

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 468**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C10M 101/02 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010 E 10771774 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2499175**

54 Título: **Una composición polimérica y un cable eléctrico que comprende la composición polimérica**

30 Prioridad:

11.11.2009 EP 09175689

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

23.04.2015

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**NILSSON, ULF;
SMEDBERG, ANNIKA y
CAMPUS, ALFRED**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 534 468 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

Una composición polimérica y un cable eléctrico que comprende la composición polimérica

Campo de la Invención

- 5 La invención se refiere a una composición polimérica adecuada para una capa de un cable eléctrico, el uso de la composición polimérica en una capa de un cable eléctrico, comprendiendo dicho cable eléctrico la composición polimérica y a un procedimiento para producir el cable.

Técnica anterior

- 10 Las poliolefinas producidas en un procedimiento a alta presión (HP) son ampliamente utilizadas para aplicaciones poliméricas exigentes, en donde los polímeros deben cumplir altos requisitos mecánicos y/o eléctricos. Por ejemplo, para aplicaciones de cables eléctricos, particularmente para aplicaciones de cables eléctricos de voltaje medio (MV) y especialmente de alto voltaje (HV) y de extra alto voltaje (EHV), las propiedades eléctricas de la composición polimérica tienen una significativa importancia. Además, el requisito para las propiedades eléctricas puede diferir para diferentes aplicaciones de cable, como en el caso entre aplicaciones de cable de corriente alterna (AC) y de corriente continua (DC).

- 15 Un típico cable eléctrico comprende un conductor rodeado por, al menos, una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden.

Carga espacial

- 20 Hay una diferencia fundamental entre AC y DC con respecto a la distribución del campo eléctrico en el cable. El campo eléctrico de un cable AC se calcula fácilmente puesto que depende únicamente de una propiedad del material, a saber, la permitividad relativa (la constante dieléctrica) con conocida dependencia de temperatura. El campo eléctrico no influenciará la constante dieléctrica. Por otra parte, el campo eléctrico en el cable DC es mucho más complejo y depende de la conducción, captura y acumulación de cargas eléctricas, denominadas cargas espaciales, dentro del aislamiento. Las cargas espaciales dentro del aislamiento distorsionarán el campo eléctrico y pueden ocasionar puntos de muy alta tensión eléctrica, posiblemente tan alta que ocasionará a un fallo eléctrico.

- 25 Preferiblemente, no debe haber cargas espaciales presentes puesto que esto haría posible diseñar fácilmente el cable según se conozca la distribución del campo eléctrico en el aislamiento.

- 30 Normalmente, las cargas espaciales se sitúan muy cerca de los electrodos; las cargas de la misma polaridad que el electrodo cercano se denominan homocargas, las cargas de polaridad opuestas se denominan heterocargas. Las heterocargas aumentarán el campo eléctrico en este electrodo, en cambio, las homocargas reducirán el campo eléctrico.

Conductividad eléctrica

- 35 La conductividad eléctrica DC es una importante propiedad del material, por ejemplo, para aislar materiales para cables HVDC. En primer lugar, la fuerte dependencia de temperatura y de campo eléctrico de esta propiedad influye sobre la distribución del campo eléctrico a través de la acumulación de carga espacial, como se describió previamente. El segundo problema, es el hecho de que el calor se genera dentro del aislamiento por la corriente de fuga eléctrica que fluye entre las capas semiconductoras interna y externa. Esta corriente de fuga depende del campo eléctrico y de la conductividad eléctrica del aislamiento. La alta conductividad del material aislante puede incluso ocasionar un embalamiento térmico en condiciones de alta tensión y alta temperatura. La conductividad debe por tanto mantenerse lo suficientemente baja como para evitar el embalamiento térmico.

Lubricantes para compresores

- 40 El procedimiento HP se realiza típicamente a altas presiones de hasta 4.000 bares. En sistemas de reactor HP conocidos, el o los monómeros de partida necesitan ser comprimidos (presurizados) antes de ser introducidos en el reactor de polimerización real a alta presión. Los lubricantes para compresores se utilizan convencionalmente en el o los hipercompresores para la lubricación de cilindros, para permitir la etapa de compresión mecánicamente exigente del o de los monómeros de partida. Es bien conocido que pequeñas cantidades del lubricante se cuelean normalmente a través de los cierres herméticos al interior del reactor y se mezclan con el o los monómeros. En consecuencia, la mezcla de reacción contiene trazas (hasta cientos de ppm) del lubricante para compresor durante la etapa real de polimerización del o de los monómeros. Estas trazas de lubricantes para compresores pueden tener un efecto sobre las propiedades eléctricas del polímero final.

- 50 Como ejemplos de lubricantes comerciales para compresores está, por ejemplo, el polialquilenglicol (PAG):

$R - [C_xR_yH_zO]_n - H$, en donde R puede ser H o hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada y x, y, x, n son números enteros independientes que pueden variar de una manera conocida, y pueden mencionarse lubricantes basados en un aceite mineral (subproducto de la destilación de petróleo).

Los lubricantes para compresores basados en aceites minerales que cumplen los requisitos establecidos para el aceite mineral blanco en la Directriz Europea 2002/72/EC, Anexo V, para plásticos utilizados en contacto con alimentos, se utilizan, por ejemplo, para polimerizar polímeros especialmente para la industria alimentaria y farmacéutica. Estos lubricantes basados en aceite minerales contienen usualmente uno o más aditivos de lubricidad y también pueden contener otro u otros tipos de aditivos, tal como antioxidantes.

El documento WO2009012041 de Dow describe que en el procedimiento de polimerización a alta presión, en donde se utilizan compresores para presurizar los reactantes, es decir, uno o más monómeros, el lubricante para compresor puede tener un efecto sobre las propiedades del polímero polimerizado. El documento describe el uso de un poliéter poliol que comprende una o ninguna funcionalidad hidroxilo como lubricante de compresor para prevenir la reticulación prematura, en particular, de las poliolefinas HP modificadas con silano. El documento WO2009012092 de Dow describe una composición que comprende una (i) poliolefina HP libre de funcionalidad silano y (ii) un poliéter poliol hidrófobo de tipo PAG, en el que al menos 50% de sus moléculas, no comprenden más de un solo grupo funcional hidroxilo. El componente (ii) parece originarse a partir de un lubricante para compresor. La composición es, entre otras, para aplicaciones de alambres y cables (W&C) y se establece que reduce las pérdidas dieléctricas en cables eléctricos MV y HV véase página 2, párrafo 0006. En ambas aplicaciones se establece que los grupos hidrófilos (por ejemplo, los grupos hidroxilo) presentes en el lubricante para compresor, pueden dar como resultado un aumento de la absorción de agua por parte del polímero lo cual a su vez puede aumentar las pérdidas eléctricas o quemado prematuro, respectivamente, cuando el polímero se utiliza como un material para revestir cables. Los problemas se resuelven mediante un tipo específico de PAG de lubricante con reducida cantidad de funcionalidades hidroxilo.

Existe una continua necesidad en el campo de los polímeros de encontrar polímeros que sean adecuados para las aplicaciones poliméricas exigentes, tal como aplicaciones de alambre y cable con altos requisitos y regulaciones estrictas.

Objetos de la invención

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar una composición polimérica alternativa con propiedades altamente ventajosas para usar en una capa cable, preferiblemente en una capa de cable de corriente alterna (AC) o de corriente continua (DC), más preferiblemente en una capa de cable DC.

Además, la invención proporciona un uso de una composición polimérica alternativa en una capa aislante de un cable eléctrico, preferiblemente a un cable eléctrico de corriente continua (DC)

A continuación, se describe y define con detalle la invención y objetos adicionales de la misma.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona una composición polimérica que es reticulable, en donde la composición polimérica comprende una poliolefina y un agente reticulante, y en donde la composición polimérica tiene una conductividad eléctrica de 150 fS/m o menos, cuando se mide a 70 °C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm de una muestra de placa de 1 mm de espesor sin desgasificar, que consiste en una composición polimérica reticulada según el método de conductividad DC (1) como se describe bajo el subtítulo "Métodos de determinación"; y en donde la poliolefina es un polímero LDPE insaturado, que se selecciona de un homopolímero LDPE insaturado o un copolímero LDPE insaturado de etileno con uno o más comonómeros, y en donde el polímero LDPE insaturado contiene grupos vinilo y la cantidad total de grupos vinilo presente en el polímero LDPE insaturado es superior a 0,05/1.000 átomos de carbono, y en donde la poliolefina se obtiene por un procedimiento de alta presión, que comprende:

(a) comprimir uno o más monómeros bajo presión en un compresor, utilizando un lubricante de compresor para lubricación,

(b) polimerizar un monómero opcionalmente junto con uno o más comonómeros en una zona de polimerización,

(c) separar la poliolefina obtenida a partir de los productos sin reaccionar y recuperar la poliolefina separada en una zona de recuperación,

en donde en la etapa a) el lubricante para compresor comprende un aceite mineral.

Preferiblemente, la composición polimérica es una composición polimérica reticulada, la cual, antes de la reticulación (es decir, antes de ser reticulada), comprende una poliolefina y un agente reticulante, y que tiene una conductividad eléctrica de 150 fS/m o menos, cuando se mide a 70 °C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm de una muestra de placa de 1 mm de espesor sin desgasificar, que consiste en una composición polimérica reticulada según el método de conductividad DC (1) como se describe bajo el subtítulo "Métodos de determinación".

"Reticulable" significa que la composición polimérica puede reticularse utilizando uno o más agentes reticulantes, antes de usar en la aplicación final de la misma. La composición polimérica reticulable comprende la poliolefina y el

agente reticulante. Se prefiere que la poliolefina de la composición polimérica sea reticulada. La reticulación de la composición polimérica se lleva a cabo al menos con el agente reticulante de la composición polimérica de la invención. Asimismo, la composición polimérica reticulada o, respectivamente, la poliolefina reticulada, se reticula lo más preferiblemente a través de una reacción radical con un agente que genera radicales libres. La composición polimérica reticulada tiene una red típica, entre otras, reticulaciones interpoliméricas (puentes), como son bien conocidas en el campo. Como es evidente para el experto en la técnica, el polímero reticulado puede ser y es definido en la presente memoria con características que están presentes en la composición polimérica o en la poliolefina antes o después de la reticulación, como se establece o evidencia a partir del contexto. Por ejemplo, la presencia del agente reticulante en la composición polimérica o el tipo y propiedad composicional, tales como MFR, densidad y/o grado de insaturación del componente poliolefínico se definen, a menos que se indique otra cosa, antes de la reticulación, y las características después de la reticulación son, por ejemplo, la propiedad eléctrica o el grado de reticulación medido de la composición polimérica reticulada.

El agente reticulante preferido es uno o más agentes generadores de radicales libres, más preferiblemente uno o más peróxidos.

En consecuencia, la presente composición polimérica reticulada preferida se obtiene reticulando con peróxido como se define anteriormente o a continuación. Las expresiones "obtenible por reticulación", "reticulada con" y "composición polimérica reticulada" se utilizan en la presente memoria indistintamente y significan que la etapa de reticulación proporciona una característica técnica adicional a la composición polimérica, como se explicará a continuación.

La composición polimérica de la invención se describe a continuación en vista de la realización preferida de la composición polimérica reticulada, cuya realización también se cita en la presente memoria indistintamente como "Composición polimérica" o "composición polimérica".

La conductividad eléctrica inesperadamente baja aportada por la composición polimérica es muy ventajosa para cables eléctricos, preferiblemente para cables eléctricos de corriente continua (DC). La invención es particularmente ventajosa para cables eléctricos DC.

La poliolefina en la Composición polimérica se produce en un procedimiento a alta presión (HP). Como es bien conocido, el sistema de reactor a alta presión comprende típicamente una zona de compresión para a) comprimir uno o más monómeros de partida en uno o más compresores que también se conocen como hipercompresores, una zona de polimerización para b) polimerizar el o los monómeros en uno o más reactores de polimerización y una zona de recuperación para c) separar los productos sin reaccionar en uno o más separadores y para recuperar el polímero separado. Además, la zona de recuperación del sistema de reactor HP comprende típicamente una sección de mezclado y peletización, tal como una extrusora de peletización, después del o de los separadores, para recuperar el polímero separado en forma de pelets. El procedimiento se describe con más detalle a continuación.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que cuando en un sistema de reactor HP para comprimir el o los monómeros de partida se utiliza un lubricante para compresor que comprende un aceite mineral en compresores para la lubricación de los cilindros, la poliolefina resultante tiene propiedades eléctricas altamente ventajosas, tal como una reducida conductividad eléctrica que contribuye a las excelentes propiedades eléctricas del cable. Esto es inesperado, puesto que los aceites minerales se usan convencionalmente para producir polímeros para la industria alimentaria y médica, en donde los aspectos de salud son de particular preocupación, y no la reducida conductividad, como se requiere para las aplicaciones de alambres y cables (W&C).

La expresión "lubricante para compresor" significa en la presente memoria un lubricante que se utiliza en uno o más compresores, es decir, en uno o más hipercompresores, para la lubricación de los cilindros.

La expresión "reducida" o "baja" conductividad eléctrica como se usa en la presente memoria indistintamente, significa que el valor obtenido del método de conductividad DC es bajo, es decir, reducido.

Las expresiones "obtenible por el procedimiento" o "producido por el procedimiento" se utilizan en la presente memoria indistintamente y significan la categoría "producto por procedimiento", es decir, que el producto tiene una característica técnica que se debe al procedimiento de preparación.

La Composición polimérica tiene una conductividad eléctrica de 150 fS/m o menos, cuando se mide a 70 °C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm de una muestra de placa de 1 mm de espesor sin desgasificar, que consiste en una composición polimérica reticulada según el método de conductividad DC (1) como se describe bajo el subtítulo "Métodos de determinación"; y

en donde la poliolefina se obtiene por un procedimiento de alta presión, que comprende:

(a) comprimir uno o más monómeros bajo presión en un compresor, utilizando un lubricante de compresor para lubricación,

(b) polimerizar un monómero opcionalmente junto con uno o más comonómeros en una zona de polimerización,

(c) separar la poliolefina obtenida de los productos sin reaccionar y recuperar la poliolefina separada en una zona de recuperación,

en donde en la etapa a) el lubricante de compresor comprende un aceite mineral.

