



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

(11) BR 112016004083-0 B1



(22) Data do Depósito: 08/09/2014

(45) Data de Concessão: 27/04/2021

(54) Título: COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS DE PERÓXIDO E PROCESSOS PARA PREPARAR UMA PELOTA RETICULÁVEL COM PERÓXIDO

(51) Int.Cl.: C08K 5/00; C08K 5/3492; H01B 3/30; H01B 13/14.

(30) Prioridade Unionista: 13/09/2013 US 61/877,405.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): MANISH TALREJA; JEFFREY M. COGEN; GERRIT GROOT-ENZERNIK; TIMOTHY J. PERSON; NEIL W. DUNCHUS; GRAY W. BUCKLER; GABRIELE GOETHEL; SAURAV S. SENGUPTA; ANTONI ADAMCAZYK.

(86) Pedido PCT: PCT US2014054526 de 08/09/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/038467 de 19/03/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/02/2016

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS DE PERÓXIDO E PROCESSOS PARA SUA FABRICAÇÃO. Uma composição reticulável com peróxido compreendendo: (A) Um polímero reticulável com peróxido, por exemplo, um polietileno; (B) Uma base nitrogenada, por exemplo, uma base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida tal como trietil cianurato (TAC); e (C) Um ou mais antioxidantes (AO), por exemplo, diesteariltiodipropionato (DSTDP). A composição é útil na produção de bainhas de isolamento para fio e cabo de extra alta voltagem.

"COMPOSIÇÕES RETICULÁVEIS DE PERÓXIDO E PROCESSOS PARA PREPARAR UMA PELOTA RETICULÁVEL COM PERÓXIDO"

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A invenção refere-se às composições reticuláveis de peróxido. Em um aspecto, a invenção refere-se aos processos de preparo das composições reticuláveis de peróxido enquanto que, em outro aspecto, a invenção refere-se ao isolamento feito à partir das composições que são úteis na produção de cabo de força de alta voltagem (HV) ou extra alta voltagem (EHV).

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] A USP 6.656.986 ensina várias composições de polietileno reticuláveis com peróxido, úteis na fabricação de isolamento de cabo de força. Algumas destas composições alcançaram sucesso comercial no mercado de cabo de força médio, e um interesse existe em estender estas composições de sucesso comercial nos mercados de cabo de força de alta e extra alta voltagem.

[003] A produção do isolamento do cabo de força é um processo de múltiplas etapas que pode ser separado em duas partes amplas, isto é, primeiro fazendo uma composição a partir da qual o isolamento do cabo é feito, e segundo, extrusando a composição por um condutor único ou em cadeia como um isolamento.

[004] Em uma modalidade da primeira parte do processo, isto é, a parte em que a composição é feita, um polímero base, por exemplo, polietileno, é misturado com um ou mais aditivos e então formado em pelotas que são embebidos com peróxido e subsequentemente armazenados e/ou enviados para um fabricante que realiza a segunda parte do processo, isto é, converter as

pelotas a um revestimento de fio ou cabo. Para evitar a decomposição catalisada por ácido do peróxido durante o armazenamento e transporte, a USP 6.656.986 ensina a inclusão de estabilizadores de amina impedida oligoméricos e/ou de alto peso molecular (HAS).

[005] No preparo das pelotas, é tomado cuidado para não introduzir ou criar impurezas que podem afetar adversamente a utilidade da composição uma vez formada em um fio ou bainha de cabo. Entretanto, algumas impurezas são inevitavelmente introduzidas na composição como, por exemplo, contaminantes associados com materiais de alimentação ao processo, ou são preparados durante o processo como, por exemplo, géis que resultam da degradação do polímero base. Esforços são feito, claro, para minimizar e remover estas impurezas antes da composição ser extrudada como uma bainha de cabo de força. Algumas das impurezas estão na forma de particulados finos, por exemplo, menor que 100 micra (μm), e são susceptíveis para a remoção da composição por filtração. Nestas modalidades em que a composição é composta dentro de um extrusor, uma tela de malha fina é tipicamente localizada em ou próxima à cabeça de molde da extrusora de modo que o fundido dentro da extrusora deve passar através da tela antes de sair da extrusora. Conforme o filtro fica obstruído com os particulados, a pressão aumenta dentro da extrusora e a eficiência operacional da extrusora cai até que o filtro seja limpo ou substituído. Nestas modalidades em que uma base oligomérica ou de alto peso molecular, por exemplo, um HAS oligomérico ou de alto peso molecular, está presente na composição antes da filtração do fundido, ele tende a contribuir para a obstrução da tela e diminuição da

eficiência operacional da extrusora e execução geral do processo.

[006] O isolamento para o uso em aplicações de cabo de força de voltagem média pode tipicamente tolerar mais impurezas que aqueles para uso em aplicações de cabo de força de alta ou extra alta voltagem. Como tal, a tela utilizada para filtrar a composição antes da extrusão em pelotas pode ser mais grosseira, isto é, ter aberturas maiores, do que a utilizada para a filtração de composição para uso em aplicações de cabo de força de alta ou extra alta voltagem. Como consequência e todo o resto sendo igual, a tela de malha mais fina (menor) através da qual um fundido deve passar, quanto mais partículas que irá prender, mais rápido irá obstruir, e menor o tempo de intervalo será entre a limpeza e/ou substituição do filtro. Isto, em retorno, afeta a eficiência operacional do processo de composição.

[007] De interesse particular para a extensão das composições atualmente desenvolvidas para uso em aplicações de cabo de força de média voltagem a aplicações de cabo de força de alta e extra alta voltagem, é a redução e/ou eliminação dos contaminantes particulados e géis durante a manipulação do polímero base com aditivos e /ou preenchedores e para a extensão que tais géis são feitos, suas remoções por filtração antes da composição ser fabricada em pelotas. Ainda para estes interesse, é manter a estabilidade relativa da pelota contra a perda de eficiência reticulada durante o transporte e/ou armazenamento, e a minimização da geração de água durante a cura.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[008] Em uma modalidade, a invenção é uma composição pré-

misturada com aditivo compreendendo ou consistindo essencialmente em 0,6 a 66 por cento em peso de trialil cianurato (TAC) e 34 a 99,4% em peso de um antioxidante (AO). Em uma modalidade, a invenção é uma composição pré-misturada com aditivo compreendendo ou consistindo essencialmente em TAC e AO em uma proporção de peso TAC:AO de 1:100 a 3:2.

[009] Em uma modalidade, a invenção é uma composição reticulável de peróxido compreendendo:

- (A) Um polímero reticulável de peróxido;
- (B) Um peróxido;
- (C) Trialil cianurato (TAC); e
- (D) Um ou mais antioxidantes (AO),

[0010] o TAC e AO presentes em uma proporção de peso TAC:AO de 1:100 a 3:2 em que TAC está presente em menos que (<) 0,01% na formulação final. Em uma modalidade, a composição está na forma de uma pelota.

[0011] Em uma modalidade, a invenção é um processo para fazer uma pelota reticulável com peróxido, o processo compreendendo as etapas de:

- Formar um fundido homogêneo de:

Polímero reticulável com peróxido; e

Pré-mistura de trialil cianurato (TAC) e AO, a pré-mistura compreendendo ou consistindo essencialmente em 0,6 a 66% em peso de TAC e 34 a 99,4% em peso de AO;

- Passar o fundido homogêneo (1) através de um filtro com um tamanho de malha menor que 100 µm; e

- Formar pelotas a partir do fundido homogêneo filtrado (2).

[0012] Em uma outra etapa, as pelotas são impregnados com um peróxido, tipicamente por pulverização ou aplicando de outro modo um peróxido líquido as pelotas e permitindo as pelotas

absorverem o peróxido. Em uma modalidade, o peróxido é misturado com uma base nitrogenada orgânica, por exemplo, TAC, antes do peróxido ser aplicado as pelotas.

[0013] Em uma modalidade, a invenção é uma composição reticulável com peróxido compreendendo:

- (A) Um polímero reticulável com peróxido;
- (B) Uma base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida a 0,0005% a 0,01%;
- (C) Um ou mais antioxidantes (AO); e
- (D) Opcionalmente, um peróxido.

[0014] Em uma modalidade, a base compreende TAC. Em uma modalidade, a base compreende N,N'-1,6-hexanodiilbis(N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-formamida (UVINULTM 4050 da BASF) e/ou TINUVINTM 765 (mistura de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato e metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebacato). Em uma modalidade, o antioxidante contém enxofre, por exemplo, diesteariltiodipropionato (DSTDP).

[0015] Em uma modalidade, a invenção é um processo para preparar uma pelota reticulável com peróxido, o processo compreendendo as etapas de:

- Formar um fundido homogêneo de:

Um polímero reticulável com peróxido;

Uma base nitrogenada de baixo peso molecular, ou líquida, ou de baixa fusão a 0,0005% a 0,01%, e

Opcionalmente, um antioxidante (AO);

- Passar o fundido homogêneo (1) através de um filtro com um tamanho de malha menor que 100 µm; e
- Formar pelotas a partir do fundido filtrado homogêneo (2).

[0016] Em uma outra etapa, as pelotas são impregnados com um

peróxido, tipicamente por pulverização ou aplicando de outro modo um peróxido líquido as pelotas e permitindo as pelotas absorverem o peróxido. Em uma modalidade, o peróxido é misturado com uma base nitrogenada orgânica, por exemplo, TAC, antes do peróxido ser aplicado as pelotas.

[0017] Em uma modalidade, a invenção é um processo para preparar uma pelota reticulável com peróxido, o processo compreendendo as etapas de:

- Formar um fundido de polímero reticulável com peróxido com AO;
- Passar o fundido (1) através de um filtro com um tamanho de malha menor que 100 µm;
- Formar pelotas a partir do fundido filtrado homogêneo (2); e
- Impregnar as pelotas com uma base nitrogenada de baixo peso molecular ou líquida.

[0018] Em uma modalidade, as pelotas também são impregnados com um peróxido.

[0019] Em uma modalidade, a invenção é um fio ou cabo compreendendo uma bainha feita das pelotas de qualquer uma das modalidades descritas acima. Em uma modalidade, o fio ou cabo é um fio ou cabo de alta voltagem ou extra alta voltagem.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0020] Figura 1 é um gráfico reportando os termogramas para o Exemplo Inventivo 1 TAC, mistura AO e pré-mistura de TAC e a mistura AO em uma proporção de peso 1:1.

[0021] Figura 2 é um gráfico reportando os termogramas para o Exemplo Inventivo 1 TAC, mistura AO e pré-mistura de TAC e a mistura AO em um proporção de peso 2:98.

[0022] Figura 3 é um gráfico reportando os termogramas para o Exemplo Comparativo TAC, tetradecano e pré-mistura de TAC e mistura de tetradecano em uma proporção de peso 1:1.

