

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 395**

51 Int. Cl.:

H01B 3/44 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

H01B 7/00 (2006.01)

H01B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2011 PCT/EP2011/069182**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12059483**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2011 E 11778865 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2636044**

54 Título: **Una composición de polímero y un cable de alimentación que comprende la composición de polímero**

30 Prioridad:

03.11.2010 EP 10189853

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

19.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 655 395 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 de polímero y un cable de alimentación que comprende la composición de polímero

5 Campo de la invención

La invención se refiere a una composición de polímero adecuada para una capa de un cable de alimentación, al uso de la composición de polímero en una capa de un cable de alimentación, a un cable de alimentación que comprende la composición de polímero y a un proceso para producir el cable.

10

Antecedentes en la técnica

Las poliolefinas producidas en un proceso a alta presión (AP) se usan ampliamente en aplicaciones de polímeros exigentes en las que los polímeros deben cumplir con altos requisitos mecánicos y/o eléctricos. Por ejemplo, en las aplicaciones de cable de alimentación, particularmente en aplicaciones de cable de media tensión (MV) y especialmente en alta tensión (HV) y de muy alta tensión (EHV), las propiedades eléctricas de la composición polimérica tienen una importancia significativa. Además, el requisito de las propiedades eléctricas puede diferir en diferentes aplicaciones de cable, como es el caso entre aplicaciones de corriente alterna (CA) y de corriente continua (CC).

20

Un cable de alimentación típico comprende un conductor rodeado, al menos, por una capa semiconductora interna, una capa aislante y una capa semiconductora externa, en ese orden.

Carga espacial

25

Existe una diferencia fundamental entre la CA y la CC con respecto a la distribución del campo eléctrico en el cable. El campo eléctrico en un cable de CA se calcula fácilmente ya que depende de una sola propiedad del material, en concreto, la permitividad relativa (la constante dieléctrica) con dependencia de temperatura conocida. El campo eléctrico no influirá en la constante dieléctrica. Por otro lado, el campo eléctrico en un cable de CC es mucho más complejo y depende de la conducción, el atrapamiento y la acumulación de cargas eléctricas, denominadas cargas espaciales, dentro del aislamiento. Las cargas espaciales dentro del aislamiento distorsionarán el campo eléctrico y pueden dar lugar a puntos de tensión eléctrica muy alta, posiblemente tan alta que irá seguida de falla dieléctrica.

30

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

35

Tan δ (pérdidas dieléctricas)

40

La tan δ y, por lo tanto, las pérdidas dieléctricas (que son linealmente proporcionales a la tan δ) serán tan bajas como sea posible por razones técnicas y económicas:

- Unas pérdidas bajas significa que se pierde una pequeña cantidad de energía eléctrica transmitida como energía térmica dentro del aislamiento del cable. Estas pérdidas significarán pérdidas económicas para el operador de líneas eléctricas.
- Unas bajas pérdidas reducirán el riesgo de fuga térmica, es decir, una situación inestable donde la temperatura del aislamiento aumentará debido a la tan δ . Cuando la temperatura aumenta, normalmente la tan δ también aumentará. Esto aumentará aún más las pérdidas dieléctricas y, por lo tanto, la temperatura. Los resultados serán la falla dieléctrica del cable que debe reemplazarse.

45

50

Lubricantes para compresores

El proceso AP se suele operar a altas presiones de hasta 4000 bar (400 MPa). En sistemas de reactores de AP conocidos, el monómero o monómeros de partida deben comprimirse (presurizarse) antes de ser introducidos en el reactor de polimerización a alta presión real. Los lubricantes para compresores se usan convencionalmente en el hipercompresor o hipercompresores para su lubricación del cilindro para permitir la etapa de compresión mecánicamente exigente del monómero o monómeros de partida. Es bien sabido que normalmente se filtran pequeñas cantidades de lubricante a través de los sellos en el reactor y se mezclan con el monómero o monómeros.

55

60

En consecuencia, la mezcla de reacción contiene trazas (hasta cientos de ppm) del lubricante para compresores durante la etapa de polimerización real del monómero o monómeros. Estas trazas de lubricantes para compresores pueden tener un efecto sobre las propiedades eléctricas del polímero final.