5 La baja conductividad eléctrica de la Composición polimérica es muy ventajosa, entre otros, en cables eléctricos AC y DC, preferiblemente en cables eléctricos de corriente continua (DC), más preferiblemente en cables eléctricos DC de bajo voltaje (LV), voltaje medio (MV), alto voltaje (HV) o extra alto voltaje (EHV), más preferiblemente en cables eléctricos DC funcionando a cualquier voltaje, preferiblemente superior a 36 kV, tales como cables eléctricos DC HV o EHV.

10 La invención se refiere a demás a un cable eléctrico reticulado, preferiblemente a un cable eléctrico de corriente continua (DC) reticulado, que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en donde al menos una o más de dichas capas comprenden una composición polimérica reticulada de la invención que comprende una poliolefina reticulada usando un agente reticulante, preferiblemente peróxido. Más preferiblemente, la invención se refiere a un cable eléctrico reticulado, preferiblemente a un cable eléctrico de corriente continua (DC) reticulado, más preferiblemente a un cable eléctrico DC HV o EHV reticulado, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, en donde al menos una capa, preferiblemente la capa aislante, comprende una composición polimérica reticulada de la invención que comprende una poliolefina reticulada con peróxido. La expresión en el cable reticulado de "poliolefina reticulada con agente reticulante/peróxido" significa que la composición polimérica antes de la reticulación contiene la poliolefina y el agente reticulante, preferiblemente peróxido.

20 Es evidente para el experto en la técnica que el cable puede comprender opcionalmente una o más otras capas que comprenden una o más pantallas, capas de encamisado u otras capas protectoras, las cuales se utilizan convencionalmente en el campo de alambres y cables (W&C).

25 Los siguientes subgrupos, propiedades y realizaciones preferidos de la Composición polimérica, antes o después de la reticulación se aplican igual e independiente a la composición polimérica como tal, así como al cable reticulado y al cable reticulado, como se define anteriormente y a continuación.

30 En una realización preferida, la Composición polimérica tiene una conductividad eléctrica de 140 fS/m o menos, preferiblemente de 130 fS/m o menos, preferiblemente de 120 fS/m o menos, preferiblemente de 100 fS/m o menos, preferiblemente de 0,01 a 90 fS/m, más preferiblemente de 0,05 a 90 fS/m, más preferiblemente de 0,1 a 80 fS/m, más preferiblemente de 0,5 a 75 fS/m, cuando se mide a 70 °C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm de una muestra de placa de 1 mm de espesor sin desgasificar que consiste en una composición polimérica reticulada según el método de conductividad DC (1) como se describe bajo el subtítulo "Métodos de determinación". En esta realización, la Composición polimérica también tiene preferiblemente una conductividad eléctrica de 140 fS/m o menos, preferiblemente de 130 fS/m o menos, preferiblemente de 60 fS/m o menos, preferiblemente de 0,01 a 50 fS/m, más preferiblemente de 0,05 a 40 fS/m, más preferiblemente de 0,1 a 30 fS/m, cuando se mide a 70 °C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm de una muestra de placa de 1 mm de espesor sin desgasificar que consiste en una composición polimérica reticulada según el método de conductividad DC (1) como se describe bajo el subtítulo "Métodos de determinación".

40 La conductividad eléctrica de la Composición polimérica es sorprendentemente baja, incluso sin retirar los subproductos volátiles después de la reticulación, es decir, sin desgasificar. En consecuencia, si se desea se puede acortar la etapa de desgasificación durante la producción del cable.

45 Además, la Composición polimérica tiene preferiblemente una conductividad eléctrica de 0,27 fS/m o menos, preferiblemente de 0,25 fS/m o menos, más preferiblemente de 0,001 a 0,23 fS/m, cuando se mide a 20°C y un campo eléctrico medio de 40 kV/mm de una muestra de placa de 0,5 mm de espesor sin desgasificar que consiste en una composición polimérica reticulada según el método de conductividad DC (2) como se describe bajo el subtítulo "Métodos de determinación".

El agente reticulante se utiliza preferiblemente en una cantidad inferior a 10 % en peso, más preferiblemente en una cantidad entre 0,2 y 8% en peso, aún más preferiblemente en una cantidad de 0,2 a 3 % en peso, con respecto al peso total de la composición a ser reticulada.

50 Más preferiblemente, el agente reticulante es peróxido y antes de reticular la Composición polimérica comprende preferiblemente peróxido en una cantidad de al menos 35 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica.

55 La unidad "mmol de -O-O-/kg de composición polimérica" significa en la presente memoria el contenido (en mmoles) de un grupo funcional peróxido por kg de composición polimérica, cuando se mide de la composición polimérica antes de la reticulación. Por ejemplo, 35 mmoles de O-O-/kg de composición polimérica corresponde a 0,95% en peso del bien conocido peróxido de dicumilo basado en la cantidad total (100% en peso) de la composición polimérica.

Aún más preferiblemente, la Composición polimérica antes de la reticulación comprende peróxido en una cantidad de 36 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica o superior, preferiblemente de 37 a 90 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 37 a 75 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica.

5 Por ejemplo, el intervalo de concentración de 37 a 90 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica corresponde a una cantidad de 1,0 a 2,4% en peso of peróxido de dicumilo (basado en la composición polimérica) utilizado convencionalmente para reticular cables eléctricos. El contenido de peróxido depende del nivel deseado de reticulación. Asimismo, la poliolefina puede ser insaturada, por lo que el contenido de peróxido puede depender del grado de insaturación.

10 En una realización preferida la composición polimérica se reticula utilizando peróxido de al menos 35 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica y tiene un contenido de gel de al menos 30% en peso, preferiblemente peróxido de 36 a 50 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica y tiene un contenido de gel de al menos 40% en peso, preferiblemente de al menos 50% en peso, preferiblemente de al menos 60% en peso, más preferiblemente de al menos 65% en peso, cuando se mide según ASTM D 2765-01, método B, utilizando extracción con decalina.

15 En consecuencia, las anteriores propiedades eléctricas y grado de reticulación se miden en la composición polimérica tras ser reticulada utilizando el agente reticulante presente en la composición. La cantidad del agente reticulante puede variar. Preferiblemente, en estos métodos de ensayo el peróxido se utiliza y la cantidad de peróxido es de al menos 35 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica como se definió antes o en las reivindicaciones. La respectiva preparación de las muestras de la composición polimérica reticulada se describe a continuación bajo el subtítulo de "Métodos de determinación".

20 El peróxido es el agente reticulante preferido. Ejemplos no limitativos son los peróxidos orgánicos, tal como peróxido de di-terc-amilo, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di(terc-butilo), peróxido de dicumilo, 4,4-di(terc-butilperoxi)-valerato de butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano, o cualquier mezcla de los mismos. Preferiblemente, el peróxido se selecciona de 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di(terc-butilo), o mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el peróxido es peróxido de dicumilo.

30 Además del o de los agentes reticulantes, la Composición polimérica con las propiedades eléctricas ventajosas pueden comprenden otro u otros componentes, tales como uno o más componentes poliméricos y/o aditivos. Como aditivos opcionales la Composición polimérica puede contener uno o más antioxidantes, estabilizantes, aditivos retardantes de arborescencias de agua, coadyuvantes de proceso, retardantes de quemadura, desactivadores de metales, impulsores de la reticulación, aditivos retardantes de llamas, neutralizadores de ácido o de iones, materiales de carga inorgánicos, estabilizantes de voltaje o cualquier mezcla de los mismos.

35 En una realización más preferida la Composición polimérica comprende uno o más antioxidantes y opcionalmente uno o más retardantes de quemadura (SR).

Como ejemplos no limitativos de antioxidantes pueden mencionarse, por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos o semi-impedidos, aminas aromáticas, aminas estéricamente impedidas alifáticas, fosfitos o fosfonitos orgánicos, compuestos tio, y mezclas de los mismos. Como ejemplos no limitativos de compuestos tio, por ejemplo,

40 1. uno o más antioxidantes fenólicos que contienen azufre, preferiblemente seleccionados de tiobisfenoles, siendo el más preferido 4,4'-tiobis (2-terbutil-5-metilfenol) (número CAS: 96-69-5), 2,2'-tiobis (6-t-butil-4-metilfenol), 4,4'-tiobis (2-metil-6-t-butilfenol), tiodietilen bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, o 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol (número CAS: 110553-27-0) o derivados de los mismos; o cualquier mezcla de los mismos,

45 2. otros compuestos tio tales como di-estearil-tio-dipropionato o compuestos similares con diversas longitudes de cadenas de carbono; o mezclas de los mismos,

3. o cualquier mezcla de 1) y 2).

El Grupo 1) mencionado antes es el o los antioxidantes preferidos.

50 En esta realización preferida, la cantidad de un antioxidante es preferiblemente de 0,005 a 2,5% en peso basado en el peso de la Composición polimérica. El o los antioxidantes se añaden preferiblemente en una cantidad de 0,005 a 2,0% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 1,5% en peso, aún más preferiblemente de 0,03 a 0,8% en peso, incluso más preferiblemente de 0,04 a 0,8% en peso basado en el peso de la Composición polimérica.

En una realización adicional preferida, la Composición polimérica comprende al menos uno o más antioxidantes y uno o más retardantes de quemadura.

El retardante de quemadura (SR) es un tipo de aditivo bien conocido en el campo y puede, entre otras cosas, prevenir una prematura reticulación. Como también se sabe, los SR pueden también contribuir al nivel de insaturación de la composición polimérica. Como ejemplos de retardantes de quemaduras, pueden mencionarse compuestos de alilo, tales como dímeros de monómeros alfa-metil alquencil aromáticos, preferiblemente 2,4-di-fenil-4-metil-1-penteno, difeniletilenos sustituidos o insustituidos, derivados de quinonas, derivados de hidroquinona, ésteres y éteres que contienen vinilo monofuncionales, hidrocarburos monocíclicos con al menos dos o más dobles enlaces, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la cantidad de un retardante de quemadura está dentro del intervalo de 0,005 a 2,0% en peso, más preferiblemente dentro del intervalo de 0,005 a 1,5% en peso, basado en el peso de la Composición polimérica. Los intervalos más preferidos son, por ejemplo, de 0,01 a 0,8% en peso, de 0,03 a 0,75% en peso, de 0,03 a 0,70% en peso, o de 0,04 a 0,60% en peso, basado en el peso de la Composición polimérica. El SR preferido de la Composición polimérica es 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (número CAS 6362-80-7).

Las invenciones también se refiere a un procedimiento para producir un cable eléctrico reticulable y reticulado, preferiblemente un cable eléctrico reticulable y reticulado de corriente continua (DC), como se define anteriormente y a continuación, utilizando la composición polimérica de la invención.

Otros subgrupos preferidos de las propiedades anteriores, otras propiedades, variantes y realizaciones como se define anteriormente o a continuación para la Composición polimérica o para los componentes de los mismos, se aplican de manera similar al método para reducir la conductividad eléctrica al cable eléctrico, preferiblemente, al cable eléctrico DC, de la invención.

Componente de poliolefina

Las siguientes realizaciones, propiedades y subgrupos preferidos del componente de poliolefina adecuado para la Composición polimérica son generalizables, de manera que se pueden utilizar en cualquier orden o combinación para definir mejor las realizaciones preferidas de la Composición polimérica. Además, es evidente que la descripción dada se aplica a la poliolefina antes de ser reticulada.

El término poliolefina significa tanto un homopolímero de olefina como un copolímero de una olefina con uno o más comonómeros. Como es bien conocido, le término "comonómero" se refiere a unidades de comonómero copolimerizables.

La poliolefina es un polietileno de baja densidad LDPE producido en un procedimiento a alta presión. El significado de polímero LDPE es bien conocido y está bien documentado en la bibliografía. Aunque el término LDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad, se entiende que el término no limita el intervalo de densidades, sino que abarca a los polietilenos HP similares a LDPE con bajas, medias y altas densidades. El término LDPE describe y distingue únicamente la naturaleza del polietileno HP con características típicas, tal como una arquitectura de ramificaciones diferente, comparado con el PE producido en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas.

El LDPE como dicha poliolefina significa un homopolímero de etileno de baja densidad (citado en la presente memoria como homopolímero LDPE) o un copolímero de baja densidad de etileno con uno o más comonómeros (citado en la presente memoria como copolímero LDPE). El uno o más comonómeros de copolímero LDPE se seleccionan preferiblemente de uno o más comonómeros polares, comonómeros no polares o de una mezcla de comonómeros polares y comonómeros no polares, como se define anteriormente y a continuación. Además, dicho homopolímero LDPE o copolímero LDPE como dicha poliolefina es insaturado.

Como comonómero polar para el copolímero LDPE puede utilizarse como dicha poliolefina, uno o más comonómeros que contienen uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, carbonoil, carboxilo, éter o éster, o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, se utilizan uno o más comonómeros que contienen uno o más grupos carboxilo y/o éster como dicho comonómero polar. Aún más preferiblemente, el o los comonómeros polares de copolímero LDPE se seleccionan de los grupos de uno o más acrilatos, metacrilatos o acetatos, o cualquier mezcla de los mismos. Si está presente en dicho copolímero LDPE, el o los comonómeros polares se seleccionan preferiblemente del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, dichos comonómeros polares se seleccionan de acrilatos de alquilo C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo C₁ a C₆ o acetato de vinilo. Aún más preferiblemente, dicho copolímero LDPE polar es un copolímero de etileno con acrilato de alquilo C₁ a C₄, tales como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo, o cualquier mezcla de los mismos.

Como el o los comonómeros no polares para el copolímero LDPE como dicha poliolefina, pueden utilizarse uno o más comonómeros distintos a los comonómeros polares definidos anteriormente. Preferiblemente, los comonómeros no polares distintos a los comonómeros que contienen uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, carbonoil, carboxilo, éter o éster. Un grupo de uno más comonómeros no polares preferido comprende, preferiblemente consiste en, uno o más comonómeros monoinsaturados (= un doble enlace), preferiblemente olefinas, preferiblemente alfa-olefinas, más preferiblemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; comonómeros polinsaturados (= más de un doble enlace); uno o más comonómeros que

contienen grupo silano; o cualquier mezcla de los mismos. El o los comonómeros polinsaturados se describen con más detalle a continuación, en relación a los copolímeros LDPE insaturados.