[0023] Figura 4 é um gráfico reportando uma comparação da estabilidade do peróxido em LDPE entre uma amostra composta com TINUVINTM 622 e impregnada (embebida) com TINUVINTM 622.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA MODALIDADE PREFERENCIAL

Definições

[0024] Para os propósitos da prática de patente U.S., todas as patentes, pedidos de patente e outros documentos citados dentro deste pedido estão incorporados em sua totalidade aqui por referência na medida em que eles não estão em conflito com a divulgação deste pedido.

[0025] As faixas numéricas nesta divulgação são aproximadas e, portanto, podem incluir valores fora da faixa ao menos se indicado de outro modo. As faixas numéricas incluem todos os valores e incluem os valores inferior e superior, os incremento de uma unidade, desde que exista uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor menor e qualquer valor maior. Como um exemplo, se uma propriedade da composição, física ou outra, tal como, por exemplo, peso molecular, viscosidade, índice de fusão, etc., é de 100 a 1.000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como 100, 101, 102, etc., e sub faixas, tais como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., sejam enumerados expressamente. Para faixas contendo valores que são menores que um ou contendo números fracionais maiores que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.), uma unidade é considerada por ser 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, como apropriado. Para faixas contendo números de dígito único menor que dez (por exemplo, 1 a 5), uma unidade

é tipicamente considerada por ser 0,1. Estes são apenas exemplos do que é pretendido especificamente, e todas as combinações possíveis de valores numéricos entre o menor valor e o maior valor enumerado, devem serem consideradas para serem estabelecidas expressamente nesta divulgação. Faixas numéricas são fornecidas dentro desta divulgação para, dentre outras coisas, a quantidade de um componente particular em uma composição.

[0026] "Compreendendo", "incluindo", "tendo" e termos similares significam que a composição, processo, etc. não é limitada ao componentes, etapas, etc. divulgados, mas ao invés podem incluir outros componentes não divulgados, etapas, etc. Em contraste, o termo "consistindo essencialmente de" exclui do escopo de qualquer composição, processo, etc. qualquer outro componente, etapa etc. exceto aqueles que não são essenciais à performance, operabilidade ou similares da composição, processo, etc. O termo "consistindo em" exclui de uma composição, processo, etc., qualquer componente, etapa, etc. não especificamente divulgado. O termo "ou", ao menos que estabelecido de outro modo, refere-se aos membros divulgados individualmente assim como em qualquer combinação.

[0027] "Fio" e termos similares significam um único fio de um metal condutor, por exemplo, cobre ou alumínio, ou um único fio de fibra óptica.

[0028] "Cabo" e termos similares significam pelo menos um fio ou fibra óptica dentro de uma bainha, por exemplo, um revestimento de isolamento ou uma jaqueta externa protetora. Tipicamente, um cabo é composto de dois ou mais fios ou fibras ópticas ligados, tipicamente em um revestimento de

isolamento comum e/ou jaqueta protetora. Os fios individuais ou fibras dentro da bainha podem ser descobertos, cobertos ou isolados. Uma combinação de cabos pode conter ambos fios elétricos e fibras ópticas. O cabo, etc. pode ser desenvolvido para aplicações de baixa, média, alta e extra alta voltagem. Cabos de baixa voltagem são desenvolvidos para carrearem menos que 3 kilovolts (kV) de eletricidade, cabos de média voltagem 3 a 69 kV, cabos de alta voltagem 70 a 220 kV, e cabos de extra alta voltagem acima de 220 kV. Cabos típicos desenvolvidos são ilustrados em USP 5.246.783, 6.496.629 e 6.714.707.

[0029] "Condutor", "condutor elétrico" e termos similares significam um objeto que permite o fluxo das cargas elétricas em uma ou mais direções. Por exemplo, um fio é um condutor elétrico que pode carrear eletricidade ao longo de seu comprimento. Fios condutores tipicamente compreendem cobre ou alumínio.

[0030] "Condições de transporte e armazenamento" e termos similares significam a temperatura, pressão e umidade em que as composições desta invenção, tipicamente na forma de pelotas, são transportadas do fabricante para o consumidor final e sob as quais as composições são mantidas antes e/ou após o transporte. As temperaturas variam de subcongelamento (em climas frios) a acima de 40°C em um armazém não climatizado em um clima quente. A umidade pode variar de 0 a 100 por cento, e a pressão é tipicamente pressão atmosférica.

[0031] "Fundido" e termos similares significam uma composição sólida em um estado derretido. Um fundido pode ou não pode compreender géis e/ou particulados sólidos.

[0032] "Gel" e termos similares significam um polímero

reticulado, tipicamente em um estado coloidal. Géis podem variar em tamanho, peso molecular, estrutura e composição.

[0033] "Filtração do fundido" e termos similares significam passar um fundido através de um filtro ou tela para remover um ou mais géis e/ou particulados sólidos do fundido.

[0034] "Polímero reticulável com peróxido" e termos similares significam um polímero, por exemplo, uma poliolefina tal como polietileno, que pode ser reticulado sob condições de reticulação, por exemplo, em uma temperatura de 160°C a 250°C, através de um mecanismo de radicais livres que é iniciado por um peróxido, por exemplo, dicumil peróxido.

Polímero Reticulável com peróxido

[0035] Apesar de qualquer polímero que pode ser reticulado por uma reação iniciada por peróxido pode ser utilizado como polímero reticulável com peróxido na prática desta invenção, tipicamente e preferencialmente o polímero é uma poliolefina, e mais tipicamente e preferencialmente um polietileno. Como este termo é utilizado aqui, polietileno é um homopolímero de etileno ou um copolímero de etileno e uma menor porção de uma ou mais alfa-olefinas tendo 3 a 12 átomos de carbono, e preferencialmente 4 a 8 átomos de carbono e, opcionalmente, um dieno ou uma mistura ou combinação de tais homopolímero e copolímeros. A mistura pode ser uma composição mecânica ou uma composição *in situ*. Exemplos de alfa-olefinas são propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. O polietileno pode também ser um copolímero de etileno e um éster insaturado tal como um vinil éster, por exemplo, vinil acetato ou um éster de ácido acrílico ou metacrílico.

[0036] O polietileno pode ser homogêneo ou heterogêneo. Os polietilenos homogêneos normalmente têm uma

polidispersividade (M_w/M_n) na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 3,5 e uma distribuição de comonomero uniforme essencialmente, e são caracterizados por pontos de fusão de calorimetria de varredura diferencial relativamente baixa e única (DSC). Os polietilenos heterogêneos, por outro lado, têm uma polidispersividade (M_w/M_n) maior que 3,5 e não têm uma distribuição de comonomero uniforme. M_w é definido como peso médio de peso molecular, e M_n é definido como o número médio do peso molecular. Os polietilenos podem ter uma densidade na faixa de 0,860 a 0,950 grama por centímetro cúbico (g/cc), e preferencialmente ter uma densidade na faixa de 0,870 a cerca de 0,930 g/cc. Eles também podem ter um índice de fusão na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 50 gramas por 10 minutos.

[0037] Os polietilenos podem ser produzidos por processos de baixa ou alta pressão. Eles podem ser produzidos na fase gasosa ou na fase líquida em soluções ou suspensões por técnicas convencionais. Processos de baixa pressão são tipicamente operados em pressões abaixo de 1000 psi enquanto que processos de alta pressão são tipicamente operados em pressões acima de 15.000 psi.

[0038] Sistemas catalisadores típicos, que podem ser utilizados para preparar estes polietilenos, são sistemas catalisadores baseados em magnésio/titânio, que podem ser exemplificados pelo sistema catalisador descrito em USP 4.302.565 (polietilenos heterogêneos); sistemas catalisadores baseados em vanádio tais como os descritos em USP 4.508.842 (polietilenos heterogêneos) e 5.332.793; 5.342.907; e 5.410.003 (polietilenos homogêneos); um sistema catalisador baseado em cromo tal como os descritos em USP 4.101.445; um

sistema catalisador metalloceno tal como os descritos em USP 4.937.299, 5.272.236, 5.278.272 e 5.317.036 (polietilenos homogêneos); ou outros sistemas catalisadores de metal de transição. Muitos destes sistemas catalisadores são frequentemente referidos como sistemas catalisadores Ziegler-Natta ou sistemas catalisadores Phillips. Sistemas catalisadores, que utilizam óxidos de cromo ou molibdênio em suportes de sílica-alumina, podem ser incluídos aqui. Processos típicos para preparar os polietilenos também são descritos nas patentes mencionadas acima. Misturas de polietileno *in situ* típicas e processos e sistemas catalisadores para fornecerem os mesmos são descritos em USP 5.371.145 e 5.405.901. Os vários polietilenos podem incluir homopolímeros de baixa densidade de etileno feitos por processos de alta pressão (HP-LDPE), polietilenos de densidade baixa lineares (LLDPE), polietilenos de densidade muito baixa (VLDPE), polietilenos de densidade média (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) tendo uma densidade maior que 0,940 g/cc e copolímeros metalloceno com densidades menores que 0,900 g/cc. Os cinco últimos polietilenos são geralmente feitos por processos de baixa pressão. Um processo de alta pressão convencional é descrito em Introduction to Polymer Chemistry, Stille, Wiley and Sons, New York, 1962, páginas 149 a 151. Os processos de alta pressão são tipicamente polimerizações iniciadas por radical livre conduzidas em um reator tubular ou uma autoclave de agitação. Na autoclave de agitação, a pressão está na faixa de cerca de 10.000 a 30.000 psi e a temperatura está na faixa de cerca de 175 a cerca de 250°C, e no reator tubular, a pressão está na faixa de cerca de 25.000 a cerca de 45.000 psi e a

temperatura está na faixa de cerca de 200 a cerca de 350°C. Misturas de polietileno de alta pressão e resinas metaloceno são particularmente adequadas para uso nesta aplicação, o penúltimo componente por sua excelente processabilidade e o último por sua flexibilidade.

[0039] Copolímeros que compreendem etileno e ésteres insaturados são bem conhecidos, e podem ser preparados por técnicas de alta pressão convencionais descritas acima. Os ésteres insaturados pode ser alquil acrilatos, alquil metacrilatos e vinil carboxilatos. O grupos alquil pode ter 1 a 8 átomos de carbono e preferencialmente tem 1 a 4 átomos de carbono. O grupo carboxilato pode ter 2 a 8 átomos de carbono e preferencialmente tem 2 a 5 átomos de carbono. A porção do copolímero atribuída ao éster comonômero pode ser na faixa de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso baseado no peso do copolímero, e é preferencialmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 40 por cento em peso. Exemplos de acrilatos e metacrilatos são etil acrilato, metil acrilato, metil metacrilato, t-butil acrilato, n-butil acrilato, n-butil metacrilato e 2-etilhexil acrilato. Exemplos de vinil carboxilatos são vinil acetato, vinil propionato e vinil butanoato. O índice de fusão dos copolímeros éster etileno/insaturado pode ser na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 50 gramas por 10 minutos, e é preferencialmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 25 gramas por 10 minutos. Um processo para o preparo de um copolímero de etileno e um éster insaturado é descrito em USP 3.334.081.

