatura a la cual se procesa con un sustrato polimérico.

- 50 En algunos casos puede ser posible para uno o más componentes únicos de la composición constituir todos o parte de más de uno de los componentes (a) y (c) y/o (b) y (c). No es posible, por razones que serán evidentes en la presente, que un único material constituya ambos componentes (a) y (b) de la composición estabilizante.

La composición estabilizante de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente al menos un antioxidante fenólico de bajo impedimento y/o antioxidante fenólico no impedido.

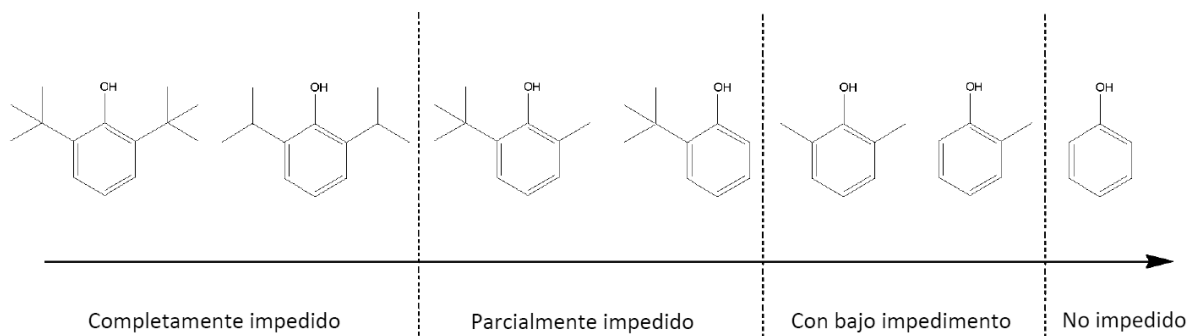
En esta memoria descriptiva "completamente impedido" significa que el antioxidante fenólico comprende grupos hidrocarbilo sustituyentes en ambas posiciones orto con respecto al grupo -OH fenólico, estando cada uno de esos grupos sustituyentes ramificado en la posición C₁ y/o C₂, preferiblemente en la posición C₁, con respecto al anillo aromático.

En esta memoria descriptiva "parcialmente impedido" significa que el antioxidante fenólico comprende al menos un grupo hidrocarbilo sustituyente orto con respecto al grupo -OH fenólico, estando solo uno o cada grupo sustituyente ramificado en la posición C₁ y/o C₂, preferiblemente en la posición C₁, con respecto al anillo aromático.

En esta memoria descriptiva "con bajo impedimento" significa que el antioxidante fenólico comprende al menos un grupo hidrocarbilo sustituyente orto con respecto al grupo -OH fenólico, no estando ninguno de esos grupos sustituyentes ramificado en la posición C₁ y/o C₂, preferiblemente en la posición C₁, con respecto al anillo aromático.

En la presente memoria descriptiva "no impedido" significa que el antioxidante fenólico no comprende ningún grupo hidrocarbilo sustituyente orto con respecto al grupo -OH fenólico.

De forma ilustrativa a continuación, proporcionamos a modo de ejemplo solo representaciones de los tipos de unidad estructural presente en los antioxidantes usados en las composiciones estabilizantes de la invención. En caso de que no sea evidente, hacemos énfasis en que estas estructuras no representan necesariamente la estructura química entera de los antioxidantes usados en la invención; meramente de la unidad estructural crítica realizada por el grupo fenólico y los sustituyentes orto, si existieran. Debería ser evidente que estas unidades estructurales pueden formar partes de compuestos más grandes - así que el grupo aromático puede portar por ejemplo uno o más sustituyentes adicionales en las posiciones meta y/o para, y los sustituyentes orto pueden en sí ser sustituidos adicionalmente y en cualquier caso no se limitan a grupos metilo, estirilo de α -metilo y t-butilo como se ilustra a continuación y pueden comprender por ejemplo grupos isopropilo, grupos amilo u otros grupos hidrocarbilo incluidos grupos cíclicos y aromáticos, opcionalmente sustituidos como se explicó anteriormente.



La composición estabilizante se formula para ser compatible con uno o más materiales poliméricos para formar una composición aislante estabilizada de acuerdo con la invención. La composición aislante puede ser adecuada para aislar alambre y cable, por ejemplo.

Los inventores de la presente invención han encontrado de manera sorprendente que una composición estabilizante que comprende los componentes estabilizantes (a), (b) y (c) tiene una interacción reducida con agentes de reticulación tales como peróxidos orgánicos. Esto tiene varias ventajas cuando se forma una composición aislante o semiconductora estabilizada. En particular, una composición aislante o semiconductora estabilizada con la composición estabilizante de la presente invención tiene una resistencia al sobrecalentamiento mejorada, una velocidad de reticulación de polímero más rápida, un torque máximo más alto durante la extrusión y buena estabilidad a largo plazo.

Los inventores han encontrado sorprendentemente que, al equilibrar una composición estabilizante con una combinación adecuada de materiales como se describió anteriormente, ha sido posible producir composiciones aislantes/semiconductoras que comprenden esas composiciones estabilizantes que exhiben buena resistencia al sobrecalentamiento y a la vez permiten que la composición aislante/semiconductora estabilizada se reticule rápidamente y de manera efectiva cuando se extruye.

Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, los inventores creen que al diseñar una composición estabilizante para su uso en las aplicaciones como se describe en la presente es importante considerar las características cinéticas y termodinámicas de la mezcla antioxidante usada en las composiciones estabilizantes de la invención.

Cuando el agente de reticulación usado para facilitar la reticulación del polímero en el extrudido es un peróxido, el mecanismo por el cual los antioxidantes fenólicos interactúan con el agente de reticulación para controlar la reacción de reticulación es a través de la formación de radicales libres de oxígeno en el grupo fenólico del antioxidante. En términos generales, un compuesto fenólico relativamente más impedido tendrá mayor

5

estabilidad termodinámica en su estado radicalizado, pero será más lento para alcanzar ese estado que un compuesto fenólico relativamente menos impedido.