Si el polímero LDPE es un copolímero, este comprende preferiblemente de 0,001 a 50% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 40% en peso, aún más preferiblemente menos de 35% en peso, aún más preferiblemente menos de 30% en peso, más preferiblemente menos de 25% en peso, de uno o más comonómeros. El polímero LDPE es insaturado, es decir, el polímero LDPE comprende dobles enlaces carbono-carbono. El término "insaturado" significa en la presente memoria, que el polímero LDPE insaturado contiene grupos vinilo y la cantidad total de grupos vinilo presente en el LDPE insaturado es superior a 0,05/1.000 átomos de carbono.

Como es bien conocido, la insaturación puede proporcionarse a la Composición polimérica, entre otros, por medio de la poliolefina, uno o más compuestos de bajo peso molecular (Mw), tales como uno o más aditivos impulsores de la reticulación o retardantes de quemadura, o cualquier combinación de los mismos. La cantidad total de dobles enlaces significa en la presente memoria, dobles enlaces determinados a partir de la o las fuentes conocidas y añadidas deliberadamente para ayudar en la insaturación. Si se eligen dos o más de las fuentes anteriores de dobles enlaces para proporcionar la insaturación, la cantidad total de dobles enlaces en la Composición polimérica representa la suma de los dobles enlaces presentes en las fuentes de dobles enlaces. Es evidente que se utiliza un modelo característico compuesto por calibración de cada fuente elegida para permitir la determinación cuantitativa por infrarrojos (FTIR).

Cualquier medición de dobles enlaces se lleva a cabo antes de la reticulación.

La Composición polimérica es insaturada antes de la reticulación, y la insaturación se origina al menos a partir de un componente poliolefínico insaturado. La poliolefina insaturada es un homopolímero LDPE insaturado o un copolímero LDPE insaturado. Cuando el o los comonómeros polinsaturados están presentes en el polímero LDPE como dicha poliolefina insaturada, el polímero LDPE es un copolímero de LDPE insaturado.

En una realización preferida la expresión "cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono" se define a partir de la poliolefina insaturada, y se refiere, si no se especifica otra cosa, a la cantidad combinada de dobles enlaces que se originan a partir de los grupos vinilo, vinilideno y *trans*-vinileno, si están presentes. Naturalmente que la poliolefina no contiene necesariamente todos los tres tipos anteriores de doble enlaces. Sin embargo, cualquiera de los tres tipos, cuando están presentes, se calcula con respecto a la "cantidad total de enlaces doble enlace carbono-carbono". La cantidad de cada tipo de doble enlace se mide como se indica bajo el subtítulo "Métodos de determinación".

Si el homopolímero LDPE es insaturado, luego la insaturación se puede proporcionar, por ejemplo, mediante un agente de transferencia de cadena (CTA), tal como propileno, y/o mediante condiciones de polimerización. Si un copolímero LDPE es insaturado, luego la insaturación se puede proporcionar mediante uno o más de los siguientes medios: por un agente de transferencia de cadena (CTA), por uno o más comonómeros polinsaturados o por condiciones de polimerización. Es bien conocido que condiciones de polimerización seleccionadas, tales como temperaturas pico y presión, pueden tener influencia en el nivel de insaturación. En el caso de un copolímero LDPE insaturado, es preferiblemente un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero polinsaturado, y opcionalmente con otro u otros comonómeros, tal como comonómeros polares que se seleccionan preferiblemente de uno o más comonómeros de acrilato o de acetato. Más preferiblemente un copolímero LDPE insaturado es un copolímero LDPE insaturado de etileno con al menos uno o más comonómeros polinsaturados.

Los comonómeros polinsaturados adecuados para la poliolefina insaturada consisten preferiblemente en una cadena lineal de carbono con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 átomos de carbonos entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal, más preferiblemente, dicho comonómero polinsaturado es un dieno, preferiblemente, un dieno que comprende al menos ocho átomos de carbono, siendo el primer doble enlace carbono-carbono terminal y siendo el segundo doble enlace carbono-carbono no conjugado con respecto al primero. Los dienos preferidos se seleccionan de dienos no conjugados C₈ a C₁₄ o mezclas de los mismos, más preferiblemente se seleccionan de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno, o mezclas de los mismos. Aún más preferiblemente, el dieno se selecciona de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, o cualquier mezcla de los mismos, aunque, sin limitarse a los dienos anteriores.

Es bien conocido que, por ejemplo, el propileno se puede utilizar como un comonómero o como un agente de transferencia de cadena (CTA), o ambos, por lo que contribuye a la cantidad total de dobles enlaces C-C, preferiblemente a la cantidad total de grupos vinilo. En la presente memoria, cuando un compuesto que también puede actuar como comonómero, tal como propileno, se utiliza como CTA para proporcionar dobles enlaces, dicho comonómero polimerizable no se contabiliza en el contenido de comonómero.

El polímero LPDE insaturado tiene preferiblemente una cantidad total de dobles enlace carbono-carbono, que se originan a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y *trans*-vinileno, si están presentes, de más de 0,5/1.000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad de dobles enlace carbono-carbono presentes en la poliolefina no se limita y puede ser preferiblemente inferior a 5,0/1.000 átomos de carbono, preferiblemente inferior a 3,0/1.000 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, en donde, por ejemplo, se desea un mayor nivel de reticulación de la capa aislante reticulada final, la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono, que se originan a partir de grupos vinilo, vinilideno y *trans*-vinileno, si están presentes, en el LDPE insaturado, es preferiblemente superior a 0,50/1.000 átomos de carbono, preferiblemente superior a 0,60/1.000 átomos de carbono.

- 5 Si se desea el mayor contenido de dobles enlaces combinado con la presencia del agente reticulante, es preferiblemente el peróxido, el que proporciona a la Composición polimérica un equilibrio ventajoso entre las propiedades eléctricas, y mecánicas, combinadas preferiblemente con buena resistencia al calor y a la deformación.

- 10 En consecuencia, la poliolefina es insaturada y contiene al menos grupos vinilo y la cantidad total de grupos vinilo es superior a 0,05/1.000 átomos de carbono, preferiblemente superior a 0,08/1.000 átomos de carbono, y lo más preferiblemente superior a 0,11/1.000 átomos de carbono. Preferiblemente, la cantidad total de grupos vinilo es inferior a 4,0/1.000 átomos de carbono. Más preferiblemente, la poliolefina, antes de la reticulación, contiene grupos vinilo en una cantidad total superior a 0,20/1.000 átomos de carbono, aún más preferiblemente superior a 0,30/1.000 átomos de carbono, y lo más preferiblemente superior a 0,40/1.000 átomos de carbono. En algunas realizaciones exigentes, preferiblemente en cables eléctricos, más preferiblemente en cables eléctricos DC, al menos una capa, preferiblemente la capa aislante, comprende polímero LDPE, preferiblemente copolímero LDPE, que contiene grupos vinilo en una cantidad total superior a 0,50/1.000 átomos de carbono.

- 20 La poliolefina para usar en la Composición polimérica es un homopolímero LDPE insaturado o un copolímero LDPE insaturado de etileno con uno o más comonómeros, que es preferiblemente al menos un comonómero polinsaturado, preferiblemente un dieno como se definió antes, y opcionalmente con otro u otros comonómeros, y tiene la cantidad total de dobles enlaces como se definió antes. Dicho polímero LDPE insaturado es muy útil para una capa aislante de un cable eléctrico, preferiblemente de un cable eléctrico DC, de la invención.

- 25 Típicamente, y preferiblemente para aplicaciones de alambres y cables (W&C), la densidad de la poliolefina, preferiblemente del polímero LDPE, es superior a 860 kg/m³. Preferiblemente la densidad de la poliolefina, preferiblemente del polímero LDPE, el homo- o copolímero de etileno no es superior a 960 kg/m³, y preferiblemente es de 900 a 945 kg/m³. El MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) de la poliolefina, preferiblemente del polímero LDPE, es preferiblemente de 0,01 a 50 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 20 g/10 min, y lo más preferiblemente de 0,2 a 10 g/10 min.

Lubricante para compresor

- 30 El lubricante para compresor utilizado en el procedimiento de polimerización para producir la poliolefina de la Composición polimérica comprende aceite mineral que es un conocido producto del petróleo. Los aceites minerales tienen un significado bien conocido y se utilizan, entre otras cosas, para la lubricación en lubricantes comerciales. Las expresiones "Lubricante para compresor que comprende un aceite mineral" y "lubricantes para compresores basados en aceite mineral" se utilizan en la presente memoria indistintamente.

- 35 El aceite mineral puede ser un aceite mineral sintético que se produce sintéticamente o un aceite mineral obtenible a partir procedimientos de refinación de crudo. Típicamente, el aceite mineral, también conocido como petróleo líquido, es un subproducto de la destilación de petróleo para producir gasolina y otros productos basados en petróleo a partir de crudo. El aceite mineral del lubricante de compresor de la invención es preferiblemente un aceite parafínico. Este aceite parafínico se deriva de alimentaciones hidrocarbonadas basadas en petróleo.

- 40 El aceite mineral es preferiblemente el aceite base del lubricante para compresor. El lubricante para compresor puede comprender otros componentes, tales como uno o más aditivos de lubricidad, formadores de viscosidad, antioxidantes, otro u otros aditivos o cualquier mezcla de los mismos, como es bien conocido en la técnica.

- 45 Más preferiblemente, el lubricante para compresor comprende un aceite mineral que se utiliza convencionalmente como lubricantes para compresores para producir plásticos, por ejemplo, LDPE, para la industria alimentaria o médica, más preferiblemente, el lubricante para compresor comprende un aceite mineral que es un aceite blanco. Aún más preferiblemente, el lubricante para compresor comprende aceite blanco como aceite mineral y es adecuado para la producción de polímeros para la industria alimentaria y médica. El aceite blanco tiene un significado bien conocido. Asimismo, estos lubricantes para compresores basados en aceite blanco son bien conocidos y están comercialmente disponibles. Incluso más preferiblemente, el aceite blanco cumple los requisitos como aceite blanco para la industria alimentaria o médica.

- 50 Como se sabe, el aceite mineral, preferiblemente el aceite mineral blanco del lubricante para compresor preferido contiene hidrocarburos parafínicos.

Aún más preferiblemente, el lubricante de compresor cumple uno o más de las siguientes realizaciones:

-En una realización preferida, el aceite mineral, preferiblemente el aceite mineral blanco, del lubricante para compresor tiene una viscosidad de al menos $8,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a 100°C;

-En una segunda realización preferida, el aceite mineral, preferiblemente el aceite mineral blanco, del lubricante para compresor contiene 5% en peso o menos de hidrocarburos con menos de 25 átomos de carbono;

- En una tercera realización preferida, los hidrocarburos del aceite mineral, preferiblemente del aceite mineral blanco, del lubricante para compresor tienen un peso molecular medio (Mw) de 480 o más.

- 5 Las expresiones "cantidad de hidrocarburos", "viscosidad" y "Mw" son preferiblemente según la Directriz Europea 2002/72/EC de 6 Agosto de 2002.

Se prefiere que el lubricante para compresor sea según cada una de las tres realizaciones 1-3 anteriores.

- 10 El lubricante para compresor de la invención más preferido cumple los requisitos determinados para el aceite mineral blanco según la Directriz Europea 2002/72/EC de 6 de agosto de 2002, Anexo V, para plásticos utilizados en contacto con alimentos. La directriz se publicó, por ejemplo, en L 220/18 EN *Official Journal of the European Communities* 15.8.2002, En consecuencia, el aceite mineral es lo más preferiblemente un aceite mineral blanco que cumple dicha Directriz Europea 2002/72/EC de 6 agosto de 2002, Anexo V. Asimismo, se prefiere que el lubricante para compresor cumpla con dicha Directriz Europea 2002/72/EC de 6 de agosto de 2002,

- 15 El lubricante para compresor de la invención puede ser un lubricante para compresor disponible comercialmente o que puede producirse por medios convencionales, y es preferiblemente un lubricante comercial utilizado en el procedimiento de polimerización a alta presión para producir plásticos para aplicaciones médicas y alimentarias. Ejemplos no exhaustivos de lubricantes para compresores preferidos disponibles comercialmente son, por ejemplo, lubricante para compresor Exxcolub Serie R para la producción de polietileno utilizado en contacto con alimentos y suministrado, entre otros, por ExxonMobil, Shell Corena para producir polietileno para uso farmacéutico y
20 suministrado por Shell, o CL-1000-SONO- EU, suministrado por Sonneborn.

El lubricante para compresor no contiene preferiblemente componentes basados en polialquilenglicol.

- 25 Se prefiere que cualquier aceite mineral presente en la Composición polimérica de la invención, se origine a partir del lubricante para compresor utilizado en el equipo de procedimiento durante el procedimiento de polimerización de la poliolefina. En consecuencia, se prefiere no añadir aceite mineral a la Composición polimérica o a la poliolefina después de la polimerización de la misma.

- 30 Las trazas del aceite mineral originadas del lubricante para compresor y presentes, si hay, en la poliolefina producida, representaría típicamente una cantidad máxima de hasta 0,4 % en peso basado en la cantidad de la poliolefina. El límite dado es el máximo absoluto basado en el cálculo del peor escenario donde todo el lubricante para compresor perdido (fuga media) irá a la poliolefina final. Este peor escenario es improbable y normalmente la poliolefina resultante contiene claramente menores niveles de aceite mineral.

El lubricante de compresor de la invención se utiliza de una manera convencional y es bien conocida por los expertos en la técnica para la lubricación del o de los compresores en la etapa de compresión (a) de la invención.

Procedimiento

- 35 El procedimiento a alta presión (HP) es el procedimiento preferido para producir una poliolefina de la Composición polimérica, que es un polímero de polietileno de baja densidad (LDPE) seleccionado de homopolímero de LDPE o copolímero de LDPE de etileno con uno o más comonómeros.

- 40 En consecuencia, la poliolefina de la invención se produce preferiblemente a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales libres (citada como polimerización radical a alta presión). La poliolefina es homopolímero LDPE o copolímero LDPE de etileno con uno o más comonómeros, como se definió antes. El polímero LDPE proporciona las propiedades eléctricas ventajosas como se define anteriormente y a continuación. La polimerización a alta presión (HP) y el ajuste de las condiciones del procedimiento para adaptar posteriormente las propiedades de la poliolefina, dependiendo de la aplicación final deseada, son bien conocidas y ya descritas en la bibliografía, y pueden ser fácilmente utilizadas por los expertos en la técnica.