[0040] O VLDPE pode ser um copolímero de etileno e uma ou mais alfa-olefinas tendo 3 a 12 átomos de carbono e preferencialmente 3 a 8 átomos de carbono. A densidade do

VLDPE pode ser na faixa de 0,870 a 0,915 g/cc. Pode ser produzido, por exemplo, na presença de (i) um catalisador contendo cromo e titânio, (ii) um catalisador contendo magnésio, titânio, halogênio e um doador de elétron; ou (iii) um catalisador contendo vanádio, um doador de elétron, um modificador haleto alquil alumínio e um promotor de halocarboneto. Catalisadores e processos para preparar o VLDPE são descritos, respectivamente, em USP 4.101.445; 4.302.565; e 4.508.842. O índice de fusão do VLDPE pode ser na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 20 gramas por 10 minutos (g/10 min) e é preferencialmente na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 5 g/10 min. A porção do VLDPE atribuída ao(s) comonômero(s), diferente de etileno, pode ser na faixa de cerca de 1 a cerca de 49 por cento em peso baseado no peso do copolímero e é preferencialmente na faixa de cerca de 15 a cerca de 40 por cento por peso. Um terceiro comonômero pode ser incluído, por exemplo, outra alfa-olefina ou um dieno tal como etilideno norborneno, butadieno, 1,4-hexadieno ou um dicitclopentadieno. Copolímeros etileno/propileno e terpolímeros etileno/propileno/dieno são geralmente referidos como EPR e EPDM, respectivamente. O terceiro comonômero pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1 a 15 por cento em peso baseado no peso do copolímero e está preferencialmente presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em peso. Preferencialmente o copolímero contém dois ou três comonômeros incluídos de etileno.

[0041] O LLDPE pode incluir o VLDPE e MDPE, que também são lineares, mas, geralmente, têm uma densidade na faixa de 0,916 a 0,925 g/cc. Pode ser um copolímero de etileno e uma ou mais alfa-olefinas tendo 3 a 12 átomos de carbono e,

preferencialmente, 3 a 8 átomos de carbono. O índice de fusão pode ser na faixa de cerca de 1 a cerca de 20 g/10 min, e é preferencialmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 8 g/10 min. As alfa-olefinas podem ser as mesmas como as mencionadas acima e os catalisadores e processos também são os mesmos submetidos à variações necessárias para obter as densidades desejadas e índices de fusão.

[0042] Como observado, incluídos na definição de polietileno estão homopolímeros de etileno feitos por um processo de alta pressão convencional. O homopolímero preferencialmente tem uma densidade na faixa de 0,910 a 0,930 g/cc. O homopolímero pode também ter um índice de fusão de cerca de 1 a cerca de 5 g/10 min, e preferencialmente tem um índice de fusão na faixa de cerca de 0,75 a cerca de 3 g/10 min. O índice de fusão é determinado sob ASTM D-1238, Condição E. É medido a 190°C e 2160 gramas.

Peróxido

[0043] Apesar de peróxidos inorgânicos poderem ser utilizados na prática desta invenção, tipicamente e preferencialmente o peróxido é um peróxido orgânico com uma temperatura de decomposição de 100 a 220°C para uma meia-vida de 10 minutos. Peróxidos orgânicos exemplares (com suas temperaturas de decomposição em °C seguindo em parênteses) incluem, mas não estão limitados a, peróxido de ácido succínico (110), benzoil peróxido (110), t-butil peroxi-2-etil hexanoato (113), p-clorobenzoil peróxido (115), t-butil peroxi isobutilato (115), t-butil peroxi isopropil carbonato (135), t-butil peroxi laurato (140), 2,5-dimetil-2,5-di(benzoil peroxi)hexano (140), t-butil peroxi acetato (140), di-t-butil diperoxi ftalato (140), t-butil peroxi ácido maleico (140),

ciclohexanono peróxido (145), t-butil peroxi benzoato (145), dicumil peróxido (150), 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)hexano (155), t-butil cumil peróxido (155), t-butil hidroperóxido (158), di-t-butil peróxido (160), 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)hexano-3 (170) e alfa,afa'-bis-t-butilperoxi-1,4-diisopropilbenzeno (160).

[0044] Na prática de várias modalidades desta invenção, o peróxido é tipicamente e preferencialmente adicionado às composições de polímero reticulável com peróxido como um líquido após as composições terem sido filtradas fundidas e formadas em pelotas. O peróxido é tipicamente pulverizado nas pelotas apesar de formas alternativas de aplicação poderem ser empregadas, por exemplo, imersão, espirrando, etc. A composição filtrada fundida, tipicamente na forma de uma pelota e, portanto, impregnada, por exemplo, embebida, com o peróxido, opcionalmente em combinação com um ou mais aditivos, por exemplo, co-agentes de cura, antioxidantes, inibidores de queima, bases nitrogenadas, etc., tipicamente até que a pelota esteja seco ao toque. Uma vez que o peróxido e quaisquer aditivos são absorvidos dentro da pelota, a pelota está pronto para a embalagem. A quantidade de peróxido aplicada a, e subsequentemente, absorvida pelas pelotas é tal que a pelota tipicamente tem uma concentração de peróxido de 0,5-2,5% em peso, mais tipicamente de 0,5-2,0% em peso e ainda mais tipicamente de 0,85-1,9% em peso. Em outras modalidades, o peróxido é composto dentro do polímero antes da filtração do fundido.

Base Nitrogenada

[0045] Sob condições ácidas a eficiência do peróxido pode diminuir com o tempo de armazenamento. Além disso, água pode

ser gerada durante o processo de reticulação iniciado do peróxido. A presença de água no isolamento não é desejável porque pode formar espaços vazios no material e induzir outros problemas com respeito à performance elétrica do material sob condições de alto estresse elétrico. A diminuição da eficiência do peróxido com o tempo de armazenamento não é desejável porque isto impõe uma limitação na vida útil do composto. WO 99/21194 divulga que o uso de estabilizadores de amina impedida com N específico substituído compreendidos de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina nas concentrações de 0,1 a 0,5 por cento em peso pode ser utilizado para minimizar a formação de água com antioxidantes contendo enxofre em níveis abaixo de 0,15 por cento em peso enquanto mantendo performance de envelhecimento em calor aceitável. A decomposição ácida (induzida/catalisada) do cumil álcool gerado no processo de reticulação iniciado do peróxido pode ser eficazmente inibida pela adição de uma pequena quantidade de um material que age como uma base. Quando a reticulação, utilizando a combinação de [1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona] e diesteariltiodipropionato (DSTDP) com um peróxido orgânico, a decomposição do ácido do cumil álcool pode ser eficazmente minimizada com níveis muito baixos de um HAS (estabilizante de amina impedida), e estes níveis são muito menores do que os discutidos em WO 99/21194. A concentração do HAS pode ser eficaz a partir de níveis de 0,002 a 0,1 por cento em peso do polímero. Quando utilizando um HAS com a combinação de [1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona] e DSTDP, a composição não é limitada a

estabilizadores de amina impedida com N substituído compreendidos de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinas para ter estabilidade de envelhecimento por calor aceitável. Adicionalmente, esta combinação de [1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona], DSTDP e concentração muito baixa de HAS fornece o material contendo peróxido com uma vida útil longa e baixa geração de umidade durante a cura.

[0046] Exemplos de compostos HAS incluem, mas não estão limitados a, (i) 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polímero com 2,4,6 tricloro-1,3,5triazina, produtos de reação com N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina; (ii) poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]; e (iii) 1,6-hexanoidamina, N,N'-Bis(2,2,6,6-tetrametil)-4-piperidinil)-,polímeros com 2,4-dicloro-6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina. Uma descrição alternativa de HAS (iii) é poli[(6-morfolino-s-triazina-2,4-diil)[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]]. Outros exemplos de compostos HAS podem ser encontrados na páginas 2 a 8 em Oxidation Inhibition in Organic Materials by J. Pospisil and P. P. Klemchuk, Volume II. A base nitrogenada utilizada na prática desta invenção pode ser utilizada sozinha ou em combinações de duas ou mais.

[0047] Nestas modalidades em que a base nitrogenada é adicionada após o fundido ser filtrado, o peso molecular e estado físico, por exemplo, sólido, líquido, etc., podem variar amplamente apesar de preferencialmente a base ser de

baixo peso molecular e/ou baixo ponto de fusão, ou é líquida. Nestas modalidades em que a base nitrogenada é adicionada antes de filtrar o fundido através de uma micro-tela (tamanho de malha menor que 100 μm), a base é de baixo peso molecular e de baixo ponto de fusão, ou é líquida sob condições ambiente (isto é, 23°C e pressão atmosférica). Como utilizado no contexto de bases nitrogenadas que podem ser utilizadas na prática desta invenção, "baixo peso molecular" significa não polimérico, não oligomérico e/ou de um peso molecular que não excede 1400 gramas por mol (g/mol), preferencialmente não exceda 1000 g/mol e mais preferencialmente não exceda 750g/mol. Como utilizado no contexto de bases nitrogenadas que podem ser utilizadas na prática desta invenção, "baixa fusão" significa um temperatura de fusão que não exceda 95°C, preferencialmente não exceda 90°C e mais preferencialmente não exceda 85°C, como medido por pico de ponto de fusão utilizando DSC. Exemplos de bases nitrogenadas de baixo peso molecular, baixo ponto de fusão e/ou líquidas que podem ser utilizadas na prática desta invenção incluem triailil cianurato (TAC) e TINUVINTM 765 da BASF (mistura de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato e metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebacato), TINUVINTM 770 (Bis(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil)sebacato) da BASF, UVINULTM 4050 (N,N'-bisformil-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina) da BASF, TINUVINTM 622 (ácido butanodióico, dimetiléster, polímero com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol) da BASF, TINUVINTM 123 (Bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato) da BASF, CYASORBTM 3853 ((2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidine) estearato) da Cytec industries.

[0048] Apesar do TAC ser tipicamente considerado como um intensificador de cura, ele é utilizado na prática da presente invenção como uma base nitrogenada, não um intensificador de cura. Deste modo, a quantidade de TAC utilizado na prática desta invenção é tipicamente bem abaixo da quantidade quando utilizado como um intensificador de cura. As quantidades típicas utilizadas na prática desta invenção variam de 0,0005 a 0,03% em peso, preferencialmente de 0,002 a 0,01% em peso, baseado no peso da composição.