65

Como ejemplos de lubricantes para compresores comerciales, por ejemplo, se puede mencionar polialquilenglicol (PAG): $R-[C_xR_yH_z-O]_n-H$, en la que R puede ser H o un hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada y x, y, x, n son

números enteros independientes que pueden variar de manera conocida, y lubricantes basados en un aceite mineral (subproducto en la destilación del petróleo). Los lubricantes para compresores que se basan en aceites minerales que cumplen los requisitos establecidos para el aceite mineral blanco en la Directiva Europea 2002/72/CE, Anexo V, para los plásticos utilizados en contacto con alimentos, se utilizan, por ejemplo, para polimerizar polímeros especialmente para la industria alimentaria y farmacéutica. Dichos lubricantes a base de aceite mineral habitualmente contienen aditivos de lubricidad y también pueden contener otro tipo de aditivos, como los antioxidantes.

El documento WO2009012041 de Dow describe que en el proceso de polimerización a alta presión, en el que se usan compresores para presurizar los reactivos, es decir, uno o más monómeros, el lubricante para compresores puede tener un efecto sobre las propiedades del polímero polimerizado. El documento describe el uso de un poliol poliéter que comprende una o ninguna funcionalidad hidroxilo como lubricante para compresores para evitar la reticulación prematura, en particular de las poliolefinas AP modificadas con silano. El documento WO2009012092 de Dow describe una composición que comprende (i) una poliolefina AP libre de funcionalidad silano y (ii) un poliéter poliol hidrofóbico de tipo PAG en el que al menos el 50 % de sus moléculas comprenden no más de una única funcionalidad hidroxilo. El componente (ii) parece provenir de un lubricante para compresores. La composición sirve, por ejemplo, para aplicaciones de W&C y se afirma que reduce las pérdidas dieléctricas en los cables de alimentación de MV y HV, véase página 2, párrafo 0006. En ambas aplicaciones, se establece que los grupos hidrófilos (por ejemplo, grupos hidroxilo) presentes en el lubricante para compresores pueden producir un aumento de la absorción de agua por el polímero, que a su vez puede aumentar las pérdidas eléctricas o, respectivamente, el quemado prematuro, cuando el polímero se utiliza como material de la capa de cable. Los problemas se resuelven con un tipo específico de lubricante de PAG con una cantidad reducida de funcionalidades hidroxilo.

Existe una necesidad continua en el campo de los polímeros de encontrar polímeros que sean adecuados para aplicaciones de polímeros exigentes tales como aplicaciones de cables e hilos con altos requisitos y regulaciones estrictas.

Objetos de la invención

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar una composición polimérica para su uso en una capa aislante de un cable de alimentación alterna (CA) con propiedades mejoradas, así como también de un cable de alimentación alterna (CA) con propiedades mejoradas.

La invención y otros objetos de la misma se describen y se definen en detalle a continuación.

Descripción de la invención

La invención está dirigida a un uso de una composición de polímero que comprende una poliolefina y un agente de reticulación y en el que la composición de polímero tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $12,0 \times 10^{-4}$ o inferior, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C según el "Ensayo de medidas de la Tan δ en cables de 10 kV" como se describe en la parte de descripción bajo "Métodos de determinación", para producir una capa de aislamiento de un cable de alimentación de CA de MV, HV o EHV, preferentemente de un cable de alimentación de CA de HV o EHV de acuerdo con la reivindicación 1.

Además, la invención está dirigida a un cable de alimentación de corriente alterna (CA) de acuerdo con la reivindicación 1.

El cable de la invención también se denomina de forma abreviada en el presente documento como "cable". La composición de polímero de la capa de aislamiento del cable también se denomina de forma abreviada en el presente documento como "composición de polímero" o "composición polimérica". El término "tan δ " o "tan delta", como se usa en el presente documento, significa la tangente delta que es una medida bien conocida de pérdida dieléctrica. Como se ha mencionado, el método para determinar la tan delta se describe a continuación en "Métodos de determinación". El término "conductor" significa más arriba y más abajo en el presente documento que el conductor comprende uno o más hilos. Además, el cable puede comprender uno o más de dichos conductores. Preferentemente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más hilos metálicos.