Etapa de compresión a) del procedimiento de la invención:

- 45 Se alimenta monómero de etileno, con uno o más comonómeros opcionales, a uno o más compresores en la zona de compresores para comprimir el o los monómeros hasta la presión de polimerización deseada y permitir el tratamiento de grandes cantidades de uno o más monómeros a temperatura controlada. Los compresores típicos, es decir, hipercompresores para el procedimiento pueden ser compresores de pistón o compresores de diafragma. La zona de compresores comprende usualmente uno o más compresores, es decir, hipercompresores que pueden
50 trabajar en serie o en paralelo. El lubricante para compresores de la invención se utiliza para la lubricación de los cilindros en al menos uno, preferiblemente en todos los hipercompresores presentes en la zona de compresores. La etapa de compresión a) comprende usualmente 2-7 etapas de compresión, usualmente con zonas intermedias de refrigeración. La temperatura es típicamente baja, usualmente en el intervalo inferior a 200°C, preferiblemente

inferior a 100°C. Puede añadirse cualquier monómero reciclado, preferiblemente etileno, y uno o más comonómeros opcionales en puntos posibles dependiendo de la presión.

Etapa de polimerización b) del procedimiento:

5 La polimerización a alta presión preferida se efectúa en una zona de polimerización que comprende uno o más reactores de polimerización, preferiblemente al menos un reactor tubular o un reactor autoclave, preferiblemente un reactor tubular. El o los reactores de polimerización, preferiblemente un reactor tubular, puede comprender una o más zonas de reactor, en donde pueden darse y/o ajustarse diferentes condiciones de polimerización como es bien conocido en el campo de HP. Se proporcionan una o más zonas de reactor de una manera conocida con medios para alimentar monómero y uno o más comonómeros opcionales, así como con medios para añadir uno o más iniciadores y/u otros componentes, tal como uno o más CTA. Adicionalmente, la zona de polimerización puede comprender una sección de precalentamiento sección que precede o se integra en el reactor de polimerización. En un procedimiento HP preferido el monómero, preferiblemente etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros se polimerizan en un reactor tubular preferido, preferiblemente en presencia de uno o más agentes de transferencia de cadena.

15 Reactor tubular:

La mezcla de reacción se alimenta al reactor tubular. El reactor tubular puede ponerse en funcionamiento como un sistema de alimentación única (también conocido como alimentación frontal), en donde el flujo total de monómero procedente de la zona de compresores se alimenta a la entrada de la primera zona de reacción del reactor. Alternativamente, el reactor tubular puede ser un sistema de múltiples alimentaciones, en donde, por ejemplo, el o los monómeros, el o los comonómeros opcionales u otros componentes (tal como CTA) procedentes de la zona de compresión, por separado o en cualesquiera combinaciones, se dividen en dos o más corrientes y la o las alimentaciones divididas se introducen en el reactor tubular en las diferentes zonas de reacción a lo largo del reactor. Por ejemplo, 10-90% de la cantidad total de monómero se alimenta a la primera zona de reacción y el otro 90-10% de la cantidad de monómero restante, se divide luego opcionalmente y cada división se inyecta en diferentes sitios a lo largo del reactor. También, el o los iniciadores de alimentación pueden dividirse en dos o más corrientes. Asimismo, en un sistema de alimentación múltiple las corrientes divididas de monómero (/comonómero) y/u otros componentes opcionales, tal como CTA, y, respectivamente, las corrientes divididas de uno o más iniciadores pueden tener el o los mismos o diferentes componentes o concentraciones de los componentes, o ambos.

El sistema de alimentación única para el monómero y uno o más comonómeros opcionales, se preferido en el reactor tubular para producir la poliolefina de la invención.

La primera parte del reactor tubular es ajustar la temperatura de la alimentación de monómero, etileno, y el o los comonómeros opcionales; la temperatura usual está por debajo de 200°C, tal como de 100-200°C. A continuación, se añade el iniciador radical. Como iniciador radical, puede utilizarse cualquier compuesto o una mezcla de los mismos que se descomponga en radicales a una elevada temperatura. Los iniciadores radicales utilizables, tal como peróxidos, están disponibles comercialmente. La reacción de polimerización es exotérmica. Puede haber varios puntos de inyección de iniciador radical, por ejemplo, 1-5 puntos, a lo largo del reactor proporcionados usualmente con bombas de inyección separadas. Como ya se ha mencionado también el monómero, preferiblemente etileno, y el o los comonómeros opcionales, se añaden al frente y opcionalmente la o las alimentaciones de monómero pueden dividirse para la adición del monómero y/o del o de los comonómeros opcionales, en cualquier momento del procedimiento, en cualquier zona del reactor tubular y desde uno o más puntos de inyección, por ejemplo, el o los puntos 1-5, con o sin compresores separados.

Además, se utilizan preferiblemente uno o más CTA en el procedimiento de polimerización de la poliolefina. Los CTA preferidos se pueden seleccionar de uno o más CTA polares o no polares, o cualquier mezcla de los mismos.

El CTA no polar, si está presente, se selecciona preferiblemente de

45 i) uno o más compuestos que no contienen un grupo polar seleccionado de grupos nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (HC=O), carbonilo, carboxilo, éter o éster, o mezclas de los mismos. El CTA no polar se selecciona preferiblemente de uno o más hidrocarbilos no aromáticos de cadena lineal, ramificada o cíclicas, que contienen opcionalmente un heteroátomo tales como O, N, S, Si o P. Más preferiblemente, el o los CTA no polares se seleccionan de una o más alfa-olefinas cíclicas de 5 a 12 átomos de carbono o una o más alfa-olefinas cíclicas de cadena lineal o ramificada de 3 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de uno o más alfa-olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 6 átomos de carbono. El CTA no polar preferido es propileno.

El CTA polar, si está presente, se selecciona preferiblemente de

i) uno o más compuestos que comprenden uno o más grupos polares seleccionados de grupos nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (HC=O), carbonilo, carboxilo, éter o éster, o mezclas de los mismos;

55 ii) uno o más compuestos orgánicos aromáticos, o

iii) cualquier mezcla de los mismos.

5 Preferiblemente, cualquiera de estos CTA polares tiene hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 10 átomos de carbono, preferiblemente hasta 8 átomos de carbono. Una opción preferida incluye uno o más alcanos de cadena lineal o ramificada con hasta 12 átomos de carbono (por ejemplo, hasta 8 átomos de carbono) y con al menos un grupo nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (HC=O), carbonilo, carboxilo o éster.

10 Más preferiblemente, el o los CTA polares, si están presentes, se seleccionan de i) uno o más compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, HC=O, carbonilo, carboxilo y éster, o una mezcla de los mismos, más preferiblemente de uno o más compuestos de alcohol, aldehído y/o cetona. El o los CTA polares preferidos, si están presentes, son uno o más alcoholes, aldehídos y/o cetonas de cadena lineal o de cadena ramificada con hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente hasta 8 átomos de carbono, especialmente hasta 6 átomos de carbono, siendo lo más preferiblemente, isopropanol (IPA), metil etilcetona (MEK) y/o propionaldehído (PA).

15 No se limita la cantidad del o de los CTA preferidos y pueden ser adaptados por el experto en la técnica dentro de los límites de la invención, dependiendo de las propiedades finales deseadas del polímero final. En consecuencia, el o los agentes de transferencia de cadena preferidos pueden añadirse en cualquier punto de inyección del reactor a la mezcla polimérica. La adición de uno o más CTA puede efectuarse desde uno o más puntos de inyección en cualquier momento durante la polimerización.

20 En el caso de que la polimerización de la poliolefina se llevase a cabo en presencia de una mezcla de CTA que comprenda uno o más CTA polares como se definió antes y uno o más CTA no polares como se definió antes, la relación de alimentación por % en peso de CTA polar a CTA no polar es preferiblemente de 1 a 99% en peso de CTA polar y de 1 a 99% en peso de CTA no polar, en base a la cantidad combinada de la alimentación de CTA polar y CTA no polar al interior del reactor.

La adición de monómero, de uno o más comonómeros y de uno o más CTA opcionales puede incluir e incluye típicamente una o más alimentaciones de nueva aportación y recicladas.

25 El reactor se enfría de forma continua, por ejemplo, mediante agua o corriente. La temperatura más elevada se denomina temperatura pico y la temperatura de partida de la reacción se denomina temperatura de inicio.

30 Las temperaturas adecuadas están en el intervalo hasta 400°C, preferiblemente de 80 a 350°C y la presión de 700 bares, preferiblemente de 1.000 a 4.000 bares, más preferiblemente de 1.000 a 3.500 bares. La presión puede medirse al menos después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura puede medirse en varios puntos durante todas las etapas. La alta temperatura y alta presión por lo general aumentan la producción. El uso de los diversos perfiles de temperatura seleccionados por el experto en la técnica permitirá el control de la estructura de la cadena polimérica, es decir, las ramificaciones de cadena larga y/o las ramificaciones de cadena corta, densidad, factor de ramificaciones, distribución de comonómeros, MFR, viscosidad, distribución de pesos moleculares, etc.

35 El reactor finaliza convencionalmente con una válvula denominada válvula de control de producción. La válvula regula la presión del reactor y despresuriza la mezcla de reacción desde la presión de reacción hasta la presión de separación.

Etapas de recuperación c) del procedimiento:

Separación:

40 La presión se reduce típicamente de aproximadamente 100 a 450 bares y la mezcla de reacción se alimenta a un recipiente separador donde la mayoría de los productos, frecuentemente gaseosos, sin reaccionar, se retiran de la corriente polimérica. Los productos sin reaccionar comprenden, por ejemplo, monómero o el o los comonómeros opcionales, y se recuperan la mayoría de los componentes sin reaccionar. La corriente polimérica se separa luego opcionalmente a baja presión, típicamente inferior a 1 bar, en un segundo recipiente separador donde se recuperan más productos sin reaccionar. Normalmente, los compuestos de bajo peso molecular, es decir, cera, se retiran del gas. El gas se enfría y se limpia usualmente antes del reciclado.

Recuperación del polímero separado:

50 Después de la separación, el polímero obtenido está típicamente en forma de fundido polimérico que se mezcla y peletiza normalmente en una sección de peletización, tal como una extrusora de peletización, dispuesta en conexión con el sistema de reactor HP. Opcionalmente, el o los aditivos, tal como uno o más antioxidantes, se pueden añadir en este mezclador de una manera conocida para dar como resultado la Composición polimérica.

Se pueden encontrar otros detalles de la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización radical a alta presión, entre otros, en la *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6 (1986), pp. 383-410 y en la *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure", de R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mahling pp. 7181-7184.

Con respecto a las propiedades del polímero, por ejemplo, MFR del Polímero polimerizado, las propiedades se pueden ajustar utilizando, por ejemplo, agente de transferencia de cadena durante la polimerización, o ajustando la temperatura o presión de reacción (que también en cierta medida tiene una influencia sobre el nivel de insaturación).

5 Cuando se prepara un copolímero LDPE insaturado de etileno, luego, como es bien conocido, puede ajustarse el contenido de dobles enlaces C-C polimerizando el etileno, por ejemplo, en presencia de uno o más comonómeros polinsaturados, agentes de transferencia de cadena, condiciones de procesamiento, o cualquier combinación de los mismos, por ejemplo, utilizando la relación de alimentación deseada entre monómero, etileno, y comonómero polinsaturado y/o agente de transferencia de cadena, dependiendo de la naturaleza y cantidad de dobles enlaces C-C deseada para el copolímero LDPE insaturado. Entre otros, el documento WO 9308222 describe una
10 polimerización radical a alta presión de etileno con monómeros polinsaturados, tal como α,ω -alkadienos, para aumentar la insaturación de un copolímero de etileno. Por tanto, el o los dobles enlaces sin reaccionar proporcionan, entre otros, grupos vinilo colgantes a la cadena polimérica formada en el sitio, donde se incorporó el comonómero polinsaturado mediante polimerización. Como resultado, la insaturación puede distribuirse uniformemente a lo largo de la cadena polimérica por medio de copolimerización aleatoria. También, por ejemplo, el
15 documento WO 9635732 describe una polimerización radical a alta presión de etileno y cierto tipo de α,ω -divinilosiloxanos polinsaturados. Asimismo, como es conocido, por ejemplo, el propileno puede utilizarse como agente de transferencia de cadena para proporcionar dichos dobles enlaces.

Composición polimérica

20 Antes de la reticulación, la composición polimérica comprende al menos un agente reticulante, preferiblemente al menos un peróxido que contiene al menos un enlace -O-O-. Naturalmente, en caso de utilizar dos o más productos de peróxido diferentes en la composición polimérica, la cantidad preferida (en mmoles) de -O-O-/kg de composición polimérica como se definió anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones, es la suma de la cantidad de -O-O-/kg de composición polimérica de cada producto de peróxido.

25 La Composición polimérica de la invención comprende típicamente al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 75% en peso, más preferiblemente de 80 a 100% en peso y más preferiblemente de 85 a 100% en peso de la poliolefina, basado en el peso total del o de los componentes poliméricos presentes en la Composición polimérica. La Composición polimérica preferida consiste en poliolefina como el único componente polimérico. La expresión significa que la Composición polimérica no contiene otros componentes poliméricos, sino que la poliolefina es el único componente polimérico. Sin
30 embargo, se entiende en la presente memoria que la Composición polimérica puede comprender otro u otros componentes distintos a los componentes poliméricos, tal como aditivos que pueden añadirse opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en la denominada mezcla madre.

35 La Composición polimérica comprende preferiblemente uno o más aditivos utilizados convencionalmente para aplicaciones de alambres y cables (W&C), tales como uno o más antioxidantes y opcionalmente uno o más retardantes de quemadura, preferiblemente al menos uno o más antioxidantes. Las cantidades utilizadas de aditivos son convencionales y bien conocidas para el experto en la técnica, por ejemplo, como ya se describió anteriormente bajo el subtítulo "Descripción de la invención".

La composición polimérica consiste preferiblemente en la poliolefina, que es un homo o copolímero LDPE insaturado, como el único componente polimérico.

40 Usos finales y aplicaciones finales de la invención

Como se mencionó antes, la nueva Composición polimérica es altamente útil en una amplia variedad de aplicaciones de alambres y cables (W&C), más preferiblemente en una o más capas de un cable eléctrico.