Antioxidantes

[0049] Os antioxidantes que podem ser utilizados na prática desta invenção incluem, mas não estão limitados a, fenóis impedidos tais como tetraquis[metileno(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidro-cinamato)]metano, bis [(beta-(3,5-ditert-butil-4-hidroxibenzil)-metilcarboxietil)]-sulfureto, e tiodietileno bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi hidrocinamato); fosfitos e fosfonitos tais como tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito e di-tert-butilfenil-fosfonito; tioésteres tais como dilauriltiodipropionato, dimiristiltiodipropionato, diesteariltiodipropionato (DSTDP), e pentaeritritol tetraquis (B-lauriltiopropionato); vários siloxanos. Exemplos adicionais podem ser encontrados em Plastic Additives Handbook, Gachter et al, 1985. Antioxidantes podem ser utilizados nas quantidades de cerca de 0,05 a cerca de 5 por cento em peso baseado no peso da composição. Preferencialmente a composição compreende um antioxidante contendo enxofre, por exemplo, um tioéster, especialmente DSTDP. Os antioxidantes podem ser utilizados sozinhos ou em combinações de dois ou mais e serão referidos como AO.

Aditivos

[0050] Aditivos adicionais podem ser adicionados ao polímero fundido antes, durante e/ou após o processamento. A quantidade de aditivo é normalmente na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso baseado no peso do polímero. Aditivos úteis incluem antioxidantes adicionais, absorvedores de ultravioleta, agentes antiestática, agentes de deslizamento, plastificantes, auxiliadores de processo, lubrificantes, estabilizantes, auxiliadores de fluxo, inibidores de formação de água tais como polietileno glicol, intensificadores de cura, inibidores de queima e agentes de controle de viscosidade.

Processo Pré-Mistura

[0051] Em uma modalidade, a invenção é um processo para preparar uma pelota reticulável com peróxido, o processo compreendendo as etapas de primeiro formar um fundido homogêneo de um polímero reticulável com peróxido e pré-mistura de triálil cianurato (TAC) e um ou mais antioxidantes (AO), e então passando o fundido homogêneo através de um filtro com um tamanho de malha menor que 100 µm, e então formando pelotas a partir do fundido homogêneo filtrado. A pré-mistura tipicamente compreende ou consiste essencialmente em 0,6-66% em peso, mais tipicamente 0,6-3% em peso e ainda mais tipicamente 0,6-1,5 % em peso de TAC e 34-99,4% em peso, mais tipicamente 97-99,4% em peso e ainda mais tipicamente 98,5-99,4% em peso de AO.

[0052] Os antioxidantes preferidos são AO baseado em fenol, AO baseado em enxofre e combinações de AO baseado em enxofre e fenol. Exemplos ilustrativos de AO úteis nesta modalidade da invenção incluem, mas não estão limitados a, CYANOXTM 1790, TBM6 (4, 4'-tio-bis (3-metil-6 tert-butilfenol), TBP6

(2,2'-Tiobis(6-tert-butyl-p-cresol)), IRGANOX 1010 (pentaeritritol tetraquis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hidroxifenil)propionato), IRGANOX 1035 (tiodietileno bis[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hidroxifenil]propionato]), IRGASTAB KV10 (4,6-bis (octiltiometil)-o-cresol), DSTDP (diesteariltiodipropionato), DLTDP (dilaurltiodipropionato) NAUGARD 412S (pentaeritritol tetraquis(β -lauriltiopropionato) e combinações de dois ou mais destes AO. Produtos CYANOX estão disponíveis pela Cytec, produtos IRGANOX e IRGASTAB estão disponíveis pela BASF e produtos NAUGARD estão disponíveis pela Addivant. Os AOs preferidos são TBM-6 e as misturas de antioxidantes descritas nas Patentes US 6187858 e 6187847.

[0053] A pré-mistura pode ser preparada por métodos bem conhecidos na técnica para produzir uma mistura homogênea de químicos e pode incluir mistura por fusão e mistura por solvente.

[0054] O polímero reticulável com peróxido é tipicamente uma poliolefina, e mais tipicamente um polietileno. A mistura homogênea do polímero reticulável com peróxido e pré-mistura tipicamente compreende ou consiste essencialmente em 95-99,9% em peso, mais tipicamente 96-98% em peso e ainda mais tipicamente 97-98% em peso de polímero reticulável e 0,1-0,6% em peso, mais tipicamente 0,2-0,5% em peso e ainda mais tipicamente 0,2-0,4% em peso de pré-mistura.

[0055] O polímero reticulável com peróxido e a pré-mistura são tipicamente e preferencialmente misturados em uma extrusora de parafuso simples ou duplo e então passados através de uma tela fina ou filtro. As condições de composição são tais para produzir um fundido homogêneo do

polímero e pré-mistura, por exemplo, em uma temperatura de 140–250°C, ou 160–235°C ou 170–225°C. O tamanho de malha da tela é tipicamente menor que 100 micra (μm), mais tipicamente menor que 75 μm e ainda mais tipicamente menor que 50 μm . Na modalidade preferencial este é <25 μm . A composição da tela pode variar por conveniência, mas é tipicamente metálica, por exemplo, aço inoxidável.

[0056] Uma vez que o fundido homogêneo do polímero e pré-mistura tenha passado através do filtro ou tela, o fundido é removido do misturador, por exemplo, extrusado da extrusora, e formado em pelotas do tamanho e forma desejados. Em outra etapa opcional, as pelotas são impregnados com um peróxido, tipicamente por pulverização ou aplicando de outro modo um peróxido líquido nas pelotas e permitindo que as pelotas absorvam o peróxido. Em uma modalidade, o peróxido é misturado com um ou mais aditivos antes do peróxido ser aplicado nas pelotas. Em uma modalidade, os aditivos incluem TAC adicional e/ou outra base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida. Uma vez que as pelotas estão resfriados, com ou sem peróxido absorvido, estão prontos para uso, transporte e/ou armazenamento.

Processo de Base Nitrogenada de Baixo Peso Molecular ou Baixa Fusão ou Líquida

[0057] Em uma modalidade, a invenção é um processo para preparar uma pelota reticulável com peróxido, o processo compreendendo primeiro formar um fundido homogêneo de (i) um polímero reticulável de peróxido, (ii) uma base nitrogenada de baixo peso molecular, ou líquida ou de baixa fusão, e (iii) um ou mais antioxidantes (AO), e então passar o fundido homogêneo através de um filtro com um tamanho de malha menor

que 100 µm, e então formar as pelotas do fundido homogêneo filtrado. Em uma modalidade, o fundido homogêneo tipicamente compreende ou consiste essencialmente em 95-99,9% em peso, mais tipicamente 96-98% em peso e ainda mais tipicamente 97-98 % em peso de polímero reticulável com peróxido e 0,0005-0,09% em peso, mais tipicamente 0,001-0,03% em peso e ainda mais tipicamente 0,002-0,01% em peso de base nitrogenada. Em uma modalidade, o fundido homogêneo tipicamente compreende ou consiste essencialmente em 95-99,9% em peso, mais tipicamente 96-98% em peso e ainda mais tipicamente 97-98% em peso de polímero reticulável com peróxido; 0,0005-0,09% em peso, mais tipicamente 0,001-0,03% em peso e ainda mais tipicamente 0,002-0,01% em peso de base nitrogenada; e 0,01-0,6% em peso, mais tipicamente 0,1-0,5% em peso e ainda mais tipicamente 0,1-0,4% em peso de AO.

[0058] O polímero reticulável com peróxido é tipicamente uma poliolefina, e mais tipicamente um polietileno, e a base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida é como descrita acima. Em uma modalidade, a base é TAC e/ou UVINULTM 4050 da BASF (N,N'-1,6-hexanodiilbis(N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-formamida). O antioxidante opcional é como descrito acima. AO preferenciais incluem CYANOXTM 1790, TBM6, TBP6 (2,2'-Tiobis(6-tert-butil-p-cresol)), IRGANOX 1010, IRGANOX 1035, DSTDP, DLTDP, NAUGARDTM 412S e combinações de dois ou mais destes AO. Na modalidade preferencial, a composição contém pelo menos um AO contendo enxofre, por exemplo, DSTDP, DLTDP e NAUGARDTM 412S.

[0059] As etapas operacionais e equipamentos utilizados para (1) formar o fundido homogêneo de (A) polímero reticulável com peróxido, (B) base nitrogenada de baixo peso molecular,

ou líquida ou de baixa fusão, e (C) AO, (2) filtrar o fundido homogêneo, e (3) formar pelotas a partir do fundido filtrado são as mesmas como descrito acima para o processo de pré-mistura.

[0060] Em outra etapa opcional, as pelotas são impregnados com um peróxido, tipicamente por pulverização ou aplicando de outro modo um peróxido líquido nas pelotas e permitindo as pelotas absorverem o peróxido. Em uma modalidade, o peróxido é misturado com um ou mais aditivos antes do peróxido ser aplicado nas pelotas. Em uma modalidade, os aditivos incluem TAC adicional e/ou TINUVINTM 765 e/ou bases nitrogenadas de baixo peso molecular, ou líquida ou baixa fusão a 0,0005% a 0,01%. Uma vez resfriados, as pelotas, com ou sem peróxido absorvido, estão prontos para uso, transporte e/ou armazenamento.

Processo de embeber

[0061] Em uma modalidade, a invenção é um processo para preparar uma pelota reticulável com peróxido, o processo compreendendo primeiro formar um fundido de um polímero reticulável com peróxido e então passando o fundido através de um filtro com um tamanho de malha menor que 100 µm, e então formar pelotas a partir do fundido homogêneo filtrado, e em seguida impregnar as pelotas com uma base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida. O polímero reticulável com peróxido é tipicamente uma poliolefina, e mais tipicamente um polietileno, e pode ser combinado com um ou mais aditivos, por exemplo, antioxidantes tais como os descritos acima. As etapas operacionais do equipamento utilizado para (1) formar o fundido do polímero reticulável com peróxido com ou sem aditivos, (2) filtrar o fundido, e

(3) formar pelotas a partir do fundido filtrado são como as mesmas descritas acima para a pré-mistura e processos de base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida.

[0062] A base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida é como descrita acima. Em uma modalidade, a base é TAC e/ou TINUVINTM 765 e/ou outras bases nitrogenadas de baixo peso molecular, ou líquida ou baixa fusão, a 0,0005% a 0,01%. O antioxidante opcional é também como descrito acima. AO preferencial inclui CYANOXTM 1790, TBM6, TBP6 (2,2'-Tiobis(6-tert-butil-p-cresol)), IRGANOX 1010, IRGANOX 1035, DSTDP, DLTPD, NAUGARDTM 412S e combinações de dois ou mais destes AO. Na modalidade preferencial, a composição contém pelo menos um AO contendo enxofre, por exemplo, DSTDP, DLTPD e NAUGARDTM 412S. AOs mais preferenciais são TBM-6 e misturas de antioxidantes descritas nas Patentes US 6187858 e 6187847.