La composición polimérica de la capa aislante sorprendentemente ha reducido las pérdidas dieléctricas expresadas como tan delta a alta temperatura y alta tensión. Las pérdidas dieléctricas se deben tanto a la oscilación de dipolos (como carbonilos) como a la conducción de portadores de carga libre (electrones, iones). La importancia relativa de estos mecanismos depende de parámetros como la temperatura, el campo eléctrico y la frecuencia durante la medición. A temperatura ambiente y 50 Hz, el contribuyente principal son claramente los dipolos. Sin embargo, a temperaturas por encima del punto de fusión, especialmente bajo un campo eléctrico elevado, la contribución de los portadores de carga libre se ha incrementado significativamente.

La composición polimérica con pérdidas dieléctricas inesperadamente bajas a altas tensiones y altas temperaturas, por lo tanto, ventajosamente tiene baja conductividad y es un material de capa muy adecuado en capas de

aislamiento de cables de alimentación, preferentemente de cables de corriente alterna (CA). Además, las pérdidas dieléctricas inesperadamente bajas se mantienen incluso cuando la composición polimérica está rodeada por las capas semiconductoras.

El cable comprende preferentemente la capa de revestimiento. Cuando las capas semiconductoras y la capa de aislamiento se combinan con la capa de revestimiento opcional y preferible, se obtiene un cable de alimentación de CA superior que es particularmente adecuado para su uso como cable de alimentación de CA de tensión media (MV), de alta tensión (HV) o de muy alta tensión (EHV), más preferentemente como cable de alimentación de CA que opera a cualquier tensión, preferentemente a más de 36 kV, lo más preferentemente como cable de alimentación de CA de HV o EHV.

La poliolefina de la composición polimérica se produce preferentemente en un proceso a alta presión (AP). Como se sabe, el sistema reactor de alta presión normalmente comprende 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 monómero o 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 reactor de AP normalmente comprende una sección de mezclado y granulación, tal como una extrusora de granulación, después del separador o separadores, para recuperar el polímero separado en forma de gránulos. El proceso se describe con más detalle a continuación.

Sorprendentemente, cuando se usa un aceite mineral en compresores para su lubricación del cilindro en un sistema reactor de AP para comprimir el monómero o monómeros de partida, la poliolefina resultante sorprendentemente tiene bajas pérdidas dieléctricas a altas tensiones y altas temperaturas que contribuyen a las excelentes propiedades eléctricas de la composición de polímero en una capa de aislamiento del cable como se indica anteriormente o a continuación.

Lubricante para compresores significa en el presente documento un lubricante usado en compresores, es decir, en hipercompresor o hipercompresores, para la lubricación del cilindro.

Más preferentemente, la composición de polímero de la capa de aislamiento comprende una poliolefina y un agente de reticulación, y la poliolefina se puede obtener mediante un proceso a alta presión que comprende

(a) comprimir uno o más monómeros bajo presión en un compresor, usando un lubricante para compresores para su 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 el que en la etapa a) el lubricante para compresores comprende un aceite mineral.

La composición polimérica resultante tiene las pérdidas dieléctricas reducidas ventajosas mencionadas anteriormente a altas temperaturas y alta tensión.

Las expresiones "obtenibles por el proceso" o "producidas por el proceso" se usan en el presente documento indistintamente y significan la categoría "producto por proceso", es decir, que el producto tiene una característica técnica que se debe al proceso de preparación.

Por consiguiente, es más preferible que la capa aislante del cable comprenda una composición polimérica que tenga una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $12,0 \times 10^{-4}$ o inferior, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo de mediciones de la $\tan \delta$ en cables de 10 kV" como se describe a continuación en "Métodos de determinación"; y en la que la poliolefina de la composición polimérica se puede obtener mediante un proceso a alta presión que comprende

(a) comprimir uno o más monómeros bajo presión en un compresor, usando un lubricante para compresores para su 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 la que en la etapa a) el lubricante para compresores comprende un aceite mineral.