45 Un cable eléctrico se define como un cable que transfiere energía que funciona a cualquier voltaje, que funciona típicamente a voltajes superiores a 1 kV. El voltaje aplicado al cable eléctrico puede ser alternante (AC), continuo (DC), o transitorio (impulso). La composición polimérica de la invención es muy adecuada para cables eléctricos, especialmente para cables eléctricos que funcionan a voltajes por encima de 6 kV a 36 kV (cables de voltaje medio (MV)) y a voltajes por encima de 36 kV, conocidos como cables de alto voltaje (HV) y cables de extra alto voltaje (EHV), cuyos cables de EHV funcionan, como es bien conocido, a muy altos voltajes. Estas expresiones tienen un significado bien conocido e indican el nivel de funcionamiento de dichos cables. Para los cables eléctricos DC HV y
50 EHV el voltaje de funcionamiento se define en la presente memoria como el voltaje eléctrico entre el suelo y el conductor del cable de alto voltaje. El cable eléctrico DCHV y el cable eléctrico DCEHV pueden funcionar, por ejemplo, a voltajes de 40 kV o superiores, incluso a voltajes de 50 kV o superiores. Los cables eléctricos DCEHV funcionan en intervalos de voltaje muy altos, por ejemplo, tan altos como de 800 kV, aunque sin limitarlos al mismo.

55 La Composición polimérica con propiedades de conductividad DC ventajosas es también muy adecuada para cables eléctricos de corriente continua (DC) funcionando a cualquier voltaje, preferiblemente, a un voltaje superior a 36 kV, tal como cables eléctricos DC HV o EHV, como se definió antes.

Además de una conductividad eléctrica reducida, la Composición polimérica también tiene preferiblemente buenas propiedades de carga espacial que son ventajosas para cables eléctricos, en particular para cables eléctricos DC.

5 La invención proporciona además el uso de la poliolefina de la invención, que se obtiene mediante el procedimiento a alta presión (HP) de la invención, para producir una capa aislante de un cable eléctrico, preferiblemente de un cable eléctrico DC.

10 Se proporciona un cable eléctrico reticulable, preferiblemente un cable eléctrico DC reticulable, que comprende un conductor rodeado por una o más capas, al menos una capa aislante, más preferiblemente al menos una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, en donde la capa
15 aislante comprende una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina reticulable y un agente reticulante, preferiblemente peróxido, que está preferiblemente en una cantidad de al menos 35 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica, preferiblemente de al menos 36 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica, 37 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica o más, preferiblemente de 37 a 90 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 37 a 75 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica. La capa aislante del cable eléctrico, preferiblemente del cable eléctrico DC, comprende preferiblemente dicho copolímero LDPE insaturado reticulable como se definió antes.

El término "conductor" significa en la presente memoria anteriormente y a continuación, que el conductor comprende uno o más alambres. Además, el cable puede comprender uno o más de estos conductores. Preferiblemente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más alambres metálicos.

20 La invención también proporciona un procedimiento para producir un cable eléctrico, preferiblemente un cable eléctrico reticulable, más preferiblemente un cable eléctrico DC reticulable, más preferiblemente un cable eléctrico DC HV o EHV reticulable, como se define anteriormente o en las reivindicaciones que comprenden un conductor rodeado por una o más capas, al menos una capa aislante, más preferiblemente al menos una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, en donde el procedimiento comprende
25 las etapas de aplicar una o más capas sobre un conductor en donde al menos la capa aislante, comprende una composición polimérica reticulable de la invención que comprende una poliolefina y un agente reticulante, preferiblemente peróxido, preferiblemente en una cantidad de al menos 35 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica, preferiblemente de al menos 36 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica, 37 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica o más, preferiblemente de 37 a 90 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 37 a 75 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica .

30 En la realización preferida del procedimiento de producción del cable eléctrico de la invención, un cable eléctrico reticulable se produce

(a) proporcionado y mezclando, preferiblemente mezclando en fundido en una extrusora, dicha composición polimérica reticulable de la invención como se define anteriormente y a continuación en las reivindicaciones,

35 (b) aplicando una mezcla en masa fundida de la composición polimérica obtenida en la etapa (a), preferiblemente por (co)extrusión, sobre un conductor para formar una o más capas, preferiblemente al menos una capa aislante, y

(c) reticulando opcionalmente al menos la composición polimérica en dicha capa aislante.

Se produce más preferiblemente un cable eléctrico DC reticulable, preferiblemente un cable eléctrico DC HV o EHV reticulable, que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna, una capa aislante, y una capa semiconductor externa, en ese orden, en donde el procedimiento comprende las etapas de

40 (a)

- proporcionar y mezclar, preferiblemente mezclar en masa fundida en una extrusora, una primera composición semiconductor reticulable que comprende un polímero, un negro de carbono y opcionalmente otro u otros componentes para la capa semiconductor interna,

45 - proporcionar y mezclar, preferiblemente mezclar en masa fundida en una extrusora, una composición polimérica reticulable de la invención para la capa aislante,

- proporcionar y mezclar, preferiblemente mezclar en masa fundida en una extrusora, una segunda composición semiconductor que es preferiblemente reticulable y comprende un polímero, un negro de carbono y opcionalmente otro u otros componentes para la capa semiconductor externa,

(b) aplicar sobre un conductor, preferiblemente por coextrusión,

50 - una mezcla en masa fundida de la primera composición semiconductor obtenida en la etapa (a) para formar la capa semiconductor interna,

- una mezcla en masa fundida de la composición polimérica de la invención obtenida en la etapa (a) para formar la capa aislante, y

- una mezcla en masa fundida de la segunda composición semiconductoras obtenida en la etapa (a) para formar la capa semiconductoras externa, y

5 (c) reticular opcionalmente en condiciones de reticulación al menos la composición polimérica de la capa aislante, preferiblemente la composición polimérica de la capa aislante, y al menos, preferiblemente ambas, de la composición semiconductoras de la capa semiconductoras interna y la composición semiconductoras de la capa semiconductoras externa.

10 El polímero de la primera y la segunda composiciones semiconductoras se selecciona preferiblemente de manera independiente de una poliolefina, por ejemplo, como se describe en relación a la composición polimérica de la invención. El negro de carbono puede ser cualquier negro de carbono convencional utilizado en las capas semiconductoras de un cable eléctrico, preferiblemente en la capa semiconductoras de un cable eléctrico DC. Ejemplos de negros de carbono son negro de carbono conductor, tal como el bien conocido negro de carbono de horno y negro de acetileno. Además, la primera y la segunda composiciones semiconductoras pueden ser diferentes o idénticas, preferiblemente idénticas.

15 Mezclar en masa fundida significa mezclar por encima del punto de fusión de al menos el o los componentes poliméricos principales de la mezcla obtenida y se lleva a cabo típicamente a una temperatura de al menos 10-15°C por encima del punto de fusión o de reblandeciendo del o de los componentes poliméricos.

20 El término "(co)extrusión" significa en la presente memoria que en el caso de dos o más capas, dichas capas pueden extrudirse en etapas separadas, o al menos dos o todas de dichas capas pueden coextrudirse en una misma etapa de extrusión, como es bien conocido en la técnica. El término "(co)extrusión" también significa en la presente memoria, que toda o parte de la o las capas se forman de forma simultánea utilizando uno o más cabezales de extrusión. Por ejemplo, se puede utilizar la triple extrusión para formar tres capas de cable.

25 Como es bien conocido, la composición polimérica de la invención y la primera y la segunda composiciones semiconductoras opcionales preferidas, pueden producirse antes o durante el procedimiento de producción del cable. Además, la composición polimérica de la invención y la primera y la segunda composiciones semiconductoras opcionales preferidas, pueden cada una comprender por separado una parte o la totalidad del o de los componentes de las mismas, antes de introducirlos en la etapa de mezclado en masa fundida del procedimiento de producción del cable.

30 Preferiblemente, dicha parte o la totalidad de la Composición polimérica, preferiblemente al menos la Poliolefina, está en forma de polvo, gránulos o pelets, cuando se proporcionan al procedimiento de producción del cable. Los pelets pueden ser de cualquier tamaño o forma y se pueden producir mediante cualquier dispositivo peletizador convencional, tal como una extrusora peletizadora.

Según una realización, la Composición polimérica comprende dicho otro u otros componentes opcionales. En esta realización parte o la totalidad de dicho otro u otros componentes opcionales, por ejemplo, pueden añadirse

35 1) mezclando en masa fundida a la Poliolefina, que puede estar en la forma como se obtiene del procedimiento de polimerización, y a continuación se peletiza la mezcla fundida obtenida, y/o

2) mezclando a los pelets de la Poliolefina, cuyas pelets ya pueden contener parte de dicho otro u otros componentes. En esta opción 2) parte o la totalidad de otro u otros componentes se pueden mezclar en masa fundida junto con los pelets y luego se peletiza la mezcla en masa fundida obtenida; y/o parte o la totalidad de otro u otros componentes pueden impregnarse en los pelets sólidos.

40 En la segunda realización alternativa, la Composición polimérica puede prepararse en relación con la línea de producción de cable, por ejemplo, proporcionando la Poliolefina, preferiblemente en forma de pelets que pueden comprender opcionalmente parte de otros u otros componentes, y se combinan con todo o el resto de otro u otros componentes en la etapa de mezclado a) para proporcionar una mezcla en masa fundida para la etapa b) del procedimiento de la invención. En el caso de que los pelets de la Poliolefina contengan parte de otro u otros componentes, los pelets pueden prepararse como se describe en la primera realización descrita anteriormente.

El otro u otros componentes se seleccionan preferiblemente de al menos uno o más aditivos, preferiblemente de al menos uno o más agentes generadores de radicales libres, más preferiblemente de uno o más peróxidos, opcionalmente, y preferiblemente, de uno o más antioxidantes y opcionalmente de uno o más retardantes de quemadura como se mencionó anteriormente.

50 La etapa de mezclado a) de la Composición polimérica proporcionada y la primera y la segunda composiciones semiconductoras preferidas, se lleva a cabo preferiblemente en la extrusora de cable. La etapa a) puede comprender opcionalmente una etapa de mezclado separada, por ejemplo, en un mezclador, que precede a la extrusora de cable. El mezclado en el mezclador separado precedente se puede llevar a cabo mezclando con o sin calentamiento externo (calentamiento con una fuente externa) del o de los componentes. Cualquier otro u otros componentes de la Composición polimérica o la primera y la segunda composiciones semiconductoras preferidas, si están presentes y se añaden durante el procedimiento de producción del cable, pueden añadirse en cualquiera de

las etapas y puntos de la extrusora de cable, o al mezclador separado opcional que precede a la extrusora de cable. La adición de aditivos puede hacerse de forma simultánea o separada como tal, preferiblemente en forma líquida, o en una mezcla madre bien conocida, en cualquier etapa durante la etapa de mezclado (a).

5 Se prefiere que la mezcla en masa fundida de la composición polimérica obtenida en la etapa de mezclado en masa fundida (a) consista en la poliolefina de la invención como el único componente polimérico. Se pueden añadir uno o más aditivos preferidos opcionales a la Composición polimérica como tales o como una mezcla con un polímero portador, es decir, en una forma denominada mezcla madre.

10 Lo más preferiblemente, la mezcla de la composición polimérica de la invención y la mezcla de cada una de la primera y la segunda composiciones semiconductoras obtenidas en la etapa (a) es una mezcla en masa fundida producida al menos en una extrusora.

En la realización preferida, se proporciona la composición polimérica de la invención al procedimiento de producción del cable en forma de pelets prefabricados.

15 En una realización preferida del procedimiento de producción del cable, se produce un cable eléctrico reticulado, preferiblemente un cable eléctrico DC reticulado, más preferiblemente un cable eléctrico DC HV o EHV reticulado, en donde la capa aislante comprende la composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina reticulado, que es un homo o copolímero LDPE insaturado, y un agente reticulante, preferiblemente peróxido, en una cantidad como la dada antes o a continuación, y luego la poliolefina reticulado en la capa aislante del cable obtenido se reticula en la etapa c) en condiciones de reticulación. Más preferiblemente en esta realización, se produce un cable eléctrico reticulado, preferiblemente un cable eléctrico DC reticulado, más preferiblemente un cable eléctrico DC HV o EHV reticulado, que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductora interna que comprende, preferiblemente que consiste en, una primera composición semiconductora, una capa aislante que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición polimérica reticulado de la invención que comprende una poliolefina y un agente reticulante, preferiblemente peróxido, como se definió antes, y opcionalmente, y preferiblemente, una capa semiconductora externa que comprende, preferiblemente que consiste en, una segunda composición semiconductora, en donde la composición polimérica de la capa aislante se reticula en condiciones de reticulación en la etapa (c) en presencia de un agente reticulante, preferiblemente peróxido, en las cantidades como se definió antes o en las reivindicaciones, y en donde la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna, y opcionalmente, y preferiblemente, la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora externa se reticulan en condiciones de reticulación en la etapa (c) en presencia de uno o más agentes reticulantes, preferiblemente en presencia de uno o más agentes generadores de radicales libres, que son preferiblemente uno o más peróxidos.

20

25

30

35 El o los agentes reticulantes ya pueden estar presentes en la primera y la segunda composiciones semiconductoras opcionales antes de introducirlas en la etapa de reticulación (c) o se introducen durante la etapa de reticulación (c). El peróxido es el agente reticulante preferido para dichas primera y segunda composiciones semiconductoras opcionales y se incluye preferiblemente en los pelets de composición semiconductora antes de utilizar la composición en el procedimiento de producción del cable como se describió anteriormente.

La reticulación puede llevarse a cabo a una temperatura aumentada que se elige, como es bien conocido, dependiendo del tipo de agente reticulante. Por ejemplo, temperaturas superiores a 150°C son típicas, aunque sin limitarlas a las anteriores.

40 La invención proporciona además un cable eléctrico reticulado, preferiblemente un cable eléctrico DC reticulado, que comprende un conductor rodeado por una o más capas, al menos una capa aislante, más preferiblemente por al menos una capa semiconductora interna, una capa aislante y una capa semiconductora externa, en ese orden, en donde al menos la capa aislante comprende la composición polimérica reticulada o cualquiera de los subgrupos o realizaciones preferidas de la misma como se definió antes o en las reivindicaciones. Más preferiblemente, también la composición semiconductora interna y la opcional y preferida composición semiconductora externa son reticuladas.

45

Naturalmente, la composición polimérica de la invención utilizada en al menos una capa de cable, preferiblemente en una capa aislante, del cable de la invención tiene, cuando está reticulada, las propiedades eléctricas ventajosas como se definió antes o en las reivindicaciones.