[0063] As pelotas são então impregnados com uma base nitrogenada de baixo peso molecular, ou uma baixa fusão ou líquida, tipicamente e preferencialmente em combinação com um peróxido, por pulverização ou aplicando de outro modo a base e o peróxido opcional as pelotas e permitindo as pelotas absorverem a base e o peróxido opcional. A base e o peróxido são líquidos no tempo e temperatura de suas aplicações nas pelotas. Em uma modalidade, a base é misturada com o peróxido e/ou um ou mais aditivos antes de ser aplicada nas pelotas. Em uma modalidade, a pelota, após a aplicação da base de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida, tipicamente compreende ou consiste essencialmente em 95-99,9% em peso, mais tipicamente 96-98% em peso e ainda mais tipicamente 97-

98% em peso do polímero reticulável com peróxido, e 0,001-0,09% em peso, mais tipicamente 0,001-0,03% em peso e ainda mais tipicamente 0,002-0,01% em peso de base nitrogenada. Em uma modalidade, a pelota, após a aplicação da base de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida, tipicamente compreende ou consiste essencialmente em 95-99,9% em peso, mais tipicamente 96-98% em peso e ainda mais tipicamente 97-98% em peso de polímero reticulável com peróxido; 0,0005-0,09% em peso, mais tipicamente 0,001-0,03% em peso e ainda mais tipicamente 0,002-0,01% em peso de base nitrogenada; e 0,01-0,6% em peso, mais tipicamente 0,1-0,5% em peso e ainda mais tipicamente 0,1-0,4 % em peso de AO. Em uma modalidade, a composição compreende um antioxidante contendo enxofre, por exemplo, DSTDP.

[0064] Uma vez que as pelotas estão resfriados, com ou sem peróxido absorvido, estão prontos para uso, transporte e/ou armazenamento.

Fio e Cabo

[0065] As composições de polímero reticulável com peróxido desta invenção podem ser aplicadas a um cabo como um isolamento de quantidades conhecidas e por métodos conhecidos (por exemplo, com o equipamento e métodos descritos em USP 5.246.783 e 4.144.202). Tipicamente, a composição da bainha é preparada em um reator-extrusor equipado com um molde de revestimento de cabo e após os componentes da composição serem formulados, a composição é extrusada por um ou mais condutores conforme o cabo é extraído através do molde.

EXEMPLOS

Pré-Mistura Estabilizada

[0066] Os exemplos inventivos utilizam uma mistura de um

antioxidante primário, CYANOXTM 1790 da Cytec (1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil benzil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona), e um diesteariltiodipropionato (DSTDP) misturado com trialil cianurato (TAC). A proporção do AO primário e sinergista em todos os exemplos é cerca de 0,63:1.

(A) Exemplo 1

[0067] O Exemplo 1 é uma pré-mistura 1:1 de TAC e mistura de AO (50% em peso de TAC + 31% em peso de DSTDP + 19% em peso de CYANOXTM 1790). Termogramas de calorimetria de varredura diferencial (DSC) de todas as amostras são mostrados nas figuras. Os experimentos DSC são conduzidos em ar com taxa de rampa de 10°C/min. O pico inicial, pico máximo e valores de entalpia para estes termogramas são confrontados na Tabela 1. Para a mistura de AO sem TAC (61% em peso de DSTDP + 39% em peso de CYANOXTM 1790), existem dois picos principais: uma endotermia acentuada de cerca de 60°C (pico 1) e uma exotermia ampla entre 245 e 285°C (pico 2). O termograma para TAC (sem AO) também mostra dois picos, uma exotermia acentuada a ~200°C (pico 3) e uma exotermia ampla entre 255°C e 295°C (pico 4).

[0068] Quando a mistura AO e TAC são pré-misturadas em uma proporção 1:1 no Exemplo 1, surpreendentemente, nenhum traço do pico 3 é observado, enquanto não há efeito significativo (além da diluição) nos outros picos (1, 2 e 4). O Exemplo 1, portanto, tem apenas dois picos: pico 5 que vem da mistura AO (similar ao pico 1) e pico 6 que é uma combinação dos picos 2 e 4. Este resultado é claramente mostrado na Figura 1, em que todos os três termogramas são coletados. O pico 3 no termograma TAC é um pico altamente exotérmico acentuado

indicando um risco de segurança e potencial para explosão. A mistura inventiva do Exemplo 1 aniquila completamente este pico (reação), melhorando significativamente a segurança. Consequentemente, a composição e introdução do AO e TAC como uma pré-mistura é mais segura do que a composição e introdução dos componentes individualmente.

Tabela 1

Descrições dos Picos, Iniciais, Máximos e Entalpias de
AOs, TAC, Tetradecano e Suas Misturas

	Composição	Pico #	Energia do Pico	Tipo de Pico	Pico inicial (C)	Pico máx (C)	Entalpia (J/g)
Amostra Controle	Mistura de 61% DSTDP + 39% Cyanox 1790	1	Endotérmica	Acentuado	59,2	61,7	137,1
		2	Exotérmica	Amplo	244,2	284,6	202,4
Amostra Controle	TAC	3	Exotérmica	Acentuado	201,8	205,6	274,2
		4	Exotérmica	Amplo	258,9	293,5	237,0
Exemplo inventivo 1	Mistura de 50% TAC + 31% DSTDP + 19% Cyanox 1790	5	Endotérmica	Acentuado	57,1	65,3	87,8
		6	Exotérmica	Amplo	254,7	281,2	178,1
Exemplo inventivo 2	Mistura de 2% TAC + 60% DSTDP + 38% Cyanoz 1790	7	Endotérmica	Acentuado	60,3	62,5	107,9
		8	Exotérmica	Amplo	249,8	286,0	87,2
Amostra Comparativa	50% TAC + 50% Tetradecano	9	Exotérmica	Acentuado	204,7	208,7	178,9
		10	Exotérmica	Amplo	272,3	300,0	68,4
Amostra Controle	Tetradecano	11	Exotérmica	Amplo	191,3	205,9	75,1
		12	Endotérmica	Amplo	221,0	266,1	180,7

Exemplo 2

[0069] A composição do Exemplo 2 é 2% em peso de TAC + 60% em peso de DSTDP + 38% em peso de CYANOX™ 1790. Esta mistura está em um nível de TAC que não irá significativamente alterar as características de cura da formulação em que a pré-mistura AO+TAC é adicionada. Isto está dentro da faixa composicional preferencial. O Exemplo 1 claramente demonstra o efeito dos AOs eliminando uma das reações exotérmicas no TAC. A Figura 2 mostra a eliminação do pico 3 na segunda composição também. O pico inicial, pico máximo e valores de entalpia para estes termogramas estão confrontados na Tabela 1.

(A) Exemplos Comparativo e Controle

[0070] Uma característica única desta invenção é que a eliminação de um pico exotérmico não é um efeito universal em todas as misturas TAC + solvente. Para provar isto, experimentos DSC são conduzidos em uma formulação comparativas similar àquela utilizada no Exemplo 1, exceto que tetradecano é substituído pela mistura de AO: 50% em peso de tetradecano + 50% em peso de TAC. Experimentos controle também são conduzidos em uma amostra de tetradecano pura. A Figura 3 compara os termogramas do Exemplo Comparativo ao do TAC e tetradecano, e o pico TAC exotérmico (pico 3) é claramente observado na mistura como o pico 9. O pico inicial, pico máximo e valores de entalpia para estes termogramas são confrontados na Tabela 1.

Composições Compreendendo Bases Nitrogenadas de Baixo Peso Molecular

[0071] Nesta modalidade, a invenção é uma composição compreendendo bases nitrogenadas de baixo peso molecular, líquida ou baixa fusão (subsequentemente referidas como bases

de baixo peso molecular ou baixa fusão) junto com antioxidantes baseados em enxofre. Exemplos de tais bases são apresentados na Tabela 2. Exemplos preferenciais de tais bases incluem UVINUL™ 4050 e trialil cianurato (TAC). CYASORB™ 3346 e CHIMASSORB™ 2020 são exemplos comparativos, com ambos altos pesos moleculares e altos pontos de fusão.

Tabela 2

Exemplos de Bases Nitrogenadas de Baixo e Alto Peso Molecular

	Peso Molecular	Ponto de Fusão (°C)
TAC	249	28
Uvinul 4050	450	158
Tinuvin 622	3100-5000	60
Tinuvin 765	509	20
Tinuvin 123	737	<20
Cyasorb 3853	438	30
Tinuvin 770	481	85
Cyasorb 3346	1600-1700	100
Chimassorb 2020	2600-3400	120-150

[0072] UVINUL™ 4050 da BASF (N,N'-1,6-hexanediilbis(N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-formamida) é uma base de baixo peso molecular, e TAC tem ambos baixo peso molecular e baixo ponto de fusão. Por outro lado CYASORB™ 3346 da Cytec (Poli[[6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanediil-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]) e CHIMASSORB™ 2020 da BASF (1,6-Hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polímero com 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, produtos de reação com N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina) têm ambos alto peso molecular e alto ponto de fusão. TINUVIN™ 765 da BASF (mistura de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato e metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebacato) é uma base líquida.

[0073] Quando bases de baixo peso molecular e baixa fusão são utilizadas nas formulações contendo antioxidantes baseados em enxofre, surpreendentemente, há uma redução significativa na obstrução da tela durante a produção destas formulações em uma extrusora. Os experimentos são conduzidos em uma extrusora de parafuso duplo ZSK-30 para simular o acúmulo da tela. Cargas de aditivos utilizados nestes experimentos são: 1,37% em peso de DSTDP + 0,83% em peso de CYANOXTM1790 + 344 parte por milhão (ppm) de base. Estas cargas estão próximas de seis vezes do que é utilizado na modalidade preferencial, e são utilizadas para acelerar o acúmulo na tela. Em outras palavras, estes testes com 344 ppm de base simulam a performance esperada quando utilizando aproximadamente 50 ppm das mesmas bases em uma aplicação real. Os experimentos são conduzidos a 245°C. Pilhas de telas variando de aberturas de 23 µm a aberturas de 200 µm são utilizadas para cada caso, isto é, em cada caso, a tela mais fina presente tinha aberturas de 23 µm. Após a extrusão, as embalagens de tela são deslaminadas, o polímero é removido por lavagem com tolueno, e o plaqueamento é medido imergindo a tela de abertura de 23 µm em água e pesando o extrato solúvel em água. A Tabela 3(a) mostra o acúmulo nas telas em termos de miligramas (mg) de extrato solúvel em água para várias formulações. O acúmulo de todos os tampões de baixo peso molecular e baixa fusão é menor que o do CYASORBTM 3346.