Incluso más preferentemente, la composición polimérica de la capa de aislamiento tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $12,0 \times 10^{-4}$ o inferior, preferentemente de $11,0 \times 10^{-4}$ o inferior, preferentemente de $0,01$ a $10,0 \times 10^{-4}$, más preferentemente de $0,1$ a $9,0 \times 10^{-4}$, más preferentemente de $0,3$ a $8,0 \times 10^{-4}$, más preferentemente de $0,5$ a $7,0 \times 10^{-4}$, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo para mediciones de la $\tan \delta$ en cables de 10 kV" como se describe a continuación en "Métodos de determinación".

En una realización más preferible del cable, al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento es reticulable y se reticula en presencia del agente de reticulación antes de la aplicación de uso final del cable.

"Reticulable" significa que la composición polimérica puede reticularse usando un agente o agentes de reticulación antes del uso en su aplicación final. La composición de polímero reticulable comprende la poliolefina y el agente de reticulación. Se prefiere que la poliolefina de la composición polimérica esté reticulada. La reticulación de la composición polimérica se lleva a cabo al menos con el agente de reticulación de la composición polimérica de la invención. Además, la composición polimérica reticulada o, respectivamente, la poliolefina reticulada, se reticula más preferentemente mediante reacción de radicales con un agente generador de radicales libres. La composición polimérica reticulada tiene una red típica, es decir, enlaces reticulados entre polímeros (puentes), como es bien conocido en la materia. Como es evidente para una persona experta, el polímero reticulado puede definirse y se define en el presente documento con características que están presentes en la composición de polímero o poliolefina antes o después de la reticulación, como se indica o es evidente a partir del contexto. Por ejemplo, la presencia del agente de reticulación en la composición de polímero o el tipo y la propiedad compositiva, tal como el MFR, la densidad y/o el grado de insaturación, del componente de poliolefina se definen, a menos que se establezca lo contrario, antes de la reticulación, y las características después de la reticulación son, por ejemplo, la propiedad eléctrica o el grado de reticulación medido a partir de la composición polimérica reticulada.

El agente de reticulación preferido de la composición polimérica es un agente o agentes generadores de radicales libres, más preferentemente un peróxido.

Por consiguiente, la presente composición polimérica reticulada preferible se puede obtener mediante reticulación con peróxido como se define anteriormente o a continuación. Las expresiones "obtenibles mediante reticulación", "reticulado con" y "composición polimérica reticulada" se usan en el presente documento indistintamente y significan que la etapa de reticulación proporciona una característica técnica adicional a la composición de polímero como se explicará a continuación.

Es evidente para un experto que el cable opcionalmente puede comprender una o más capas adicionales que comprenden una o más pantallas, una o más capas de revestimiento u otra capa o capas protectoras, capas que se utilizan convencionalmente en el campo de W&C.

Los siguientes subgrupos preferidos, propiedades y realizaciones de la composición de polímero, la primera composición semiconductor, la segunda composición semiconductor y la composición de revestimiento antes o después de cualquier reticulación opcional se aplican de manera igual e independiente a las composiciones y capas como tales, así como al cable reticulable y al cable reticulado, como se define anteriormente o a continuación.

Preferentemente, la composición de polímero comprende el agente de reticulación, preferentemente peróxido, en una cantidad de menos del 10 % en peso, menos del 6 % en peso, más preferentemente de menos del 5 % en peso, menos del 3,5 % en peso, incluso más preferentemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso, y lo más preferentemente del 0,2 % en peso al 2,6 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero.

El peróxido es el agente de reticulación preferido. Los ejemplos no limitantes son los peróxidos orgánicos, tales como el 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-butilo, 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, terc-butilperoxibenzoato, dibenzoilperóxido, 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. Preferentemente, el peróxido se selecciona entre 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 preferentemente, el peróxido es peróxido de dicumilo.

Además del agente o agentes de reticulación, la composición polimérica con las propiedades eléctricas ventajosas puede comprender componentes adicionales, tales como otros componentes poliméricos y/o uno o más aditivos.

Como aditivos opcionales, la composición polimérica puede contener antioxidantes, estabilizantes, aditivos retardantes de árboles de agua, adyuvantes de procesamiento, retardantes del quemado, desactivadores metálicos, refuerzos de reticulación, aditivos retardantes de llama, captadores de ácido o iones, cargas inorgánicas, estabilizantes de tensión o cualquier mezcla de los mismos.