50 El uso de la Composición polimérica, o cualquiera de los subgrupos o realizaciones preferidas de la misma, como se definió antes o en las reivindicaciones en al menos una de sus capas, en al menos una capa aislante, de un cable eléctrico reticulado, preferiblemente de un cable eléctrico (DC) reticulado, preferiblemente de un cable eléctrico de DC HV o EHV reticulado, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa, preferiblemente al menos una capa semiconductora interna, capa aislante y una capa semiconductora externa, en ese orden, y opcionalmente rodeado por una o más otras capas, tales como pantallas, capas encamisadoras u otras capas protectoras, como es bien conocido en la técnica.

55

El espesor de la capa aislante del cable eléctrico, preferiblemente del cable DC, más preferiblemente del cable eléctrico DC HV o EHV, es típicamente de 2 mm o más, preferiblemente de al menos 3 mm, preferiblemente de al menos 3 a 100 mm, cuando se mide a partir de una sección transversal de la capa aislante del cable.

- 5 La invención proporciona además un uso de la composición polimérica de la invención en una capa aislante de un cable eléctrico (DC) reticulado, preferiblemente de un cable eléctrico de DC HV o EHV reticulado, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa, preferiblemente al menos una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, para reducir la conductividad DC de dicho cable.

Métodos de determinación

- 10 A menos que se indique otra cosa en la descripción o parte experimental, se utilizaron los siguientes métodos para la determinación de propiedades.

Caudal en masa fundida

- 15 El caudal en masa fundida (MFR) se determinó según ISO 1133 y viene indicado en g/10 min. El MFR es un indicativo de la capacidad de fluencia, y de ahí la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor sea el caudal en masa fundida, menor será la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C para polietileno y se puede determinar a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

Densidad

La densidad se midió según ISO 1183-2. Se ejecutó la preparación de las muestras según ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

Peso molecular

- 20 El M_z, M_w, M_n, y MWD se midieron mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) para polímeros de bajo peso molecular, como es conocido en la técnica.

Contenido de comonomero

a) Cuantificación del contenido de alfa-olefina en polietilenos lineales de baja densidad y polietilenos de baja densidad mediante espectroscopia NMR:

- 25 El contenido de comonomero se determinó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C cuantitativa (NMR) después de tareas básicas (J. Randall *JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C 29 (2y3), pp. 201-317 (1989)). Se ajustaron los parámetros experimentales para asegurar la medición del espectro cuantitativo para esta tarea específica.

- 30 Específicamente, se empleó espectroscopia NMR en disolución utilizando un espectrómetro Bruker Avance III 400. Se prepararon muestras homogéneas disolviendo aproximadamente 0,200 g de polímero en 2,5 ml de tetracloroetano deuterado en tubos de ensayo de 10 mm utilizando un horno de tubo giratorio con bloqueo de calor a 140°C. Se obtuvieron espectros de NMR ¹³C de un único pulso con NOE (programador) utilizando los siguientes parámetros de adquisición: un ángulo de rotación de 90 grados, 4 escaneos de estado estacionario, número de ejecuciones de la secuencia del pulso de 4.096 y tiempo de adquisición de 1,6 s, una amplitud de espectro de 20kHz, una temperatura de 125°C, un esquema desacoplante de protón WALTZ de dos niveles y un retraso entre pulsos de 3,0 s. Se procesó la señal inducida por decaimiento libre FID resultante, utilizando los siguientes parámetros de procesamiento: llenado de ceros a 32k puntos de datos y recolección de puntos utilizando una función de ventana gaussiana; corrección automática de fase cero y de primer orden y corrección automática de línea basal, utilizando un polinomio de quinto orden restringido para la región de interés.

- 40 Las cantidades se calcularon utilizando simple relaciones correlacionadas de las integrales de señal de sitios representativos basados sobre métodos bien conocidos en la técnica.

b) Contenido de comonomero de los comonomeros polares en polietileno de baja densidad

(1) Polímeros que contienen > 6% en peso de unidades de comonomero polar

- 45 Se determinó el contenido de comonomero (% en peso) de manera conocida en base a espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrado con espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa. A continuación, se ejemplifica la determinación del contenido de comonomero polar de etileno acrilato de etilo, etileno acrilato de butilo y etileno acrilato de metilo. Se prepararon muestras de películas de los polímeros para la medición de FTIR: se utilizó una película con un espesor de 0,5-0,7 mm para etileno acrilato de butilo y etileno acrilato de etilo y una película con un espesor de 0,10 mm para etileno acrilato de metilo en una cantidad de >6% en peso. Se prensaron las películas utilizando una prensa para películas Specac a 150°C, aproximadamente a 5 toneladas, durante 1-2 minutos, y luego, se enfrió con agua fría de una manera no controlada. Se midió el espesor preciso de las muestras de películas obtenidas.

Después del análisis con FTIR, se dibujaron las líneas basales en modo de absorbancia para los picos a analizar. Se normalizó el pico de absorbancia para el comonomero con el pico de absorbancia del polietileno (por ejemplo, la altura del pico del acrilato de butilo o acrilato de etilo a 3.450 cm^{-1} se dividió por la altura del pico de polietileno a 2.020 cm^{-1}). El procedimiento de calibración por espectroscopia NMR se realizó de manera convencional, bien documentada en la bibliografía y que se explica a continuación.

Para la determinación del contenido de acrilato de metilo se preparó una muestra de película de $0,10\text{ mm}$ de espesor. Después del análisis, se sustrajo la máxima absorbancia para el pico del acrilato de metilo a 3.455 cm^{-1} al valor de absorbancia de la línea basal a 2.475 cm^{-1} ($A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2.475}$). A continuación, se sustrajo el pico de máxima absorbancia pico de polietileno a 2.660 cm^{-1} al valor de absorbancia de la línea basal a 2.475 cm^{-1} ($A_{2.660} - A_{2.475}$). Luego, se calculó la relación entre ($A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2.475}$) y ($A_{2.660} - A_{2.475}$) de manera convencional la cual está bien documentada en la bibliografía.

El % en peso puede convertirse en % en moles mediante cálculo. Está bien documentado en la bibliografía.

Quantificación del contenido de copolímero en los polímeros mediante espectroscopia NMR

El contenido de comonomero se determinó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa después de tareas básicas (por ejemplo, "*NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*", de A. J. Brandolini y D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Nueva York).

Se ajustaron los parámetros experimentales para asegurar la medición del espectro cuantitativo para esta tarea específica (por ejemplo, "*200 and More NMR Experiments: A Practical Course*", de S. Berger y S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Se calcularon las cantidades utilizando relaciones corregidas simples de las integrales de señales de sitios representativos, de una manera conocida en la técnica.

(2) Polímeros que contienen 6% en peso o menos de unidades de comonomero polar

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de manera conocida en base a la determinación por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa (NMR). A continuación, se ejemplifica la determinación del contenido de comonomero polar de etileno acrilato de butilo y etileno acrilato de metilo. Se prepararon muestras para la medición con FT-IR de películas con un espesor de $0,05$ a $0,12\text{ mm}$ como se describió anteriormente en el método 1). Se midió el espesor preciso de las muestras de películas obtenidas.

Después del análisis con FT-IR, se trazaron líneas basales en modo de absorbancia para los picos a analizar. Se sustrajo la máxima absorbancia para el pico del comonomero (por ejemplo, para acrilato de metilo a 1.164 cm^{-1} y acrilato de butilo a 1.165 cm^{-1}) del valor de absorbancia para la línea basal a 1.850 cm^{-1} ($A_{\text{comonomero polar}} - A_{1.850}$). A continuación, se sustrajo el pico de máxima absorbancia del pico de polietileno 2.660 cm^{-1} del valor de absorbancia para la línea basal a 1.850 cm^{-1} ($A_{2.660} - A_{1.850}$). Luego, se calculó la relación entre ($A_{\text{comonomero}} - A_{1.850}$) y ($A_{2.660} - A_{1.850}$). El procedimiento de calibración con espectroscopia NMR se realizó de manera convencional la cual está bien documentada en la bibliografía, como se describió anteriormente en el método 1).

El % en peso puede convertirse en % en moles mediante cálculo. Esto está bien documentado en la bibliografía.

Contenido de gel

El contenido de gel se midió según ASTM D 2765-01, método B, utilizando extracción con decalina.

Sin embargo, hubo tres desviaciones menores de esta norma:

1) Se realizó una extracción de adición durante 1 hora con nueva decalina, con el fin de garantizar la extracción de todos los materiales solubles.

2) Se añadió únicamente $0,05\%$ de antioxidante (Irganox 1076, octadecil 3,5-di-(tert)-butil-4- hidroxihidrocinnamato, número CAS: 2082-79-3) a la decalina, en lugar de 1% como se especifica en la norma.

3) Las tiras recortadas de los cables eran de $0,2\text{ mm}$ de espesor y no de $0,4\text{ mm}$ como se especifica en la norma. La muestra se obtuvo de la capa aislante, hecha de la Composición polimérica, tan cerca como fuera posible de la capa semiconductor interna de un cable de 20 kV . Este núcleo de cable de tres capas se produjo utilizando una construcción 1+2 en una línea CCV a escala piloto. El conductor estaba hecho de aluminio y tenía un área de 50 mm^2 . La capa semiconductor interna tenía $0,9\text{ mm}$ de espesor, la capa aislante $5,5\text{ mm}$ de espesor y la capa semiconductor externa $0,8\text{ mm}$ de espesor. La velocidad de línea utilizada para fabricar los núcleos de cable fue de 2 m/min . Esta línea CCV tenía dos zonas de calentamiento para curar en seco, cada 3 m , y las temperaturas utilizadas en estas dos zonas fueron de 450 y 400°C , respectivamente. La sección de enfriamiento fue de $12,8\text{ m}$ de longitud y el cable se enfrió con agua mantenida a una temperatura de aproximadamente $25-30^\circ\text{C}$.

Métodos de determinación de la conductividad DC

Métodos de conductividad DC 1: Conductividad eléctrica medida a 70°C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm de una muestra de placa de 1 mm desgasificada o no desgasificada que consiste en una composición polimérica reticulada.

5 Preparación de muestras de placa:

Las placas se moldearon por compresión a partir de pelets de la composición polimérica de ensayo. Las placas finales tenían un espesor de 1 mm y un diámetro de 330 mm.

10 Las placas se moldearon por compresión a 130°C durante 12 min mientras se aumentaba gradualmente la presión de 2 a 20 MPa. A continuación, se aumentó la temperatura hasta alcanzar los 180°C después de 5 min. La temperatura se mantuvo luego constante a 180°C durante 15 min, tiempo en el cual la placa se volvió totalmente reticulada por medio del peróxido presente en la composición polimérica de ensayo. Finalmente, se disminuyó la temperatura utilizando una velocidad de enfriamiento de 15°C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente al liberar la presión. Se envolvieron las placas en papel metálico inmediatamente después de retirar la presión, con el fin de prevenir la pérdida de sustancias volátiles (utilizado para la determinación de muestras no desgasificadas).

15 Si la placa ha de ser desgasificada, se coloca en un horno de vacío a una presión inferior a 10 Pa y se desgasifica durante 24 h a 70°C. A continuación, se envolvió la placa de nuevo en papel metálico, con el fin de prevenir un posterior intercambio de sustancias volátiles entre la placa y el entorno.

Procedimiento de medición:

20 Se conectó una fuente de alto voltaje al electrodo superior, para aplicar voltaje sobre la muestra de ensayo. Se midió la corriente resultante en la muestra con un electrómetro. La celda de medición fue un sistema de tres electrodos con electrodos de latón. Los electrodos de latón estaban provistos de tubos calefactores conectados a un circulador calefactor, para facilitar las mediciones a temperaturas elevadas y proporcionar una temperatura uniforme de la muestra de ensayo. El diámetro del electrodo de medición fue de 100 mm. Se colocaron faldones de caucho de silicona entre los bordes del electrodo de latón y la muestra de ensayo, para evitar descargas de tensión en los

25 bordes alrededor de los electrodos.

El voltaje aplicado fue de 30 kV DC lo que significa un campo eléctrico medio de 30 kV/mm. La temperatura fue de 70°C. Se registró la corriente que pasaba por la placa durante todos los experimentos que duraron 24 horas. Se utilizó la corriente pasadas 24 horas para calcular la conductividad del aislamiento.

30 Este método y un dibujo esquemático del equipo de medición para realizar las mediciones de conductividad se han descrito extensamente en una publicación presentada en The Nordic Insulation Symposium 2009 (Nord-IS 09), Gothenburg, Suecia, del 15 a 17 de junio de 2009, pp. 55-58: Olsson *et al.*, "*Experimental determination of DC conductivity for XLPE insulation*".

Método de conductividad DC 2: Conductividad eléctrica a 20°C y un campo eléctrico medio de 40 kV/mm de una muestra de placa que consiste en una composición polimérica reticulada

35 Preparación de muestras de placas:

Se moldearon por compresión pelets de la composición polimérica de ensayo utilizando las siguientes condiciones: en primer lugar, se fundieron los pelets a 120 °C durante 1 min a 20 bares. A continuación, se aumentó la temperatura a 180°C al mismo tiempo que se aumentó la presión a 200 bares. Las placas se volvieron luego totalmente reticuladas por medio del peróxido presente en la composición polimérica. El tiempo total de reticulación fue de 12 min, incluyendo el tiempo de aumentar la temperatura de 120 a 180°C. Después de completarse la reticulación, las placas se enfriaron hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min aún bajo presión. Después de retirarlas de la prensa, las placas frías se desgasificaron en un horno a 70°C durante 72 h a 1 atmósfera. El espesor final de las placas fue de 0,5 mm.

40

Medición de la corriente de conducción:

45 La medición de la corriente de conducción se realizó mediante una celda de tres terminales, en nitrógeno a una presión de 3 bares y una temperatura de 20°C. Se sometieron a ensayo las muestras con electrodos revestidos de oro obtenidos por pulverización catódica. El electrodo de bajo voltaje tenía un diámetro de 25 mm (el área de medición era, por tanto, de 490 mm²). Se colocó un electrodo de guarda alrededor, pero separado del electrodo de bajo voltaje.

50 electrodo de guarda.