Tabela 3(a)

Exemplos Inventivos, Preferenciais e Comparativos,

Acúmulo da Tela Medido como Extrato Solúvel em Água em mg

		Formulação em LDPE	Acúmulo, mg de extrato solúvel em água nas telas
Exemplos Inventivos	Exemplos Preferen ciais	1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% TAC	0,6
		1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% Uvinul 4050	0,4
		1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% Tinuvin 622	0,6
		1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% Tinuvin 765	0,5
		1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% Tinuvin 123	0,4
		1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% Cyasorb 3853	0,6
		1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% Tinuvin 770	0,3
		Exemplo Comparativo	1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% Cyasorb 3346

[0074] Menor acúmulo na tela está correlacionado aos maiores tempos de condução nos ciclos de produção e, consequentemente, maiores são os rendimentos de produto extra limpo para aplicações de voltagem extra alta. Conforme a tela começa a obstruir, a pressão aumenta na chapa perfurada até que alcance um nível que se torna ineficiente para a operação. Como mostrado na Tabela 3(b) em que os dados de aumento de pressão a partir de conduções de planta reais são mostrados, quando as formulações dos Exemplos Comparativos (contendo 0,225% DSTDP + 0,137% CYANOXTM 1790 + 0,0075% CYASORBTM 3346) e (contendo 0,225% DSTDP + 0,137% CYANOXTM 1790 + 0,0075% CHIMASSORBTM 2020) são conduzidas, a taxa média de aumento de pressão é 0,7 bar/hora. Isto levaria a

comprimentos de condução menores que 3 dias antes de alcançar um ponto em que se torne ineficaz para a operação. Pequenas melhoras podem ser feitas nos exemplos comparativos reduzindo as cargas dos aditivos. Uma formulação contendo 0,200% DSTDP + 0,120% CYANOXTM 1790 + 0,0022% CYASORBTM 3346 gera um aumento de pressão de 0,5 bar/hora que poderia preparar o comprimento de condução apenas durante quatro dias. Mesmo neste comprimento de condução, entretanto, rendimentos muito pequenos de produto extra limpo podem ser obtidos. Por outro lado, nossos exemplos inventivos (preferenciais) contendo (0,200% DSTDP + 0,120% CYANOXTM 1790 + 0,0030% UVINULTM 4050) e (0,200% DSTDP + 0,120% CYANOXTM 1790 + 0,0050% TAC) não geram aumento de pressão na planta, portanto, gerando comprimentos de condução muito longos e rendimentos muito bons de produto extra limpo.

Tabela 3(b)

Taxa de Aumento de Pressão de Conduções de Planta Comercial para Compostos de Bases de Alto Peso Molecular (Comparativo) e Bases Nitrogenadas de baixo Peso Molecular e/ou Baixa Fusão (Inventivo Preferencial) Presentes durante a Extrusão

Exemplo	Composição aditiva no polímero reticulável com peróxido	Aumento de pressão durante a extrusão (bar/hr)
Inventivo, Preferencial	0,200% DSTDP + 0,120% Cyanox 1790 + 0,0030% Uvinul 4050	0,0
Inventivo, Preferencial	0,200% DSTDP + 0,120% Cyanox 1790 + 0,0050% TAC	0,0
Comparativo	0,200% DSTDP + 0,120% Cyanox 1790 + 0,0022% base de alto peso molecular Cyasorb 3346	0,5
Comparativo	0,225% DSTDP + 0,137% Cyanox 1790 + 0,0075% base de alto peso molecular Cyasorb 3346	0,7
Comparativo	0,225% DSTDP + 0,137% Cyanox 1790 + 0,0075% base de alto peso molecular Chimassorb 2020	0,7

[0075] Existem duas principais vantagens que uma base concede às formulações contendo AO baseado em enxofre: (1) fornece estabilidade de armazenamento ao peróxido, e (2) mitiga a geração indesejada de água durante a cura. Para medir a estabilidade do peróxido, as mostras são colocadas em um forno a 70°C e o potencial de cura (MDR-Mh) deste é analisado periodicamente. Uma base é considerada eficaz em manter a estabilidade de armazenamento do peróxido de mais que 90% de retenção na cura (retenção do Mh inicial) após duas semanas de envelhecimento a 70°C. Isto é utilizado para fornecer predição da vida útil em temperatura ambiente. A Tabela 4 mostra os valores MDR-Mh das amostras inventivas, preferenciais, comparativas e de controle durante duas

semanas de envelhecimento. Baseado na porcentagem de mudança no Mh da amostra envelhecida a partir da inicial, as amostras são atribuídas a uma classificação de aprovação ou reprovação. As amostras na tabela são produzidas em uma planta piloto em uma extrusora de parafuso duplo e subsequentemente impregnadas (embebidas) com peróxido. Todas as amostras continham 0,20% em peso de DSTDP+ 0,12% em peso de CYANOXTM 1790+ 1,8% em peso de dicumil peróxido (Dicup) e 0,0050% em peso do tampão respectivo. O alfabeto Grego

Alfa	A	α	Nu	N	ν
Beta	B	β	Xi	Ξ	ξ
Gama	Γ	γ	Ômicron n	Ο	$\omicron$
Delta	Δ	δ	Pi	Π	π
Epsílon	Ε	ϵ	Rô	Ρ	ρ
Zeta	Z	ζ	Sigma	Σ	σ
Eta	H	η	Tau	T	τ
Teta	Θ	θ	Ipsílon n	Υ	υ
Iota	I	ι	Fi	Φ	φ
Capa	K	κ	Chi	X	χ
Lambda	Λ	λ	Psi	Ψ	ψ
Mu	M	μ	Ômega	Ω	ω

Tabela 4

Amostras Inventivas, Preferenciais, Comparativas e de Controle:

Estabilidade de Peróxido Medida por Retenção de Cura

	Formulação em LDPE	MDR-Mh @ 182C após t dias de envelhecimento a 70C				% de retenção de Mh em 14 dias	Estabilidade do Peróxido
		t=0	t=2	t=7	t=14		
Exemplo preferencial 1	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% TAC	2,60	2,60	2,56	2,50	96	Aprovado
Exemplo preferencial 2	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Uvinul 4050	2,66	2,71	2,71	2,72	102	Aprovado
Exemplos inventivos	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Tinuvin 622	2,53	2,66	2,65	2,61	103	Aprovado
	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Tinuvin 765	2,65	2,66	2,72	2,66	100	Aprovado
	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,055% Tinuvin 123	2,66	2,61	2,66	2,61	98	Aprovado
	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Cyasorb 3853	2,77	2,66	2,69	2,75	99	Aprovado
	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Tinuvin 770	2,57	2,68	2,74	2,67	104	Aprovado
Exemplo comparativo	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Cyasorb 3346	2,51	2,72	2,67	2,25	90	Aprovado
Controle	0,20% DSTDP + 0,12% C1790	2,97	2,97	2,46	0,62	21	Reprovado

[0076] Dentre as formulações inventivas com bases que minimizam o acúmulo da tela e fornecem boa estabilidade do peróxido, os que deram uma combinação ótima de outras propriedades são TAC e UVINUL™ 4050 e, conseqüentemente, são as bases preferenciais nesta invenção. A Tabela 5 compara as propriedades elétricas e eficácia da base em mitigar a geração de água pós cura para exemplos preferenciais, inventivos e comparativos. A comparação das propriedades elétricas e tampão é feita para vários tampões nas formulações contendo 0,2% em peso de DSTDP, 0,12% em peso de CYANOX™ 1790, 1,8% em peso de Dicup e 0,005% em peso de tampão. TINUVIN™ 765, TINUVIN™ 123, CYASORB™ 3853 e TINUVIN™ 770 não mitigam adequadamente a geração de água indesejada. As amostras com DSTDP, Cyanox 1790 e nenhuma base são esperadas para gerarem valores de umidade maiores que todos os registros na Tabela 5. Conseqüentemente, as medições de DF não foram realizadas nas formulações contendo TINUVIN™ 123, CYASORB™ 3853 e TINUVIN™ 770. TINUVIN™ 622 e TINUVIN™ 765 geraram altos valores de DF em temperatura alta (130°C) e alto estresse (20 kV/mm), que é indesejável para aplicações de isolamento de alta voltagem. As medições DF são feitas em cabos modelos. Os Exemplos preferenciais, TAC e UVINUL™ 4050 forneceram eficácia significativa ambos em termos de estabilidade do peróxido e mitigação da geração de água, e têm baixo valor de DF em alta temperatura e alto estresse, enquanto dando baixo nível de acúmulo na tela.

Tabela 5

Exemplos Preferenciais, Inventivos e Comparativos

	Formulações em LDPE	Geração de água em Karlfisher a 240C, (ppm)	df @ 98C 20kV/mm (%)	df @ 130C, 20 kV/mm (%)
Exemplo preferencial 1	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% TAC	49	0,027	0,111
Exemplo preferencial 2	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Uninul 4050	33	0,01	0,091
Exemplos inventivos	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Tinuvin 622	76	0,028	0,211
	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Tinuvin 765	219	0,017	0,222
	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Tinuvin 123	470		
	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Cyasorb 3853	463		
	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Tinuvin 770	219		
Exemplo Comparativo	0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,005% Cyasorb 3346	30	0,023	0,094

[0078] O uso do TAC como um coagente para intensificação de cura é conhecido, mas as cargas utilizadas nesta invenção são

bem abaixo dos níveis de intensificação de cura. A Tabela 6 mostra que não há diferença significativa entre os valores de MDR-Mh (níveis de cura) do Exemplo 1 (com 0,005% em peso de TAC) e do controle (sem qualquer TAC). Ambas as formulações tiveram 1,8% em peso de Dicumil peróxido. Portanto, o uso de TAC nestes níveis não é óbvio, tendo em vista a técnica que ensina seu uso como um co-agente (isto é, intensificador de cura).

Tabela 6

Níveis de Cura (MDR-Mh a 182°C) do Exemplo 1 com 0,005% em peso

TAC Comparado à Mesma Formulação sem TAC

Formulação	MDR-Mh (lb.-in.)
0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,0050% TAC	2,60
0,20% DSTDP + 0,12% C1790	2,66

Processo de Embebimento

[0079] As composições de linha de base nos exemplos inventivo e comparativo desta modalidade da invenção contêm dois antioxidantes principais: CYANOXTM 1790 e DSTDP composto em LDPE. Uma versão desta formulação é feita em uma planta de produção e contém 0,137% em peso de CYANOXTM 1790 e 0,225% em peso de DSTDP (isto é, formulação de linha de base 1). Outra versão desta formulação é feita em uma planta de produção e contém 0,12% em peso CYANOXTM 1790 e 0,20% em peso de DSTDP (isto é, formulação de linha de base 2). Outras versões da formulação de linha de base são feitas em uma escala piloto em uma extrusora de parafuso duplo ZSK-30 com cargas de AO diferentes.