Al seleccionar una mezcla ajustada de al menos dos antioxidantes fenólicos, uno de los cuales está completamente impedido y el otro de los cuales está parcialmente impedido (en combinación con un antioxidante tiosinérgico) somos capaces básicamente de prevenir o impedir la reticulación prematura del polímero en el

10

extrusor (beneficiándose de la cinética relativamente rápida de la interacción entre el antioxidante fenólico parcialmente impedido y el agente de reticulación) y aun así proporcionar (con la ayuda de la estabilidad termodinámica del antioxidante fenólico completamente impedido) estabilización a largo plazo, por ejemplo con respecto a envejecimiento por calor y eficiencia de reticulación.

Más aun, el uso de una mezcla de materiales como se describe en la presente en una composición estabilizante de acuerdo con la invención permite una mayor libertad para ajustar las propiedades exactas de la composición para cumplir con los requisitos individuales del uso comercial con respecto al tipo de polímero o agente de reticulación, la presencia de otros aditivos o las condiciones de extrusión, por ejemplo, en comparación con los sistemas de un único componente estándar de la industria TBM-6 y KV-10. Divulgamos sistemas de múltiples componentes en nuestro documento WO 2006/114283, pero las composiciones de la presente invención están

15

20

constituidas de manera diferente y muestran mejoras de desempeño significativas particularmente con respecto al nivel de interacción con el agente de reticulación, con efectos beneficiosos consecuentes con respecto a la velocidad de reticulación y el grado de reticulación.

Además encontramos otras ventajas sobre composiciones de la técnica anterior tales como mejor compatibilidad con sustratos de polímero - en particular con composiciones líquidas de acuerdo con la invención, que evitan

25

algunos de los problemas asociados con los componentes estabilizantes sólidos, por ejemplo la eflorescencia.

Otras ventajas de las composiciones estabilizantes de acuerdo con la invención incluyen su falta relativa de interacción rápida con el agente de reticulación, lo que significa que la composición estabilizante de la invención puede mezclarse previamente con el agente de reticulación y luego almacenarse antes de su uso sin afectar de manera adversa la eficiencia del agente de reticulación una vez que se inyecta en la fusión. Más aun, la interacción reducida de la composición estabilizante con el agente de reticulación facilita el proceso de reticulación, resultando en mayor torque en el producto reticulado y una velocidad de reticulación más rápida durante el procesamiento.

30

Otra ventaja de las composiciones estabilizantes líquidas de acuerdo con la invención es que pueden ser capaces de formar mezclas líquidas estables con uno o más peróxidos líquidos, por ejemplo 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (Luperox® 101 - CAS 78-63-7), y/o terc-butilcumilperóxido (Luperox® 801 - CAS 3457-61-2), a bajas temperaturas, por ejemplo tan bajas como -20°C. Esto proporciona una ventaja de procesamiento para los fabricantes de cables que operan en un ambiente de "producción en frío".

35

Por el contrario, una mezcla de KV-10 y peróxido(s) líquido(s) se solidificará a una temperatura mucho más alta, por ejemplo a 4°C. Por lo tanto, un fabricante de cables deberá mantener la mezcla a una temperatura más alta (por ejemplo por encima del punto de congelación) durante la fabricación, lo que no siempre es práctico.

40

En algunos casos las mezclas antioxidantes proporcionadas en la composición estabilizante de la invención se seleccionan para proporcionar composiciones estabilizantes líquidas - es decir, composiciones que se funden por debajo de 40°C, más preferiblemente por debajo de 30°C. A menudo esto se logrará al seleccionar componentes estabilizantes antioxidantes individuales que son en sí líquidos por debajo de una o ambas de estas temperaturas. A modo de ejemplos no limitantes y específicos, los componentes estabilizantes (a) pueden comprender por ejemplo uno o más de ésteres de alquilo lineales y ramificados C13-C15 de ácido 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propiónico (ANOX® 1315 - CAS 171090-93-0); 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propionato de octadecilo (ANOX® PP18 - CAS 2082-79-3); bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida] de N,N'-hexametileno (LOWINOX® HD98 - CAS 23128-74-7); ésteres de alquilo lineal y ramificado C9-C11 de ácido 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propiónico (NAUGARD® PS48-CAS 125643-61-0); hidroxitolueno butilado (BHT-CAS 128-37-0); 2,6-di-terciario-butil-4-sec-butilfenol (Isonox® 132); 2,6-di-terciario-butil-4-nonilfenol (Isonox® 232); y/o mezclas compatibles de dos o más de los mismos.

45

50

Incluso cuando se desean composiciones líquidas, puede ser posible formular aquellas composiciones que incluyen materiales sólidos mediante mezclado o disolución apropiados. El componente estabilizante (a) puede no comprender necesariamente un único material pero puede en su lugar comprender en sí una mezcla de materiales adecuada. En ese caso puede ser posible incluso cuando se formula una composición líquida incluir en la mezcla uno o más antioxidantes fenólicos impedidos que no son en sí líquidos a las temperaturas especificadas pero que, más allá de eso, pueden mezclarse con uno o más antioxidantes líquidos compatibles para proporcionar una composición estabilizante que es líquida de por sí a las temperaturas especificadas.

55

Ejemplos no limitantes y específicos de dichos materiales incluyen (3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato) metano de tetraquismetileno (ANOX® 20 - CAS 6683-19-8); 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propionato de octadecilo (ANOX® PP18 - CAS 2082-79-3); isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo) (ANOX® IC14 - CAS 27676-62-6); 1,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamilo)hidrazina (LOWINOX® MD24 - CAS 32687-78-8); bis[3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de 2,2'-tiodietileno] (ANOX® 70 - CAS 41484-35-9); 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno (ANOX® 330 - CAS 1709-70-2); hidroxitolueno butilado; y/o mezclas compatibles de dos o más de los mismos.

Los materiales mencionados anteriormente, o cualquiera de ellos, así como otros antioxidantes fenólicos que entran en la definición general en la presente con respecto al componente estabilizante (a) también pueden usarse para formular composiciones estabilizantes sólidas de acuerdo con la invención.