Se aplicó un voltaje DC (U) igual a la media tensión eléctrica objetivo (E) x el espesor medido del aislamiento (d) sobre el electrodo de alto voltaje. La media tensión eléctrica objetivo E fue en este caso de 40kV/mm. Se midió la corriente que pasa a través de la cinta entre el electrodo de alto voltaje y el de bajo voltaje con un electrómetro. Las

mediciones se terminaron cuando la corriente alcanzó un nivel de estado estacionario, normalmente después de 24-48 horas. La conductividad σ encontrada se calculó a partir de la corriente de estado estacionario (I) por la ecuación

$$\sigma = I \cdot d / (A \cdot U)$$

en donde A es el área de medición, en este caso de 490 mm².

- 5 Métodos de conductividad DC 3: Conductividad eléctrica medida a 70°C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm a partir de una muestra de placa de 1 mm desgasificada o no desgasificada, que consiste en una composición polimérica reticulada.

Se moldearon las placas por compresión a partir de pelets de la composición polimérica de ensayo. Las placas finales tenían un espesor de 1±10% mm y 195 x 195 mm². El espesor se midió en 5 sitios diferentes de las placas.

- 10 Se moldearon las placas por compresión a 130°C durante 600 s a 20 bares. A continuación, se aumentó la temperatura hasta alcanzar 180°C pasados 170 s y al mismo tiempo que se aumentó la presión a 200 bares. La temperatura se mantuvo luego constante a 180°C durante 1.000 s, tiempo en el cual la placa se volvió totalmente reticulada por medio del peróxido presente en la composición polimérica de ensayo. Finalmente, se disminuyó la temperatura utilizando una velocidad de enfriamiento de 15°C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente al liberar la presión. Se determinó el espesor de la placa inmediatamente después del moldeo por compresión y a
- 15 continuación, se colocó en la celda de ensayo descrita posteriormente para la medición de la conductividad.

- Se conectó una fuente de alto voltaje al electrodo superior, para aplicar voltaje sobre la muestra de ensayo. Se midió la corriente resultante que pasaba por las muestras con un electrómetro. La celda de medición era un sistema de tres electrodos con electrodos de latón. Se instaló la celda en un horno de calentamiento para facilitar las mediciones a temperatura elevada y proporcionar una temperatura uniforme de la muestra de ensayo. El diámetro del electrodo de medición fue de 100 mm. Se colocaron faldones de caucho de silicona entre los bordes del electrodo de latón y la muestra de ensayo, para evitar descargas de tensión en los bordes alrededor de los electrodos.
- 20

- Se reguló el voltaje DCHV según el espesor medido de la placa hasta alcanzar un campo eléctrico medio de 30 kV/mm. La temperatura fue de 70°C. Se registró la corriente que pasaba por las placas durante todos los experimentos que duraron 24 horas. Se utilizó la corriente pasadas 24 horas para calcular la conductividad del aislamiento.
- 25

Método de conductividad DC 4: se midió la conductividad eléctrica de una muestra de cable modelo de 1,5 mm de la composición polimérica reticulada de ensayo como una capa aislante y la composición semiconductor reticulada de ensayo como una capa semiconductor a 70°C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm.

- 30 Preparación de cable modelo:

- Se produjeron núcleos de cables de tres capas utilizando una construcción 1+2 en una línea CCV a escala piloto. El conductor estaba hecho de cobre y tenía un área de 1,5 mm². Las capas semiconductoras interna y externa consistían en la misma composición semiconductor de ensayo que comprendía un agente reticulante, la cual en la parte experimental indicada a continuación era peróxido. La capa semiconductor interna tenía 0,7 mm de espesor, la capa aislante 1,5 mm de espesor y la capa semiconductor externa 0,15 mm de espesor. Los núcleos de cable se produjeron en dos etapas. En la etapa 1, los núcleos de cable se extrudieron utilizando una velocidad de línea de 8 m/min sin pasar a través de un tubo de vulcanización. En la etapa 2, los núcleos de cables pasaron únicamente a través de un tubo de vulcanización a una velocidad de línea de 5 m/min. El tubo tenía dos zonas de calentamiento para curar en seco, (reticulación bajo nitrógeno), cada 3 m, y las temperaturas utilizadas en estas dos zonas fueron de 400 y 380°C, respectivamente. Esto dio como resultado, cables totalmente reticulados debido al peróxido de los materiales aislantes y semiconductores. La sección de enfriamiento fue de 12,8 m de longitud y el cable se enfrió con agua mantenida a una temperatura de aproximadamente 25-30°C.
- 35
- 40

- Los cables no se desgasificaron antes de las mediciones de corriente de conducción. Para evitar que ocurriera una desgasificación indeseada, los cables se cubrieron con papel aluminio hasta que se realizó la medición. A continuación, se cortaron los cables en muestras de 3 metros de largo con una longitud activa de 100 cm (zona de medición) en el centro, donde está presente la capa semiconductor externa. Se retiró la capa semiconductor externa en los extremos de 100 cm de la muestra mediante un utensilio de pelado. En la Figura 1, se ilustra la vista esquemática de los cables modelo de tres capas con un espesor de aislamiento de 1,5 mm utilizados en el método 5.
- 45

- 50 Mediciones de corriente de conducción:

- Las mediciones de corriente de conducción se realizaron mediante una celda de tres terminales, en donde el conductor actúa como el electrodo de alto voltaje. El electrodo de bajo voltaje era un papel de aluminio que cubría la capa semiconductor externa en la parte activa. Se introdujeron electrodos de guarda mediante un papel de aluminio que cubría el aislamiento a ambos lados de la zona de mediciones. Los espacios entre el electrodo de bajo voltaje y los electrodos de guarda fueron de 5 cm.
- 55

El voltaje aplicado fue de 45 kV DC (campo eléctrico medio de 30 kV/mm) y la temperatura fue de 70°C.

Las mediciones se terminaron después de 24 h y la conductividad se midió como la media entre 23-24 h. La corriente de estado estacionario (la corriente de fuga) se utilizó en los cálculos.

La conductividad σ (S/m) se calculó utilizando la fórmula

$$\sigma = \frac{\ln\left(\frac{D}{d}\right)}{2\pi LR}$$

y $R = U/I =$ Voltaje aplicado (V) / corriente de fuga (A).

Tabla. Resultados utilizados para el cálculo de la conductividad de muestras de cable.

	Parámetro	Valor
L	Longitud del cable (m)	1
d	Diámetro interno del aislamiento (mm)	2,8
D	Diámetro externo del aislamiento (mm)	5,8
U	Voltaje aplicado (kV)	45

10 Método para la determinación de la cantidad de dobles enlaces en la Composición polimérica o en el polímero

A) Cuantificación de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono mediante espectroscopia IR

Se utilizó espectroscopia de infrarrojos cuantitativa (IR) para cuantificar la cantidad dobles enlaces carbono-carbono (C=C). La calibración se logró mediante la determinación previa del coeficiente de extinción en moles de los grupos funcionales C=C en compuestos modelo de bajo peso molecular representativos de estructura conocida.

15 La cantidad de cada uno de estos grupos (N) se determinó como números de dobles enlaces carbono-carbono por cien átomos de carbono totales (C=C/1000C), mediante la ecuación:

$$N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

en donde A es la máxima absorbancia definida como la altura del pico, E el coeficiente de extinción en moles del grupo en cuestión ($l \cdot mol^{-1} \cdot mm^{-1}$), L el espesor de la película (mm) y D la densidad del material ($g \cdot cm^{-3}$).

20 La cantidad total de enlaces C=C por cien átomos de carbono totales se puede calcular por medio de la suma de N de los componentes individuales que contienen C=C.

Se obtuvieron espectros por espectroscopia de infrarrojos en estado sólido de las muestras de polietileno, utilizando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) en películas modeladas por compresión delgadas (0,5-1,0 mm) con una resolución de 4 cm^{-1} y se analizaron en el modo de absorción.

25 1) Composiciones poliméricas que comprenden homopolímeros y copolímeros de polietileno, excepto copolímeros de polietileno con > 0,4% en peso de comonómero polar

Para polietilenos se cuantificaron tres tipos de grupos funcionales que contienen C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno calibrado con respecto a un compuesto modelo diferente, dando como resultado coeficientes de extinción individuales:

30 • vinilo (R-CH=CH₂) a través de 910 cm^{-1} basado en 1-deceno [dec-1-eno] dando como resultado $E = 13,13 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$,

• vinilideno (RR'C=CH₂) a través de 888 cm^{-1} basado en 2-metil-1-heptene [2-metihept-1-eno] dando como resultado $E = 18,24 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$,

35 • *trans*-vinileno (R-CH=CH-R') a través de 965 cm^{-1} basado en *trans*-4-deceno [(E)-dec-4-eno] dando como resultado $E = 15,14 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$.

Para homopolímeros o copolímeros de polietileno con < 0,4% en peso de comonómero polar se aplicó una corrección de línea basal entre aproximadamente 980 y 840 cm^{-1} .

2) Composiciones poliméricas que comprenden copolímeros de polietileno con > 0,4% en peso de comonomero polar

5 Para copolímeros de polietileno con > 0,4% en peso de comonomero se cuantificaron dos tipos de grupos funcionales que contenían C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno calibrado con respecto a un compuesto modelo diferente dando como resultado coeficientes de extinción individuales:

• vinilo (R-CH=CH₂) a través de 910 cm⁻¹ basado en 1-deceno [dec-1-eno] dando como resultado E = 13,13 l·mol⁻¹·mm⁻¹,

• vinilideno (RR'C=CH₂) a través de 888 cm⁻¹ basado en 2-metil-1-heptene [2-metilhept-1-eno] dando como resultado E = 18,24 l·mol⁻¹·mm⁻¹.

10 EBA:

Para sistemas de poli(etileno-co-butilacrilato) (EBA) se aplicó una corrección de línea basal lineal entre aproximadamente 920 y 870 cm⁻¹.

EMA:

15 Para sistemas de poli(etileno-co-metilacrilato) (EMA) se aplicó una corrección de línea basal lineal entre aproximadamente 930 y 870 cm⁻¹.

3) Composiciones poliméricas que comprenden moléculas de bajo peso molecular insaturadas

Para sistemas que contienen especies que comprenden C=C de bajo peso molecular se realizó una calibración directa, utilizando coeficientes de extinción en moles de la absorción de C=C en las especies de bajo peso molecular propiamente dichas.

20 **B) Cuantificación de los coeficientes de extinción en moles mediante espectroscopia IR**

Se determinaron los coeficientes de extinción en moles según el procedimiento proporcionado en ASTM D3124-98 y ASTM D6248-98. Se obtuvieron espectros de infrarrojos en disolución utilizando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) provisto de una celda líquida de longitud de trayectoria de 0,1 mm a una resolución de 4 cm⁻¹.

El coeficiente de extinción en moles (E) se determinó como l·mol⁻¹·mm⁻¹ mediante la ecuación:

25
$$E = A / (C \times L)$$

en donde A es la máxima absorbancia definida como la altura del pico, C la concentración (mol·l⁻¹) y L el espesor de la celda (mm).

Se utilizaron al menos tres disoluciones de 0,18 mol·l⁻¹ en disulfuro de carbono (CS₂) y se determinó el valor medio del coeficiente de extinción en moles.

30 **Parte experimental**

Preparación de poliolefinas de los ejemplos de la presente invención y los ejemplos de referencia

35 Las poliolefinas fueron polietilenos de baja densidad producidos en un reactor de alta presión. A continuación, se describe la producción de los polímeros de la invención y los de referencia. Con respecto a las alimentaciones de CTA, por ejemplo, el contenido de PA puede darse en litro/hora o kg/h y convertirse en cualquiera de estas unidades utilizando una densidad de PA de 0,807 kg/litro para el recálculo.

Ejemplo de la invención 1:

40 Se comprimió etileno con CTA reciclado en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio, para alcanzar la presión de reacción inicial de aproximadamente 2.576 bares. El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 ton/hora. En el área de los compresores se añadieron aproximadamente 4,9 litros/hora de propion aldehído (número CAS: 123-38-6) junto con aproximadamente 119 kg de propileno/hora como agente de transferencia de cadena para mantener un MFR de 2,1 g/10 min. Se calentó la mezcla comprimida a 166°C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontales con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1.200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores radicales de peróxido disponible comercialmente disuelta en isododecano justo después del precalentador, en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara las 45 temperaturas pico de aproximadamente 276°C después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 221°C. Las subsiguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción pico fueron 271°C y 261°C respectivamente, con un enfriamiento entremedias hasta 225°C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de alivio, se enfrió y se separó el polímero del gas sin reaccionar.

Ejemplo de la invención 2:

Se comprimió etileno con CTA reciclado en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio para alcanzar la presión de reacción inicial de aproximadamente 2.523 bares. El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 ton/hora. En el área de los compresores se añadieron aproximadamente 4,5 litros/hora de propion aldehído junto con aproximadamente 118 kg de propileno/hora como agente de transferencia de cadena para mantener un MFR de 2,0 g/10 min. Se calentó la mezcla comprimida a 160°C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontales con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1.200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores radicales de peróxido disponible comercialmente disuelta en isododecano justo después del precalentador, en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara las temperaturas pico de aproximadamente 272°C después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 205°C. Las subsiguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción pico fueron 270°C y 253°C respectivamente, con un enfriamiento entremedias hasta 218°C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de alivio, se enfrió y se separó el polímero del gas sin reaccionar.

Ejemplo de la invención 3:

Se comprimió etileno con CTA reciclado en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio, para alcanzar la presión de reacción inicial de aproximadamente 2.592 bares. El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 ton/hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 4,9 litros/hora de propion aldehído junto con aproximadamente 77 kg de propileno/hora como agente de transferencia de cadena para mantener un MFR de 1,9 g/10 min. Se calentó la mezcla comprimida a 163°C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontales, con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1.200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores radicales de peróxido disponible comercialmente disuelta en isododecano justo después del precalentador, en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara las temperaturas pico de aproximadamente 281°C después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 208°C. Las subsiguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción pico fueron 282°C y 262°C respectivamente, con un enfriamiento entremedias hasta 217°C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de alivio, se enfrió y se separó el polímero del gas sin reaccionar.