Os experimentos são conduzidos em que várias bases

nitrogenadas são dissolvidas em dicumil peróxido (Dicup) a 60°C, e os pellets da formulação de linha de base 1 são embebidos com a mistura líquida resultante. Após embeber a mistura de Dicup (1,8% em peso) e base (0,005% em peso) dentro da formulação de linha de base 1 (98,195% em peso), a habilidade da base para fornecer a estabilidade de peróxido durante o armazenamento e mitigar a formação de água durante a cura (as duas propriedades referidas daqui em diante como tamponamento) é avaliada. A Tabela 7 sumariza as bases nas misturas peróxido-base utilizadas nos exemplos.

Tabela 7

Solubilidade das Bases em Dicup a 60°C

	Peso Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade em Dicup a 60°C, com proporção Dicup:base 360:1
Tinuvin 765	509	20	Solúvel
Tinuvin 770	481	85	Solúvel
TAC	249	28	Solúvel
Tinuvin 622	3100-5000	60	Solúvel
Tinuvin 123	737	<20	Solúvel
Cyasorb 3853	438	30	Solúvel
Cyasorb 3346	1600-1700	100	Não solúvel
Chimassorb 2020	2600-3400	120-150	Não solúvel

[0080] As bases CYASORB™ 3346 da Cytec (poli[[6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]) e CHIMASSORB™ 2020 da BASF (N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexanodiamina polímero com 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina produtos de reação com N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-

piperidinamina) são estabilizadores leves de amina impedida sólidos de alto peso molecular (HALS). Desde que estes não se dissolvam em dicumil peróxido (Dicup) a 60°C, estes não são introduzidos nos pelotas pelo método de embebimento.

[0081] TINUVIN™ 622 da BASF (uma amina impedida oligomérica; ácido butanodioico, dimetiléster, polímero com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol), um HALS de alto peso molecular e baixa fusão, apesar de solúvel em Dicup, não é muito eficaz como uma base (para tamponamento) quando introduzido através de embebimento. Experimentos de controle são conduzidos em que a mesma carga de TINUVIN™ 622 (0,005% em peso) é introduzida através da composição em uma extrusora de parafuso simples a 200°C, e boas propriedades de tamponamento são observadas. Uma boa base fornece estabilidade ao peróxido e mantém os níveis de cura por MDR-Mh. A Tabela 8, compara os valores MDR-Mh durante quatro semanas de envelhecimento a 70°C para TINUVIN™ 622 introduzido através de composição e embebimento. A Figura 4 representa este dado de retenção de cura através de normalização dos valores MDR-Mh de uma amostra envelhecida com seu dia zero (inicial) MDR-Mh. A Tabela 8 e Figura 4 claramente indicam que o TINUVIN™ 622 quando introduzido através de embebimento, leva a perda na cura mais rápido que quando introduzido através de composição. Consequentemente, surpreendentemente, bases de baixo peso molecular são requeridas para o embebimento ser eficaz e permitir contornar o acúmulo na tela encontrado com a técnica anterior de HALS de alto peso molecular e alta fusão.

Tabela 8

Valores MDR-Mh dos Exemplos Comparativos de TINUVIN™ 622

Introduzido na Formulação de Linha de Base 1 por Embebimento com Dicup e Composição

Todas as Formulações tiveram 1,8% Dicup. Amostras envelhecidas a 70°C

	MDR-Mh @ 182C após t dias de envelhecimento a 70C					
	t =0 dia	t = 3 dias	t = 7 dias	t =13 dias	t =21 dias	t = 28 dias
TINUVIN 622 composto na formulação de linha de base 1	2,61	2,67	2,64	2,61	2,28	0,20
Tinuvin 622 embebido na formulação de linha de base 1	2,71	2,61	2,19	1,74	1,30	0,00
Formulação de linha de base 1	2,66	2,47	1,70	0,41	0,00	0,00

[0082] Uma base é considerada eficaz em manter a estabilidade de armazenamento do peróxido se tem mais que 90% de retenção na cura (retenção do Mh inicial) após duas semanas de envelhecimento a 70°C. Baseado neste critério, a performance tabulada do TINUVIN™ 622 embebido (reprovado) e composto (aprovado) está na Tabela 9.

Tabela 9

Exemplos Comparativos. Eficácia do TINUVIN™ 622 como Base Quando Introduzido por Embebimento e Manipulação. Valores do Dia 14 são Calculados por Interpolação entre Dia 13 e Dia 21.

	MDR-Mh @ 182C após t dias de envelhecimento a 70C		% de retenção Mh em 14 dias	Estabilidade de armazenamento do peróxido
	t = 0 dia	t = 13 dias		
Tinuvin 622 composto na formulação de linha de base 1	2,61	2,61	98%	Aprovado
Tinuvin 622 embebido na formulação de linha de base 1	2,71	1,74	62%	Reprovado
Formulação de linha de base 1	2,66	0,41	13%	Reprovado

[0083] Os resultados acima estabelecem que bases de alto peso molecular não fornecem estabilidade de armazenamento do peróxido eficaz através de embebimento. Como discutido abaixo e como é conhecido na técnica, apesar de bases de alto peso molecular forneceram estabilidade de armazenamento de peróxido quando compostas antes da triagem, estas resultam em incrustação na tela inaceitável.

[0084] Como demonstrado abaixo nos dados dos experimentos de escalo piloto, introduzindo base de baixo peso molecular através de embebimento (após a extrusão) surpreendentemente confere redução significativa no acúmulo na tela na extrusora (comparado a quando bases de alto assim como baixo peso molecular são introduzidas por composição), fornece estabilidade de armazenamento de peróxido eficaz e mitiga a geração de água pós cura comparado a bases de alto peso

molecular embebidas. Além disso, quando o embebedimento pós cura de bases de baixo peso molecular é implementado nas plantas comerciais, isto surpreendentemente reduz a taxa de aumento de pressão, portanto, permitindo tempos de condução longos para produzir bons rendimentos de produto extra limpo. [0085] Experimentos de planta piloto são conduzidos em uma extrusora de parafuso duplo ZSK-30 para simular o acúmulo na tela em uma planta de produção real. Maiores cargas de aditivo (seis vezes as cargas da formulação de linha de base 1: 1,37% em peso de DSTDP + 0,83% em peso de CYANOXTM 1790) são utilizadas para estes experimentos para acelerar o acúmulo na tela. Os experimentos são conduzidos a 245°C. Uma pilha de telas variando de abertura de 23 µm a abertura de 200 µm é utilizada. Após a extrusão, as pilhas de tela são deslaminadas, o polímero é removido por lavagem com tolueno, e o acúmulo é medido por imersão da tela de abertura de 23 µm em água e pesando o extrato solúvel em água. A Tabela 10 mostra o acúmulo nas telas em termos de mg de extrato solúvel em água para os exemplos inventivos (bases de baixo peso molecular embebidas após a extrusão) e comparativos (composto).

Tabela 10

Acúmulo nas Telas Medido como Extrato Solúvel em Água em mg
Para a Condução das Formulações na Planta Piloto na Extrusora
de Parafuso Duplo ZSK-30

	Formulação	mg do extrato
Bases de baixo PM embebidas pós extrusão (inventivo)	1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% TAC (TAC embebido pós extrusão)	0,15
	1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% T765 (T765 embebido pós extrusão)	0,15
Bases compostas (comparativo)	1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% TAC composto	0,60
	1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% T765 composto	0,50
	1,37% DSTDP + 0,83% C1790 + 0,0344% C3346 composto	1,10

[0086] Menor acúmulo na tela está correlacionado a tempos de condução mais longos nos ciclos de produção e, conseqüentemente, maiores rendimentos de produto extra limpo para aplicações de extra alta voltagem. Conforme a tela começa a acumular, a pressão aumenta até que a placa perfurada alcance o nível em que se torne ineficiente para operar. A Tabela 11 mostra que quando a formulação de linha de base 1 e formulação de linha de base 2 (contendo apenas DSTDP e CYANOX™ 1790 e nenhuma base) são conduzidas através de uma extrusora em uma planta real, não há aumento de pressão. A base é adicionada a estas formulações pós extrusão por embeбimento. Por outro lado, quando formulações similares com bases de alto peso molecular (0,225% em peso de DSTDP + 0,137% em peso de CYANOX™ 1790 + 0,0075% em peso de CYASORB™ 3346), (0,225% em peso de DSTDP + 0,137% em peso de CYANOX™ 1790 + 0,0075% em peso de CHIMASSORB™ 2020) e (0,225% em

peso de DSTDP + 0,137% em peso de CYANOX™ 1790 + 0,0022% em peso de CYASORB™ 3346) são conduzidas, a taxa média de aumento de pressão foi 0,7 bar/hora, 0,7 bar/hora e 0,5 bar/hora, respectivamente. Isto claramente mostra a vantagem do processo inventivo atual.

Tabela 11

Taxa de Aumento de Pressão Para Bases de Alto Peso Molecular Compostas (Comparativo) e para Nenhuma Base Presente durante a Extrusão

Exemplo	Composição do aditivo no polímero reticulável com peróxido	Aumento de pressão durante a extrusão (bar/h)
Inventivo	0,225% DSTDP + 0,137% C1790 (base de baixo peso molecular adicionada após a extrusão)	0,0
Inventivo	0,200% DSTDP + 0,120% C1790 (base de baixo peso molecular adicionada após a extrusão)	0,0
Comparativo	0,200% DSTDP + 0,120% Cyanox 1790 + 0,0022% base de alto peso molecular Cyasorb 3346	0,5
Comparativo	0,225% DSTDP + 0,137% Cyanox 1790 + 0,0075% base de alto peso molecular Cyasorb 3346	0,7
Comparativo	0,225% DSTDP + 0,137% Cyanox 1790 + 0,0075% base de alto peso molecular Chimassorb 2020	0,7

[0087] A vantagem surpreendente adicional de introduzir bases através de embebiamento é o histórico de calor reduzido para a base, desde que aparentemente, baseado nos dados seguintes, o histórico de extra calor durante a composição pode afetar negativamente as propriedades da formulação. A Tabela 12

mostra que as propriedades elétricas e de tamponamento do TINUVIN™ 765 (uma base de baixo peso molecular) na mesma carga são dramaticamente melhoradas quando introduzido através de embeбimento quando comparado a composição. O fator de dissipação de alto estresse por alta temperatura e geração de água pós cura foram significativamente menores para a formulação baseada em TINUVIN™ 765 embebido comparados à versão de composição para a mesma formulação. Junto com a estabilidade do peróxido durante o armazenamento, as bases também mitigaram a geração de água indesejável durante a cura. A geração de água na amostra de TINUVIN™ 765 embebido é muito menor do que na versão de composição mostrando melhor tamponamento através do embeбimento. As amostras com DSTDP, Cyanox 1790 e nenhuma base são esperadas para conferirem valores de umidade maiores que todos os registros na Tabela 12.