En una realización más preferible, la composición polimérica comprende uno o más antioxidantes y opcionalmente uno o más retardantes de quemado (RQ).

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

1. antioxidantes fenólicos que contienen azufre, preferentemente seleccionados entre tiobisfenoles, siendo los más preferidos 4,4'-tiobis (2-terc-butil-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- 4-hidroxifenil) propionato, o 4,6-bis (octiltiometil)-o-cresol (CAS: 110553-27-0) o sus derivados; o cualquier mezcla de los mismos,

2. otros tio compuestos como di-esteariltio-dipropionato o compuestos similares de diversa longitud en las cadenas de carbono; o mezclas de los mismos,

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

El grupo 1) anterior es el antioxidante o antioxidantes preferidos.

En esta realización preferible, la cantidad de antioxidante preferentemente es del 0,005 al 2,5 % en peso basado en el peso de la composición de polímero. El antioxidante o antioxidantes se añaden preferentemente en una cantidad del 0,005 al 2,0 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 1,5 % en peso, incluso más preferentemente del 0,03 al 0,8 % en peso, incluso más preferentemente del 0,04 al 0,8 % en peso basado en peso de la composición polimérica.

En una realización preferible adicional, la composición de polímero comprende al menos uno o más antioxidantes y uno o más retardantes de quemado.

El retardante de quemado (RQ) es un tipo de aditivo bien conocido en el campo y puede prevenir la reticulación prematura. Como también se conoce, los RQ también pueden contribuir al nivel de insaturación de la composición de polímero. Como ejemplos de retardantes de quemado, se pueden mencionar los compuestos de alilo, tales como dímeros de monómeros de alfa-metil alqueno aromáticos, preferentemente 2,4-di-fenil-4-metil-1-penteno, difeniletilenos sustituidos o no sustituidos, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, vinilo monofuncional que contienen ésteres y éteres, hidrocarburos monocíclicos que tienen al menos dos o más dobles enlaces, o mezclas de los mismos. Preferentemente, la cantidad de retardante de quemado está dentro del intervalo del 0,005 al 2,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo del 0,005 al 1,5 % en peso, basado en el peso de la composición de polímero. Otros intervalos preferidos son, por ejemplo, del 0,01 al 0,8 % en peso, del 0,02 al 0,75 % en peso, del 0,02 al 0,70 % en peso, o del 0,03 al 0,60 % en peso, basado en el peso de la composición de polímero. El RQ preferido de la composición de polímero es 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (número CAS 6362-80-7).

La composición polimérica de la invención normalmente comprende al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso, más preferentemente al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 75 % en peso, más preferentemente del 80 al 100 % en peso y más preferentemente del 85 al 100 % en peso de la poliolefina basada en el peso total del componente o componentes poliméricos presentes en la composición polimérica. La composición polimérica preferida consiste en poliolefina como único componente polimérico. La expresión significa que la composición polimérica no contiene más componentes poliméricos, excepto la poliolefina como único componente polimérico. Sin embargo, debe entenderse que en la presente memoria la composición polimérica puede comprender componente o componentes adicionales distintos de los componentes poliméricos, tales como aditivos que se pueden añadir opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en el denominado lote maestro.

En una realización aún más preferible del cable, al menos la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna y la composición de polímero de la capa aislante se reticulan antes de la aplicación de uso final del cable. Además, la composición de revestimiento de la capa de revestimiento opcional y preferible puede estar reticulada.

Además, cada una de las primera y segunda composiciones semiconductoras y la composición de revestimiento opcional y preferible, cuando están reticuladas, pueden comprender cualquier agente de reticulación y preferentemente se reticulan de manera convencional usando cantidades convencionales del agente de reticulación usado. Por ejemplo, cualquiera de las composiciones semiconductoras o la composición de revestimiento opcional y preferible pueden ser reticulables mediante un peróxido o mediante grupos reticulables, tales como a través de grupos silano hidrolizables. El peróxido se usa preferentemente en las cantidades indicadas anteriormente. Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en el polímero de la composición por copolimerización de olefina, preferentemente etileno, monómeros con comonómeros que contienen grupos silano o injertando el polímero con compuestos que contienen grupos silano, es decir, por modificación química del polímero mediante la adición de grupos silano principalmente en una reacción de radicales. Dichos comonómeros y compuestos que contienen grupos silano son bien conocidos en la materia y, por ejemplo, están disponibles en el mercado. Los grupos silanos hidrolizables normalmente se reticulan por hidrólisis y posterior condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y H₂O de una manera conocida en la materia. También la técnica de reticulación de silano es bien conocida en la materia.