Ejemplo de la invención 4:

Se comprimió etileno con CTA reciclado en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio para alcanzar la presión de reacción inicial de aproximadamente 2.771 bares. El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 ton/hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 5,3 litros/hora de propion aldehído junto con aproximadamente 86 kg de propileno/hora como agente de transferencia de cadena para mantener un MFR de 0,7 g/10 min. Se calentó la mezcla comprimida a 171°C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontales, con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1.200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores radicales de peróxido disponible comercialmente disuelta en isododecano justo después del precalentador, en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara las temperaturas pico de aproximadamente 281°C después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 226°C. Las subsiguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción pico fueron 273°C y 265°C respectivamente, con un enfriamiento entremedias hasta 226°C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de alivio, se enfrió y se separó el polímero del gas sin reaccionar.

Ejemplo de referencia 1:

Se licuó etileno purificado por compresión y enfriamiento a una presión de 90 bares y a una temperatura de -30°C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 ton/hora cada una. Se añadió el CTA (metil etil cetona, MEK), aire y un iniciador radical de peróxido comercial disuelto en un disolvente, a las dos corrientes de etileno líquidas en cantidades individuales. En este momento también se añadió 1,7-octadieno en el reactor en una cantidad de 24 kg/h. Se bombearon las dos mezclas por separado a través de una serie de 4 intensificadores, hasta alcanzar presiones de 2.200-2.300 bares y temperaturas de salida de aproximadamente 40°C. Estas dos corrientes se alimentaron respectivamente al frente (zona 1) (50%) y al lado (zona 2) (50%) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros internos y las longitudes de las dos zonas del reactor fueron 32 mm y 200 m para la zona 1, y 38 mm y 400 m para la zona 2. Se añadió MEK en cantidades de 205 kg/h a la corriente frontal para mantener un MFR₂ de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento hasta alcanzar una temperatura suficiente para comenzar la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas picos entre 253°C y 290°C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción hasta una temperatura inicial de la segunda zona de 168°C. Se añadió aire y una disolución de peróxido a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas pico objetivo. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de producto, se enfrió y se separó el polímero del gas sin reaccionar.

Ejemplo de referencia 2:

Se licuó etileno purificado por compresión y enfriamiento a una presión de 90 bares y a una temperatura de -30°C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 ton/hora cada una. Se añadió el CTA (metil etil cetona, MEK), aire y un iniciador radical de peróxido comercial disuelto en un disolvente, a las dos corrientes de etileno líquidas en cantidades individuales. Se bombearon las dos mezclas por separado a través de una serie de 4 intensificadores, hasta alcanzar las presiones de 2.100-2.300 bares y temperaturas de salida de aproximadamente 40°C. Estas dos corrientes se alimentaron respectivamente al frente (zona 1) (50%) y al lado (zona 2) (50%) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros internos y las longitudes de las dos zonas del reactor fueron 32 mm y 200 m para la zona 1, y 38 mm y 400 m para la zona 2. Se añadió MEK en cantidades de aproximadamente 216 kg/h a la corriente frontal para mantener un MFR₂ de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento, hasta alcanzar una temperatura suficiente para comenzar la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas picos entre 250°C y 318°C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción hasta una temperatura inicial de la segunda zona de 165-170°C. Se añadió aire y una disolución de peróxido a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas pico objetivo. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de producto, se enfrió y se separó el polímero del gas sin reaccionar.

Ejemplo de referencia 3:

Se licuó etileno purificado por compresión y enfriamiento a una presión de 90 bares y a una temperatura de -30°C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 ton/hora cada una. Se añadió el CTA (metil etil cetona, MEK), aire y un iniciador radical de peróxido comercial disuelto en un disolvente a las dos corrientes de etileno líquidas en cantidades individuales. Se bombearon las dos mezclas por separado a través de una serie de 4 intensificadores, hasta alcanzar las presiones de 2.100-2.300 bares y temperaturas de salida de aproximadamente 40°C. Estas dos corrientes se alimentaron respectivamente al frente (zona 1) (50%) y al lado (zona 2) (50%) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros internos y las longitudes de las dos zonas del reactor fueron 32 mm y 200 m para la zona 1, y 38 mm y 400 m para la zona 2. Se añadió MEK en cantidades de aproximadamente 201 kg/h a la corriente frontal para mantener un MFR₂ de aproximadamente 0,75 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento, hasta alcanzar una temperatura suficiente para comenzar la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas picos entre aproximadamente 251°C y 316°C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción hasta una temperatura inicial de la segunda zona de 185-190°C. Se añadió aire y una disolución de peróxido a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas pico objetivo. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de producto, se enfrió y se separó el polímero del gas sin reaccionar.

35 Composiciones semiconductoras para capas semiconductoras de las muestras de cable modelo

Semicon 2: LE0550, calidad comercial de Borealis con negro de acetileno, densidad 1.100 kg/cm³, resistividad en volumen DC a 23°C inferior a 100 Ωcm y a 90°C inferior a 1.000 Ωcm (IS03915), ensayo de termoconformación (200°C, 0,20 MPa, IEC 60811-2-1): alargamiento bajo carga 25%, deformación permanente 0%. Elastógrafo Göttfert 1,2 Nm.

40 Resultados experimentales:

Aceite mineral = Ejemplos de la invención 1-3: lubricante basado en aceite mineral, Shell Corena E150, suministrador Shell; Ejemplo de la invención 4: lubricante basado en aceite mineral, M-RARUS PE KPL 201, suministrador ExxonMobil.

PAG = Referencias: lubricante basado en polialquilenglicol, Syntheso D201N, suministrador Klueber.

45 PA = propion aldehído (número CAS: 123-38-6).

MEK= metil etil cetona.

Tabla 1. Resumen y componentes de las Composiciones poliméricas

Composición polimérica	Lubricante para compresor utilizado en el procedimiento de polimerización	Comonómero	AO (% en peso)	Peróxido mmol de -O-O-/kg de composición polimérica (% en peso)	ADD (% en peso)
Ejemplo de referencia 1	PAG	1,7-octadieno	0,08	49,9 (1,35)	0,35
Ejemplo de referencia 2	PAG	Ningún comonómero	0,19	77,7 (2,10)	-
Ejemplo de referencia 3	PAG	Ningún comonómero	0,19	70,2 (1,9)	-
Ejemplo de la invención 1	Aceite mineral	Ningún comonómero	0,19	66,6 (1,80)	-
Ejemplo de la invención 2	Aceite mineral	1,7-octadieno	0,08	42,5 (1,15)	0,29
Ejemplo de la invención 3	Aceite mineral	Ningún comonómero	0,19	74,0 (2,0)	-
Ejemplo de la invención 4	Aceite mineral	Ningún comonómero	0,07	48,8 (1,32)	0,26

AO: 4,4'-tiobis (2-tertbutil-5-metilfenol) (número CAS 96-69-5).

Peróxido: peróxido de dicumilo (número CAS 80-43-3).

ADD (Aditivo): 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (número CAS 6362-80-7)

5 **Tabla 2.** Propiedades de los componentes poliolefinicos de la Composición polimérica

Propiedades de la resina base	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2	Ejemplo de la invención 3	Ejemplo de la invención 4	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo de referencia 3
MFR 2,16 kg, 190°C [g/10 min]	2,1	2,0	1,9	0,7	2,0	2,0	0,75
Densidad [kg/m ³]	922	920	921	922	922	922	922
Vinilo [C=C/1.000]	0,37	0,56	0,25	0,26	0,25	0,11	0,11
Vinilideno [C=C/1.000]	0,17	0,19	0,20	0,16	0,26	0,22	0,22
<i>Trans</i> -vinileno [C=C/1.000]	0,04	0,07	0,04	0,04	0,06	0,05	0,04

Tabla 3. Conductividad (fS/m) de placas moldeadas por compresión de 1 mm de la composición polimérica reticulada del aislamiento medido a 70°C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm (Métodos de conductividad DC 1).

Subproductos en las muestras	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de la invención 2
Sin desgasificar	166 (fS/m)	67 (fS/m)
Desgasificados	77 (fS/m)	14 (fS/m)

Tabla 4. Conductividad de placas moldeadas por compresión de 0,5 mm de la composición polimérica reticulada del aislamiento medido a 20°C y 40 kV/mm. (Métodos de conductividad DC 2).

Código de la composición polimérica	Lubricante para compresor	Comonomero	Conductividad (fS/m)
Ejemplo de referencia 1	PAG	1,7-octadieno	0,30
Ejemplo de la invención 1	Aceite mineral	Ningún comonomero	0,20
Ejemplo de la invención 2	Aceite mineral	1,7-octadieno	0,10

5

Los contenidos de gel del ejemplo de la invención 2 fueron de 78,2% en peso y el contenido de gel del ejemplo comparativo 1 fue de 77.9% en peso, cuando se midió según el método de contenido de gel como se definió antes, bajo el subtítulo Métodos de determinación.

10 **Tabla 5.** Conductividad (fS/m) de placas moldeadas por compresión de 1 mm de la Composición polimérica reticulada del aislamiento medida a 70°C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm (Métodos de conductividad DC 3).

Subproductos en las muestras	Ejemplo de referencia 3 (fS/m)	Ejemplo de la invención 5 (fS/m)
Sin desgasificar	160,1 (fS/m)	65,6 (fS/m)

Tabla 6. Composiciones de cables y resultados de ensayo para cables modelo de 1,5 mm medidos a 70°C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm. (Métodos de conductividad DC 4).

Composición polimérica de la capa aislante de la muestra de cable modelo	Lubricante para compresor utilizado en el procedimiento de polimerización de la composición polimérica de la capa aislante de la muestra de cable modelo	Composición semiconductor de la capa semiconductor interna y externa de la muestra de cable modelo	Conductividad medida de una muestra de cable modelo (fS/m)
Ejemplo de referencia 3	PAG	Semicon 2: negro de acetileno (LE0550)	450,1
Ejemplo de referencia 4	Aceite mineral	Semicon 2: negro de acetileno (LE0550)	72,6

15

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición polimérica que es reticulable, en donde la composición polimérica comprende una poliolefina y un agente reticulante, y en donde la composición polimérica tiene una conductividad eléctrica de 150 fS/m o menos, cuando se mide a 70 °C y un campo eléctrico medio de 30 kV/mm, a partir de una muestra de placa de 1 mm de espesor sin desgasificar, que consiste en una composición polimérica reticulada según el método de conductividad DC (1) como se describe bajo el subtítulo "Métodos de determinación"; y
- 10 en donde la poliolefina es un polímero LDPE insaturado, que se selecciona de un homopolímero LDPE insaturado o un copolímero LDPE insaturado de etileno con uno o más comonómeros, y en donde el polímero LDPE insaturado contiene grupos vinilo y la cantidad total de grupos vinilo presente en el polímero LDPE insaturado es superior a 0,05/1.000 átomos de carbono, y
- en donde la poliolefina se obtiene por un procedimiento de alta presión, que comprende:
- (a) comprimir uno o más monómeros bajo presión en un compresor, utilizando un lubricante de compresor para lubricación,
- (b) polimerizar un monómero opcionalmente junto con uno o más comonómeros en una zona de polimerización,
- 15 (c) separar la poliolefina obtenida a partir de los productos sin reaccionar y recuperar la poliolefina separada en una zona de recuperación,
- en donde en la etapa a) el lubricante para compresor comprende un aceite mineral.
- 20 **2.** La composición polimérica según la reivindicación 1, en donde el aceite mineral es un aceite mineral blanco que cumple los requisitos establecidos para el aceite mineral blanco en la Directriz Europea 2002/72/EC, de 6 Agosto de 2002, Anexo V, para plásticos utilizados en contacto con alimentos.
- 3.** La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una conductividad eléctrica de 0,27 fS/m o menos, cuando se mide a 20°C y un campo eléctrico medio de 40 kV/mm de una muestra de placa de 0,5 mm de espesor desgasificada, que consiste en una composición polimérica reticulada según el método de conductividad DC (2), como se describe bajo el subtítulo "Métodos de determinación".
- 25 **4.** La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición polimérica comprende peróxido antes de la reticulación y la cantidad de peróxido es de al menos 35 mmoles de -O-O-/kg de composición polimérica.
- 5.** La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprende además uno o más antioxidantes seleccionados de fenoles estéricamente impedidos o semi-impedidos, aminas aromáticas, aminas estéricamente impedidas alifáticas, fosfitos o fosfonitos orgánicos, compuestos tio, y mezclas de los mismos;
- 30 y, opcionalmente, comprende además uno o más retardantes de quemadura, seleccionados de compuestos de alilo, difeniletlenos sustituidos o insustituidos, derivados de quinonas, derivados de hidroquinona, ésteres y éteres que contienen vinilo monofuncionales, hidrocarburos monocíclicos con al menos dos o más dobles enlaces, o mezclas de los mismos.
- 35 **6.** La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad total de grupos vinilo presente en el LDPE insaturado es superior a 0,08/1.000 átomos de carbono.
- 7.** La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero LDPE insaturado es un copolímero LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero polinsaturado y, opcionalmente, con uno o más comonómeros,
- 40 **8.** La composición polimérica según la reivindicación 7, en donde el comonómero polinsaturado consiste en una cadena lineal de carbono con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 átomos de carbonos entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal.
- 9.** La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la poliolefina contiene grupos vinilo presente en una cantidad total superior a 0,20/1.000 átomos de carbono.
- 45 **10.** La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que ha sido reticulada.
- 11.** La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la poliolefina se reticula con un peróxido.
- 12.** El uso de una composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 9, para producir al menos una capa de un cable eléctrico reticulable.

- 13.** Un cable eléctrico reticulable, que comprende un conductor que está rodeado por al menos una capa aislante, en donde la al menos una capa aislante comprende la composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 9, antes de la reticulación de la misma.
- 5 **14.** Un cable eléctrico reticulado, que comprende un conductor que está rodeado por al menos una capa aislante, en donde la al menos una capa aislante, comprende la composición polimérica reticulada como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 10 o 11.
- 15.** Un procedimiento para producir un cable eléctrico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13 o 14, en donde el procedimiento comprende las etapas de
- 10 -aplicar sobre un conductor una capa semiconductor interna, que comprende una primera capa semiconductor interna, una capa aislante que comprende una composición polimérica y una capa semiconductor externa, que comprende una segunda capa semiconductor, en donde la capa aislante comprende una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 10, que comprende una poliolefina y un agente reticulante, y
- 15 -opcionalmente, reticular al menos la poliolefina de la composición polimérica de la capa aislante, también opcionalmente al menos una de la primera capa semiconductor de la capa semiconductor interna y la segunda capa semiconductor de la capa semiconductor externa, en presencia de una gente reticulante y en condiciones de reticulación.