Un componente estabilizante particularmente preferido (a) comprende ésteres de alquilo lineales y ramificados C13-C15 de ácido 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propiónico (ANOX® 1315 - CAS 171090-93-0).

El componente estabilizante (a) está presente en la composición estabilizante en una cantidad de aproximadamente 15% a aproximadamente 45% en peso de la composición estabilizante. Preferiblemente, el componente estabilizante (a) está presente en una cantidad de aproximadamente 20% a aproximadamente 40% en peso de la composición estabilizante, más preferiblemente de aproximadamente 25% a aproximadamente 35% en peso de la composición estabilizante.

El componente estabilizante (b) puede comprender uno o más antioxidantes fenólicos parcialmente impedidos. Como se ha destacado, las mezclas antioxidantes proporcionadas en la composición estabilizante de la invención pueden seleccionarse para proporcionar composiciones estabilizantes líquidas - es decir, composiciones que se funden por debajo de 40°C, más preferiblemente por debajo de 30°C. A menudo esto se logrará al seleccionar componentes estabilizantes antioxidantes individuales que son en sí líquidos por debajo de una o ambas de estas temperaturas. A modo de ejemplos específicos y no limitantes, el componente estabilizante (b) puede comprender: 2-(1,1-dimetiletil)-4,6-dimetil-fenol (LOWINOX® 624 - CAS 1879-09-0); 6-terc-butil-2-metilfenol, (CAS 2219-82-1); y/o mezclas compatibles de los mismos.

Sin embargo, como se ha dejado claro, el componente estabilizante (b) puede no comprender necesariamente un único material pero puede en su lugar comprender en sí una mezcla de materiales adecuada. En ese caso puede ser posible incluso cuando se formula una composición líquida incluir en la mezcla uno o más antioxidantes fenólicos parcialmente impedidos que no son en sí líquidos a las temperaturas especificadas pero que, más allá de eso pueden mezclarse con uno o más antioxidantes líquidos compatibles para proporcionar una composición estabilizante que es líquida de por sí a las temperaturas especificadas. Ejemplos específicos y no limitantes de dichos materiales incluyen 4,6-di-terc-butil-2-metilfenol, 6-terc-butil-2-metilfenol, 2-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-5-metilfenol, 2,4-di-terc-butilfenol; 2,4-di-terc-pentilfenol; trietilenglicol-bis-[3-(3-t-butil-hidroxi-5-metilfenil)propionato] (LOWINOX® GP45 - CAS 36443-68-2); 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona (LOWINOX® 1790); 2,2'-etilidenobis[4,6-di-t-butilfenol] (ANOX® 29 - CAS 35958-30-6); 2,2'-metilenobis(6-t-butil-4-metilfenol) (LOWINOX® 22M46 - CAS 119-47-1); y/o mezclas compatibles de dos o más de los mismos.

Se requiere que el componente estabilizante (b) comprenda al menos un antioxidante fenólico parcialmente impedido como se define en la presente. El componente estabilizante (b) puede comprender adicionalmente al menos un componente estabilizante adicional (^{b)opcional}) seleccionado de uno o más antioxidantes fenólicos con bajo impedimento o no impedidos tal como 4-terc-pentilfenol, el producto de reacción butilado de p-cresol y dicitlopentadieno (LOWINOX® CPL - CAS 68610-51-5) o 2,6-xilenol, por ejemplo.

El componente estabilizante (b) puede estar presente en la composición estabilizante en una cantidad de aproximadamente 1 % a aproximadamente 40% en peso de la composición estabilizante. Preferiblemente, el componente estabilizante (b) está presente en una cantidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% en peso de la composición estabilizante, más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 20% en peso de la composición estabilizante.

El componente estabilizante (c) puede comprender uno o más tioésteres. Como se ha destacado, las mezclas antioxidantes proporcionadas en la composición estabilizante de la invención pueden seleccionarse para proporcionar composiciones estabilizantes líquidas - es decir, composiciones que se funden por debajo de 40°C, más preferiblemente por debajo de 30°C. A menudo esto se logrará al seleccionar componentes estabilizantes antioxidantes individuales que son en sí líquidos por debajo de una o ambas de estas temperaturas. A modo de ejemplos específicos y no limitantes, el componente estabilizante (c) puede comprender: dicitrideciltiodipropionato (NAUGARD® DTDTDP (líquido) CAS - 10595-72-9); 2,4-bis(n-octiltiometil)-6-metilfenol (Irganox® 1520 - CAS 110533-27-0); y/o mezclas compatibles de dos o más de los mismos.

Como con los componentes (a) y (b), el componente estabilizante (c) puede no comprender necesariamente un único material pero puede en su lugar comprender en sí una mezcla de materiales adecuada. En ese caso incluso cuando se formula una composición estabilizante líquida puede ser posible incluir en la mezcla uno o más antioxidantes que contienen azufre que no son en sí líquidos a las temperaturas especificadas pero que, más allá

de eso pueden mezclarse con uno o más antioxidantes líquidos compatibles para proporcionar una composición estabilizante que es líquida de por sí a las temperaturas especificadas. Ejemplos específicos y no limitantes de dichos materiales incluyen pentaeritritol tetraquis (p-lauriltiopropionato) (NAUGARD® 412S - CAS 29598-76-3); dilauryl-3,3'-tiodipropionato (NAUGARD® DLTDP - CAS 123-28-4); distearil-3,3'-tiodipropionato (NAUGARD® DSTDP - CAS 693-36-7); bis[3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de 2,2'-tiodietileno] (ANOX® 70 - CAS 41484-35-9); tiodipropionato de dimiristilo (Cyanox® MTDP - CAS 16545-54-3); distearil-disulfuro (Hostanox® SE 10 - CAS 2500-88-1); y/o mezclas compatibles de dos o más de los mismos.