Tabela 12

Exemplos Inventivo e Comparativo. Comparação de Propriedades Elétrica (Fator de Dissipação) e de Tamponamento do Trietil Cianurato (TAC) e TINUVIN™ 765 Introduzidos nas Formulações por Embebedimento e Composição

	Formulação	DF @ 98C 20 kV/mm (%)	DF @ 130C 20 kV/mm (%)	Estabilidade do peróxido, aprovado se em 14 dias a 70C, há >90% de retenção de cura	Geração de água em Karl Fischer a 240C (ppm)
Exemplo Inventivo 1	0,20% DSTDP +0,12% C1790 + 0,0050% TAC embebido	0,029	0,128	Aprovado	55
Exemplo Inventivo 2	0,20% DSTDP +0,12% C1790 + 0,0050% T765 embebido	0,014	0,125	Aprovado	39
Exemplo Comparativo 1	0,20% DSTDP +0,12% C1790 + 0,0050% TAC composto	0,027	0,111	Aprovado	49
Exemplo Comparativo 2	0,20% DSTDP +0,12% C1790 + 0,0050% T765 composto	0,017	0,222	Aprovado	219
Exemplo Comparativo 3	0,20% DSTDP +0,12% C1790 + 0,0050% C3346 composto	0,023	0,094	Aprovado	30

Todas as formulações na Tabela 6 tinham 1,8% de Dicap.

[0088] O uso do TAC como um co-agente para intensificação de cura é conhecido na técnica, entretanto as cargas reivindicadas nesta invenção estão bem abaixo dos níveis de intensificação de cura. A Tabela 13 mostra que não há diferença entre os valores MDR-Mh (níveis de cura) do Exemplo 1 com 0,005% em peso de TAC embebido e o controle sem nenhum TAC. Ambas as formulações tiveram 1,8% em peso de dicumil peróxido. Portanto, o uso de TAC nestes níveis não é sugerido pela técnica.

Tabela 13

Níveis de Cura (MDR-Mh a 182C) do Exemplo 1 com 0,005% em peso de TAC embebido Comparado à Mesma Formulação sem TAC

Formulação em LDPE	MDR-Mh (lb.-in.)
0,20% DSTDP + 0,12% C1790 + 0,0050% TAC embebido	2,65
0,20% DSTDP + 0,12% C1790	2,66

REIVINDICAÇÕES

1. Composição pré-misturada, caracterizada pelo fato de compreender 0,6 a 66 por cento em peso (% em peso) de trialil cianurato (TAC) e 34 a 99,4% em peso de um antioxidante (AO).
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o TAC e AO estarem presentes em uma proporção de peso TAC:AO de 1:100 a 3:2.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de ser na forma de uma pelota.
4. Processo para preparar uma pelota reticulável com peróxido, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:
 - (1) Formar um fundido homogêneo de um:
 - (A) Polímero reticulável com peróxido; e
 - (B) Pré-mistura de trialil cianurato (TAC) e AO, a pré-mistura compreendendo ou consistindo essencialmente em 0,6 a 66% em peso de TAC e 34 a 99,4% em peso de AO conforme definida na reivindicação 1;
 - (2) Passar o fundido homogêneo (1) através de um filtro com um tamanho de malha menor que 100 µm; e
 - (3) Formar pelotas a partir do fundido filtrado homogêneo (2).
5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de compreender a etapa adicional de impregnar as pelotas com um peróxido.
6. Composição reticulável com peróxido, caracterizada pelo fato de que compreende:
 - (A) Um polímero reticulável com peróxido;
 - (B) Uma base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida a 0,0005% a 0,01% ;

(C) Um ou mais antioxidantes (AO); e

(D) Opcionalmente um peróxido.

7. Composição reticulável com peróxido, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de compreender:

(A) Um polímero reticulável com peróxido;

(B) Um peróxido;

(C) Trialil cianurato (TAC); e

(D) Um ou mais antioxidantes (AO),

o TAC presente em uma concentração de 0,0005% a 0,01%.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de a base compreender TAC e/ou N,N'-1,6-hexanodiilbis(N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-formamida e/ou a mistura de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato e metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebacato.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de o antioxidante compreender DSTDP.

10. Processo para preparar uma pelota reticulável com peróxido, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(1) Formar um fundido homogêneo de:

(A) Um polímero reticulável com peróxido;

(B) Uma base nitrogenada de baixo peso molecular, ou baixa fusão ou líquida a 0,0005% a 0,01%, e

(C) Opcionalmente, um antioxidante (AO);

(2) Passar o fundido homogêneo (1) através de um filtro com um tamanho de malha menor que 100 µm; e

(3) Formar pelotas a partir do fundido homogêneo filtrado (2).

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado

pelo fato de compreender a etapa adicional de impregnar as pelotas com um peróxido.

12. Processo para preparar uma pelota reticulável com peróxido, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(1) Formar um fundido de um polímero reticulável com peróxido com AO;

(2) Passar o fundido de (1) através de um filtro com tamanho de malha menor que 100 µm;

(3) Formar pelotas a partir do fundido homogêneo filtrado de (2); e

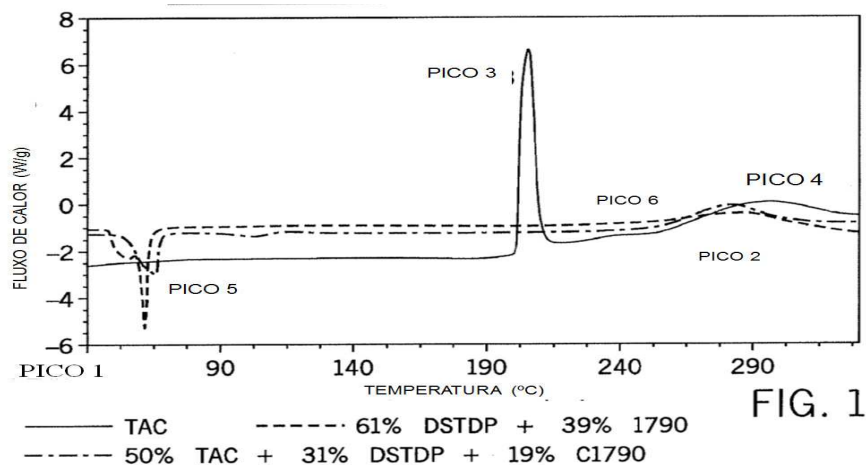
(4) Impregnar as pelotas com uma base nitrogenada de baixo peso molecular ou líquida.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de as pelotas também serem impregnadas com um peróxido.

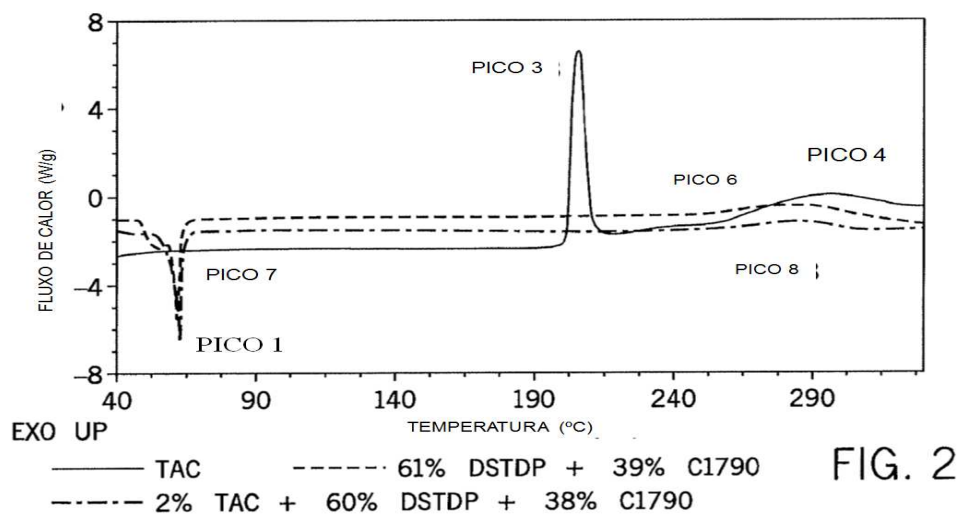
14. Fio ou cabo, caracterizado pelo fato de compreender uma bainha feita por qualquer um dos processos das Reivindicações 4 a 5, e 10 a 13.

15. Fio ou cabo, caracterizado pelo fato de compreender uma bainha compreendendo qualquer uma das composições das reivindicações 1 a 3 e 6 a 9.

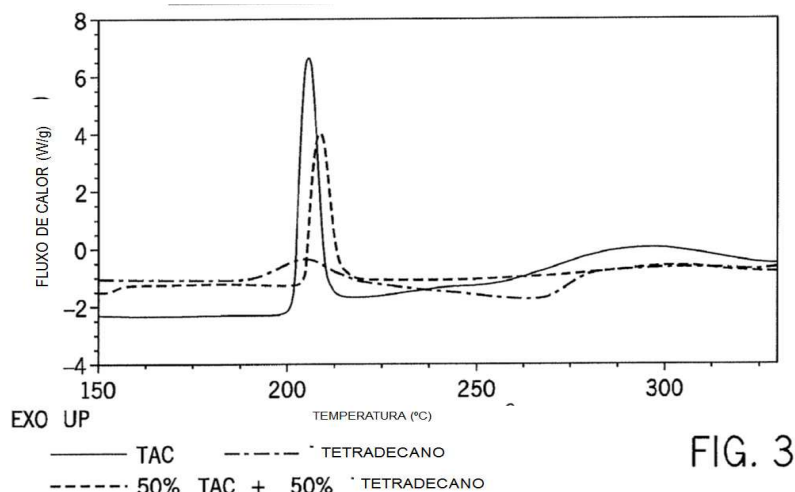
Exemplo Inventivo 1, termogramas de TAC, mistura de AO e
Pré-mistura de TAC+mistura de AO em uma proporção 1:1



Exemplo inventivo 1, termogramas de TAC, mistura AO e
pré-mistura de TAC+mistura AO na proporção 2:98



Exemplo Comparativo, termogramas de TAC, tetradecano e
pré-mistura de TAC + tetradecano na proporção 1:1



Exemplos Comparativos. Estabilidade do peróxido do Tinuvin
622 introduzido através de embeбimento e composição comparado à
mesma formulação sem nenhuma base.

Todas as três formulações tiveram 1,8% de Dicup