Un componente estabilizante particularmente preferido (c) comprende ditrideciltiodipropionato (NAUGARD® DTDTP (líquido) CAS -10595-72-9). Otro componente estabilizante particularmente preferido (c) comprende 2,4-bis(n-octiltiometil)-6-metilfenol (Irganox® 1520 - CAS 110533-27-0).

El componente estabilizante (c) puede estar presente en la composición estabilizante en una cantidad de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% en peso de la composición estabilizante, preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 75% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 70% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 60% en peso de la composición estabilizante.

Preferiblemente la relación de los componentes estabilizantes (a):(b):(c) en la composición estabilizante es (de aproximadamente 1 a aproximadamente 3):(de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2):(de aproximadamente 2 a aproximadamente 6);, preferiblemente (de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5):(de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5):(de aproximadamente 3 a aproximadamente 5). Una relación particularmente preferida está en la región de 2:1:4.

De manera ventajosa, las composiciones estabilizantes de acuerdo con la presente invención pueden cumplir con los requisitos para el contacto con los alimentos. "Cumplir con los requisitos para el contacto con los alimentos" significa que la composición estabilizante cumple con los criterios definidos en el reglamento del marco de trabajo CE 1935/2004 y/o que un material y/o artículo plástico que comprende la composición estabilizante cumple con los criterios definidos en el reglamento UE 10/2011.

Una composición estabilizante que cumple con los requisitos para el contacto con los alimentos particularmente preferida comprende 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propionato de octadecilo (ANOX® PP18 - CAS 2082-79-3); trietilenglicol-bis-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)propionato] (LOWINOX® GP45 - CAS 36443-68-2); y dilauryl-3,3'-tiodipropionato (NAUGARD® DLTDP - CAS 123-28-4).

La composición estabilizante de la invención se mezcla en uso con un sustrato polimérico tal como polietileno, por ejemplo LDPE, que puede mezclarse o reemplazarse en su totalidad o en parte con uno o más de EVA, EBA, EMA, EEA, MAH, EPR o polímeros formados a partir de monómeros de dieno etileno propileno, para formar una composición aislante o semiconductora de acuerdo con la invención. La composición aislante/semiconductora también puede comprender más componentes, tales como agentes de reticulación de peróxido y estabilizadores. En la composición aislante/semiconductora la composición estabilizante de la invención está preferiblemente presente en una cantidad de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5000ppm, más preferiblemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 4000ppm, y más preferiblemente de aproximadamente 2000 a aproximadamente 3500ppm.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de aislamiento o semiconductora estabilizada que comprende:

(a) un material base polimérico;

(b) un agente de reticulación; y

(c) una composición estabilizante como se describe en la presente.

El material de base polimérica puede comprender una poliolefina. La poliolefina puede comprender un homopolímero de etileno. El homopolímero de etileno puede comprender polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y/o polietileno de alta densidad (HDPE).

La poliolefina puede comprender grupos vinilo. La poliolefina puede comprender grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0,15/1000 átomos de carbono o más, 0,20/1000 átomos de carbono o más, 0,25/1000 átomos de carbono o más, o 0,30/1000 átomos de carbono o más, y menos de 4,0/1000 átomos de carbono, o menos de 3,0/1000 átomos de carbono.

La poliolefina que comprende grupos vinilo puede comprender polietileno, por ejemplo polietileno de baja densidad.

De manera adicional o alternativa, la poliolefina puede comprender un copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas. La alfa-olefina puede comprender entre 3 y 12 átomos de carbono, por ejemplo, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno. El copolímero puede ser un copolímero aleatorio o un copolímero en bloque.

Preferiblemente la poliolefina comprende un homopolímero de polietileno de baja densidad.

Los polietilenos de alta presión, por ejemplo los homopolímeros de etileno que tienen una densidad en el rango de aproximadamente 0,910 a aproximadamente 0,930g/cm³, son por ejemplo adecuados para su uso en esta conexión. Dichos polímeros pueden tener un índice de fusión (determinable en las condiciones establecidas en ASTM D-1238) de aproximadamente 1 a aproximadamente 5g por 10 minutos, o de aproximadamente 0.75 a aproximadamente 3g por 10 minutos.

En algunos casos pueden usarse otros polímeros o materiales de caucho (solos o en combinación) así como o en lugar de (LD)PE - por ejemplo, EVA, EBA, EMA, EEA, MAH, caucho o cauchos de etileno propileno (EPR), caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de polibutadieno, caucho poliuretano o polímeros producidos a partir de monómeros de dieno etileno propileno. Cuando se usan estos polímeros o cauchos a menudo son usados en combinación con (LD)PE, típicamente en cantidades de hasta 15% p/p con respecto al (LD)PE. En algunos casos estos polímeros o cauchos o algunos de ellos, por ejemplo, EPR y polímeros o cauchos de EPDM, pueden usarse en lugar de (LD)PE. El polietileno o LDPE puede comprender un único compuesto o mezclas adecuadas de materiales, incluidos por ejemplo (LD)PE catalizados con metaloceno.

El agente de reticulación es preferiblemente un peróxido, más preferiblemente un peróxido orgánico. Se conoce que cuando los peróxidos orgánicos están expuestos a temperaturas aumentadas, se descomponen térmicamente para generar radicales libres. Los radicales libres pueden formar posteriormente sitios activos en una estructura principal de polímero. La reacción entre dos sitios activos en diferentes moléculas de polímero crearán un enlace carbono-carbono fuerte entre las moléculas. Esto resulta en un material de polímero con mayor estabilidad y/o mejores propiedades mecánicas.

El peróxido orgánico útil como un agente de reticulación puede ser cualquier peróxido orgánico bien conocido en la técnica para este propósito. En particular, el peróxido orgánico puede comprender un peróxido de dialquilo, por ejemplo peróxido de dicumilo (CAS 80-43-3), 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (CAS 78-63-7) y/o terc-butilcumilperóxido (CAS 3457-61-2). Preferiblemente, el peróxido orgánico tiene una temperatura de descomposición en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C.

El agente de reticulación puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5% en peso de la composición aislante o semiconductora estabilizada. Preferiblemente, el agente de reticulación está presente en una cantidad de aproximadamente 1% a aproximadamente 3% en peso de la composición aislante o semiconductora estabilizada.

La composición estabilizante puede comprender adicionalmente además componentes funcionales tales como retardantes de arborescencia en agua.

El retardante de arborescencia en agua puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 100 a aproximadamente 5000 ppm de la composición aislante o semiconductora estabilizada. Preferiblemente, el retardante de arborescencia en agua está presente en una cantidad de aproximadamente 200 a aproximadamente 4000 ppm, de aproximadamente 300 a aproximadamente 3000 ppm, de aproximadamente 400 a aproximadamente 2000 ppm, de aproximadamente 500 a aproximadamente 1500 ppm, de aproximadamente 600 a aproximadamente 1400 ppm, de aproximadamente 700 a aproximadamente 1300 ppm, de aproximadamente 800 a aproximadamente 1200 ppm o de aproximadamente 900 a aproximadamente 1100 ppm de la composición aislante o semiconductora estabilizada.

De manera ventajosa, las composiciones aislantes o semiconductoras estabilizadas de acuerdo con la presente invención pueden cumplir con los requisitos para el contacto con los alimentos. "Cumplir con los requisitos para el contacto con los alimentos" significa que las composiciones aislantes o semiconductoras estabilizadas cumplen con los criterios definidos en el reglamento del marco de trabajo CE 1935/2004 y/o que las composiciones aislantes o semiconductoras estabilizadas cumplen con los criterios definidos en el reglamento UE 10/2011.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para formar una composición aislante o semiconductora estabilizada que comprende los siguientes pasos:

- a. proporcionar una composición estabilizante como se describe en la presente;
- b. combinar la composición estabilizante o sus componentes con un polímero y un agente de reticulación;
- c- formar una fusión a partir del polímero; y
- d. extrudir la fusión, opcionalmente en la forma de un manguito de aislamiento de alambre o cable.

La composición estabilizante o cualquiera de sus componentes y/o el agente de reticulación puede combinarse con el polímero antes, después o durante la formación de la fusión.

Dos o más, o todos los componentes de la composición estabilizante pueden pre-mezclarse antes del paso b, o, en algunos casos, pueden inyectarse en la fusión o combinarse con el polímero por separado.

Este proceso, particularmente el paso de pre-mezclado cuando está presente, puede ocurrir a bajas temperaturas. Preferiblemente, el paso de pre-mezclado cuando está presente se lleva a cabo a una temperatura entre 0 y 50°C.

De manera ventajosa, la composición estabilizante de la presente invención tiene una interacción reducida con el agente de reticulación. Debido a la interacción reducida entre la composición estabilizante y el agente de reticulación, el nivel de reticulación del polímero puede aumentarse de manera significativa. Esto resulta en una composición aislante/semiconductora con mayor estabilidad.

Además, la interacción reducida significa que el agente de reticulación y la composición estabilizante de la presente invención pueden pre-mezclarse y almacenarse en condiciones ambiente por un periodo de tiempo más prolongado de lo que ha sido posible con ciertas composiciones de la técnica anterior.

Una ventaja adicional de la presente invención es que como resultado de la interacción minimizada/reducida entre la composición antioxidante de la invención y el agente de reticulación, el polímero se reticula a una velocidad más alta y por consiguiente la composición aislante/semiconductora puede extrudirse a una velocidad más rápida. Esto puede conducir a una reducción de la longitud de la línea de producción y/o mayor velocidad de extrusión.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición aislante o semiconductora extrudida y estabilizada que comprende un extrudido de una fusión polimérica que comprende un polímero, un agente de reticulación y una composición estabilizante como se describe en la presente.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un alambre o cable rodeado por o que rodea una composición aislante o semiconductora estabilizada como se describe en la presente.

La invención también se refiere a un artículo útil que comprende el alambre o cable descrito en la presente.

Además de proporciona el uso del alambre o cable como se describe en la presente en un sistema eléctrico.

La invención se describe más específicamente por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Preparación de la muestra

La composición estabilizante seleccionada, un agente de reticulación de peróxido orgánico y un polietileno de baja densidad ($d=0,923\text{g/cm}^3$), ALCUDIA® PE-003 de Repsol S.A. se pre-calientan individualmente hasta 80°C y luego se combinan con la ayuda de un mezclador rotativo y posteriormente se secan antes del siguiente uso.

Tiempo de sobrecalentamiento

43 g de la muestra seca resultante se fundieron mediante agitación a 30 rpm en un triturador de laboratorio, tipo Brabender Plasticorder 814 300, a una temperatura de masa inicial de 130°C. El material se trituró a una carga constante de 2,0 kg y se monitoreó el torque. El tiempo de sobrecalentamiento se determinó como el periodo entre el torque mínimo y un aumento de 1 Nm comenzando desde el torque mínimo. Un tiempo de sobrecalentamiento más prolongado significa un riesgo reducido de reticulación prematura durante la extrusión.

Procedimiento de reticulación

La producción de placas de PE-LD reticuladas (espesor: 1,5 mm) se lleva a cabo en tres moldes de compresión a diferentes temperaturas: Una muestra preparada como se mencionó anteriormente se distribuye en un molde de compresión, calentado hasta 120°C por seis minutos mientras que la presión se aumenta gradualmente de 0 a 150 bar. Las placas resultantes se transfieren a un segundo molde de compresión y a 180°C por 15 min para completar la reticulación y luego se enfrían para proporcionar placas de muestra.

Envejecimiento térmico, elongación y resistencia a la tracción

Las barras de tracción (dimensiones de acuerdo con DIN 53-504-82) se perforan de las placas reticuladas y se dividen en tres conjuntos para el envejecimiento en el horno a 150°C por 0, 10 y 14 días. Se evalúa la retención de resistencia a la tracción y elongación de las barras de tracción (resistencia; rotura). Las condiciones de prueba mecánicas están de acuerdo con ASTM D 638.

Velocidad de reticulación y torque máximo en el reómetro

Se calientan 3g de cada muestra hasta 180°C en un reómetro de troqueles móviles (Rheotech). Las muestras se exponen a un estrés alterno periódico a amplitud constante (0,5° de torque a 1,66 Hz) hasta que se obtiene el torque máximo y se determina la velocidad de reticulación.

En los siguientes Ejemplos, cuyos resultados se muestran en las Tablas I-IV, las composiciones estabilizantes usadas son las siguientes:

Comparativo C1 = 4,4-Tiobis(2-t-butil-5-metilfenol) (=TBM-6)

Comparativo C2 = mezcla de 50%p de 2,2-Tiodietilen bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] (=ANOX® 70) y 50%p de tiodipropionato de diestearilo (= DSTDP)

Comparativo C3 = 4,6 bis(octiltiometil)-o-cresol (=KV-10)

10 Invención 1 = mezcla de 57%p de 3,3'-tiodipropionato de di(tridecilo), 29%p de alquilo-(C13-C15) de ácido 3,5-bis-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi- bencenopropanoico y 14%p de 6-terc-butil-2-metilfenol

Invención 2 = mezcla de 57%p de 3,3'-tiodipropionato de di(tridecilo), 29%p de alquilo-(C13-C15) de ácido 3,5-bis-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi- bencenopropanoico y 14%p de 6-terc-butil-2,4-xilenol

15 Invención 3 = mezcla de 39,5%p de dilauril-3,3'-tiodipropionato, 23%p de 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxi-fenil) propionato de octadecilo y 37,5%p de trietilenglicol-bis-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato]

Puede considerarse que estos ejemplos y ejemplos comparativos comprenden uno o más de los componentes A, B y C requeridos por la invención como se establece en la Tabla I:

Tabla I

Ejemplo	Componente A	Componente C	Componente B
C1	n/c	4,4-tiobis(2-butil-5-metilfenol) (=TBM-6)	
C2		50%p de tiodipropionato de distearilo (= DSTDP)	n/c
	50%p de bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato] de 2,2-tiodietileno (=ANOX® 70)		
C3	n/c	4,6 bis(octotimetil)-o-cresol (=KV10)	n/c
1	29%p de ácido 3,5-bis-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibencenopropanoico- (CIS- CIS)	57%p de 3,3'-tiodipropionato de di(tridecilo)	14%p de 6-terc-butil-2-metilfenol
2	29%p de ácido 3,5-bis-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibencenopropanoico- (CIS- CIS)	57%p de 3,3'-tiodipropionato de di(tridecilo)	14%p de 6-terc-butil-2,4-xilenol
3	23%p de 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propionato de octadecilo	39,5%p de dilauril-3,3'-tiodipropionato	37,5%p de trietilenglicol-bis-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato]

20 Los Ejemplos C1, C2 y C3 son ejemplos comparativos. Los ejemplos 1, 2 y 3 están de acuerdo con la invención. Como será evidente, ciertos materiales (TBM-6 por ejemplo) pueden encontrarse en más de una de las categorías A, B, C definidas como componentes necesarios de la invención. El Ejemplo Comparativo C3 puede considerarse que comprende tanto el Componente C (un antioxidante que contiene azufre) como un antioxidante

25 fenólico de bajo impedimento ya que KV10 contiene, además de dos grupos tioalquilo, un -OH fenólico con un grupo metilo orto con respecto al mismo. Sin embargo, no contiene un antioxidante fenólico parcialmente impedido como exige esta invención.

Los resultados experimentales se establecen en las siguientes tablas.

Tabla II

Ej.	Carga	Tiempo de sobrecalentamiento	Índice de eficiencia de curado	Velocidad máxima	Torque máximo	forma física
C1	0,20%p	17 min	0,26 dNm	1,23	3,05 dNm	sólida
C2	0,30%p	9 min	0,37 dNm	1,18	3,02 dNm	sólida
C3	0,30%p	16 min	0,36 dNm	0,87	2,45 dNm	líquida
1	0,25%p	10,5 min	0,26 dNm	1,55	3,67 dNm	líquida
1	0,30%p	13 min	0,26 dNm	1,35	3,36 dNm	líquida
2	0,30%p	13 min	0,24 dNm	1,40	3,35 dNm	líquida
2	0,33%p	14,5 min	0,26 dNm	1,38	3,41 dNm	líquida
2	0,35%p	16 min	0,44 dNm	1,31	3,29 dNm	líquida
3	0,36%p	8 min	0,32 dNm	1,52	3,62 dNm	sólida

5 Se observará que las composiciones de acuerdo con la invención exhiben tiempos de sobrecalentamiento que son iguales, parecidos o exceden aquellos exhibidos por los estándares de la industria actuales como se ejemplifica en C1-C3 y, por lo tanto, varían de altamente satisfactorios a excelentes. Los niveles de torque máximos en el caso de las composiciones de la invención exceden los estándares de la industria, demostrando un alto grado de reticulación en el polímero y un bajo nivel proporcional de interferencia por la composición estabilizante de la invención con el agente de reticulación o la reacción de reticulación.

Tabla III

Ej.	Carga	Resistencia a la tracción después de la reticulación	Resistencia a la tracción retenida después de envejecimiento térmico a 150°C/10 días	Elongación por calor
C1	0,20%	24,1 MPa	23,6 MPa	68%
C2	0,30%	23,9 MPa	23,6 MPa	58%
C3	0,30%	21,4 MPa	23,0 MPa	63%
1	0,25%	20,7 MPa	20,7 MPa	58%
1	0,30%	20,4 MPa	21,3 MPa	62%
2	0,30%	22,0 MPa	22,9 MPa	66%
2	0,33%	23,6 MPa	24,3 MPa	62%
2	0,35%	21,2 MPa	23,2 MPa	67%
3	0,36%	21,3 MPa	20,4 MPa	50%

10 Se observará que la resistencia a la tracción de las composiciones de la invención antes y después del envejecimiento térmico y la elongación por calor exhibida por estos materiales es comparable con las composiciones estándar de la industria.

Tabla IV

	Torque máximo, MH					
	Ej.1 3000ppm		Ex.2 3000ppm		Ej.C3 3000 ppm	
Punto de tiempo	4°C	TA	4°C	TA	4°C	TA

0	1,41	1,38	1,50	1,55	0,85	0,93
1 hr	1,65	1,49	1,58	1,49	1,20	1,12
1 día	1,56	1,45	0,87	0,94	0,59	0,78
1 semana	1,63	1,59				

Tabla V

Velocidad máxima, MS						
	Ej.1 3000ppm		Ej.2 3000ppm		Ej.C3 3000 ppm	
Punto de tiempo	4°C	TA	4°C	TA	4°C	TA
0	0,25	0,26	0,26	0,28	0,20	0,16
1 hr	0,21	0,27	0,24	0,23	0,19	0,18
1 día	0,26	0,24	0,25	0,26	0,10	0,13
1 semana	0,27	0,27	0,27	0,30		

- 5 Los datos de la tabla IV y V divulgan la estabilidad del AO líquido y el peróxido almacenados en 4°C y a temperatura ambiente (con el fin de replicar diferentes condiciones de almacenamiento que entran probablemente en climas relativamente fríos y templados). Los datos muestran que, con el transcurso del tiempo, el torque máximo y velocidad de reticulación del ejemplo comparativo (KV-10) caen drásticamente, lo cual conduce a un grado mucho más bajo de reticulación, es decir el LDPE no estaba reticulado al nivel deseado para cumplir con el estándar de la industria.
- 10 Sin embargo, las composiciones de la invención exhibieron una velocidad de reticulación y un torque máximo mucho más altos, indicando un alto grado de reticulación.
- 15 Estas ventajas pueden permitir que los fabricantes de alambres y cables de aislamiento, o extrudidos para los mismos, pre-mezclen la composición estabilizante de la invención con el agente de reticulación considerablemente antes de que ocurra el proceso de extrusión. Estos beneficios se traducen en flexibilidad de la operación, desechos reducidos o eliminados de materiales brutos y la capacidad de controlar de manera más precisa o fácil la dosificación de la composición de antioxidante/agente de reticulación combinada al dosificarla como una mezcla sola en lugar de como componentes separados.
- 20 Las composiciones de la invención exhiben una estabilidad significativa con peróxido a 4°C y a temperatura ambiente durante un periodo prolongado. La estabilidad se demuestra por el mantenimiento de la velocidad de reticulación máxima y torque máximo con el transcurso del tiempo para las composiciones de la invención.

Tabla VI

Ej.	Carga	Elongación después de la reticulación	Elongación retenida después del envejecimiento térmico a 150°C/10 días
C1	0,20%	622,9%	675,3%
C2	0,30%	611,6%	663,6%
C3	0,30%	615,3%	699,3%
1	0,25%	613,2%	649,78%
1	0,30%	590,2%	646,4%
2	0,30%	644,4%	662,1%
2	0,33%	633,2%	653,5%
2	0,35%	617,8%	654,5%

3	0,36%	628,3%	597,3%
---	-------	--------	--------

Se observará que la resistencia a la tracción de las composiciones de la invención antes y después del envejecimiento térmico y la elongación por calor exhibida por estos materiales es comparable con las composiciones estándar de la industria.

5

Tabla VII

Se investigaron composiciones alternativas de acuerdo con la invención con respecto a los tiempos de sobrecalentamiento				
Ej.	Composición estabilizante	Relación	Dosificación (ppm)	Tiempo de sobrecalentamiento
3	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y LOWINOX® 624	10:4:1	3000	10
4	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y LOWINOX® 624	4:2:1	3000	13
5	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y NAUGARD® 431	4:2:1	3000	10
6	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A1	4:2:1	3000	13
7	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A2	4:2:1	3000	13
8	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A3	4:2:1	3000	10
9	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A4	4:2:1	3000	11
10	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A5	4:2:1	3000	10,5
11	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A7	4:2:1	3000	9
12	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A2	8:4:3	3000	13
13	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A6&A7	12:6:2:1	3000	9
14	NAUGARD® DTDTP y ANOX® 1315 y A2	4:2:1	2500	10,5

Leyenda de la Tabla VII:

NAUGARD® DTDTP	CAS 10595-72-9	
ANOX® 1315	CAS 171090-93-0	
LOWINOX® 624	CAS 1879-09-0	
NAUGARD® 431	CAS 1817-68-1	
A1	4,6-di-terc-butil-2-metilfenol(DBOC-6 producto)	BOC por
A2	6-terc-butil-2-metilfenol(6 BOC)	
A3	2-terc-butil-5-metilfenol(MBMC)	
A4	2-terc-butil-4-metilfenol(MBPC)	
A5	2,4-di-terc-butilfenol	
A6	4-terc-pentilfenol(PTAP)	
A7	2,4-di-terc-pentilfenol(DTAP)	

Los resultados anteriores muestran que el tiempo de sobrecalentamiento puede ajustarse para adecuarse a los requisitos de un fabricante individual ajustando de manera adecuada la composición. Esto proporciona una ventaja significativa en comparación con sistemas de la técnica anterior de un solo componente como se ejemplifica en KV-10 y TBM-6.

NAUGARD® 431	CAS 1817-68-1		
A1	4,6-di-terc-butil-2-metilfenol(DBOC-6 producto)	BOC	por
A2	6-terc-butil-2-metilfenol(6 BOC)		
A3	2-terc-butil-5-metilfenol(MBMC)		
A4	2-terc-butil-4-metilfenol(MBPC)		
A5	2,4-di-terc-butilfenol		
A6	4-terc-pentilfenol(PTAP)		
A7	2,4-di-terc-pentilfenol(DTAP)		

- 5 Los resultados anteriores muestran que el tiempo de sobrecalentamiento puede ajustarse para adecuarse a los requisitos de un fabricante individual ajustando de manera adecuada la composición. Esto proporciona una ventaja significativa en comparación con sistemas de la técnica anterior de un solo componente como se ejemplifica con KV-10 y TBM-6.

REIVINDICACIONES

1. Una composición estabilizante que comprende:

a. un primer componente estabilizante que comprende al menos un antioxidante fenólico completamente impedido;

5 b. un segundo componente estabilizante que comprende al menos un antioxidante fenólico parcialmente impedido; y

c. un tercer componente estabilizante que comprende al menos un antioxidante que contiene azufre,

en donde la composición estabilizante tiene un punto de fusión de 40°C o menor, a presión atmosférica, es decir, 101,325 kPa,

10 en donde el componente estabilizante (a) está presente en la composición estabilizante en una cantidad de 15% a 45% en peso de la composición estabilizante,

en donde dicho al menos un antioxidante fenólico completamente impedido comprende grupos hidrocarbilo sustituyentes en ambas posiciones orto con respecto al grupo -OH fenólico, estando cada uno de esos grupos sustituyentes ramificado en la posición C₁ y/o C₂ con respecto al anillo aromático, y

15 en donde dicho al menos un antioxidante fenólico parcialmente impedido comprende al menos un grupo hidrocarbilo sustituyente orto con respecto al grupo -OH fenólico, estando solo uno o cada grupo sustituyente ramificado en la posición C₁ y/o C₂ con respecto al anillo aromático.

2. La composición estabilizante de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un punto de fusión de 30°C o menor, a presión atmosférica, es decir, 101,325 kPa,

20 3. La composición estabilizante de acuerdo con la reivindicación 1 siendo una composición líquida que tiene un punto de fusión por debajo de 30°C, a presión atmosférica, es decir, 101,325 kPa,

4. La composición estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende adicionalmente al menos un antioxidante fenólico de bajo impedimento y/o un antioxidante fenólico no impedido, en donde el antioxidante fenólico de bajo impedimento comprende al menos un grupo hidrocarbilo sustituyente orto con respecto al grupo -OH fenólico, no estando ninguno de esos grupos sustituyentes en la posición C₁ o C₂ con respecto al anillo aromático, y el antioxidante fenólico no impedido no comprende grupos hidrocarbilo sustituyentes orto con respecto al grupo -OH fenólico; y/o

5. La composición estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde el componente estabilizante (a) comprende uno o más de ésteres de alquilo lineales y ramificados C13-C15 de ácido 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propiónico; 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propionato de octadecilo; bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida] de N,N'-hexametileno; ésteres de alquilo lineales y ramificados C9-C11 de ácido 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propiónico; hidroxitolueno butilado; 2,6-di-terciario-butil-4-sec-butilfenol; 2,6-di-terciario-butil-4-nonilfenol, (3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato) metano de tetraquismetileno; isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo); 1,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato)hidrazina; bis[3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo)benceno; hidroxitolueno butilado; y/o mezclas compatibles de dos o más de los mismos.

6. La composición estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde el componente estabilizante (b) comprende uno o más de 2-(1,1-dimetil-4,6-dimetilfenol); 6-terc-butil-2-metilfenol; 4,6-di-terc-butil-2-metilfenol, 6-terc-butil-2-metilfenol, 2-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-5-metilfenol, 2,4-di-terc-butilfenol; 2,4-di-terc-pentilfenol]; trietilenglicol-bis-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato]; 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxil-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona; 2,2'-etilidenobis[4,6-di-t-butilfenol]; 2,2'-metilbis(6-t-butil-4-metilfenol); y/o mezclas compatibles de dos o más de los mismos; y/o en donde el componente estabilizante (b) está presente en la composición estabilizante en una cantidad de 1% a 40% en peso de la composición estabilizante.

7. La composición estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde el componente estabilizante (c) comprende uno o más de ditrideciltiodipropionato; 2,4-bis(n-octiltiometil)-6-metilfenol; pentaeritritol tetraquis (p-lauriltiopropionato); dilauril-3,3'-tiodipropionato; diestearil-3,3'-tiodipropionato; bis[3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno; tiodipropionato de dimiristilo; distearil-disulfuro; y/o mezclas compatibles de dos o más de los mismos; y/o en donde el componente estabilizante (c) está presente en la composición estabilizante en una cantidad de 20% a 80% en peso de la composición estabilizante.

8. La composición estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde la relación de los componentes estabilizantes (a):(b):(c) en la composición estabilizante es (de 1 a 3):(de 0,01 a 2):(de 2 a 5); y/o en donde la composición estabilizante cumple con los requisitos para el contacto con los alimentos.

8. Una composición aislante o semiconductor estabilizada que comprende:
- (a) un material base polimérico;
 - (b) un agente de reticulación; y
 - (c) una composición estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 5 9. La composición aislante o semiconductor estabilizada de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el material de base polimérica comprende una o más de una poliolefina, EVA, EBA, EMA, EEA, MAH, caucho de etileno propileno (EPR), caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de polibutadieno, caucho de poliuretano o polímeros producidos a partir de monómeros de dieno etileno propileno; y/o
- 10 en donde el agente de reticulación es un peróxido, opcionalmente en donde el peróxido es un peróxido orgánico; y/o
- en donde la composición aislante o semiconductor estabilizada cumple con los requisitos para el contacto con los alimentos.
10. Un proceso para formar una composición aislante o semiconductor estabilizada que comprende los siguientes pasos:
- 15 a. proporcionar una composición estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
- b. combinar la composición estabilizante o sus componentes con un polímero y un agente de reticulación;
- c. formar una fusión a partir del polímero; y
- d. extrudir la fusión, opcionalmente en la forma de un manguito de aislamiento de alambre o cable.
- 20 11. Una composición aislante o semiconductor extrudida y estabilizada que comprende un extrudido de una fusión polimérica que comprende un polímero, un agente de reticulación y una composición estabilizante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
12. Un alambre o cable rodeado por o que rodea una composición aislante o semiconductor estabilizada de acuerdo con la reivindicación 11.
13. Un artículo útil que comprende el alambre o cable de acuerdo con la reivindicación 12.
- 25 14. El uso del alambre o cable de acuerdo con la reivindicación 12 en un sistema eléctrico.