La invención también está dirigida a un proceso para producir un cable de alimentación de corriente alterna (CA) reticulable y reticulado, como se define anteriormente o a continuación, usando la composición polimérica de la invención.

Componente poliolefinico de la composición polimérica de la capa aislante del cable

Las siguientes realizaciones preferibles, propiedades y subgrupos del componente de poliolefina adecuado para la composición de polímero son generalizables, de modo que se pueden usar en cualquier orden o combinación para definir adicionalmente las realizaciones preferibles de la composición de polímero. Además, es evidente que la descripción dada se aplica a la poliolefina antes de que se reticule.

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

La poliolefina puede ser cualquier poliolefina, tal como una poliolefina convencional, que es adecuada como polímero en una capa aislante, del cable de alimentación de CA.

La poliolefina puede ser, por ejemplo, un polímero disponible en el mercado o se puede preparar de acuerdo con o análogamente al proceso de polimerización conocido descrito en la bibliografía química. Más preferentemente, la poliolefina es un polietileno producido en un proceso a alta presión, más preferentemente un LDPE de polietileno de baja densidad producido en un proceso a alta presión. El significado del polímero de LDPE es bien conocido y está documentado en la bibliografía. Aunque el término LDPE es una abreviatura para polietileno de baja densidad, se entiende que el término no limita el rango de densidad, sino que cubre los polietilenos de AP similares a LDPE con densidades baja, media y alta. El término LDPE describe y distingue solo la naturaleza del polietileno AP con características típicas, como la arquitectura de ramificación diferente, en comparación 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 (al que se hace referencia en el presente documento como homopolímero de LDPE) o un copolímero de etileno de baja densidad con uno o más comonómeros (denominados en este documento como copolímero de LDPE). El uno o más comonómeros de copolímero de LDPE se seleccionan preferentemente entre comonómeros polares, comonómeros no polares o una mezcla de comonómeros polares y comonómeros no polares, tal como se define anteriormente o a continuación. Además, dicho homopolímero de LDPE o copolímero de LDPE como dicha poliolefina opcionalmente puede estar insaturado.

Como comonómero polar para el copolímero de LDPE como dicha poliolefina, se pueden usar comonómeros que contienen grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonílicos, grupos carboxílicos, grupos éter o grupo éster, o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, como dicho comonómero polar se utilizan comonómeros que contienen grupos carboxilo y/o éster. Aún más preferentemente, el comonómero o comonómeros polares del copolímero de LDPE se seleccionan entre grupos de acrilato, metacrilato o acetato, o cualquier mezcla de los mismos. Si está presente en dicho copolímero de LDPE, el comonómero polar se selecciona preferentemente del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos. Además preferentemente, dichos comonómeros polares se seleccionan entre acrilatos de alquilo C₁-C₆, metacrilatos de alquilo C₁-C₆ o acetato de vinilo. Aún más preferentemente, dicho copolímero de LDPE polar es un copolímero de etileno con acrilato de alquilo C₁-C₄, tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo, o cualquier mezcla de los mismos.

Como comonómeros no polares para el copolímero de LDPE como dicha poliolefina, se pueden usar comonómeros distintos de los comonómeros polares definidos anteriormente. Preferentemente, los comonómeros no polares son distintos de comonómeros que contienen grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonílicos, grupos carboxílicos, grupos éter o éster. Un grupo de comonómeros no polares preferible comprende, preferentemente consisten en, comonómeros monoinsaturados (= doble enlace), preferentemente olefinas, preferentemente alfaolefinas, más preferentemente alfa-olefina C₃ a C₁₀, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; comonómeros poliinsaturados (= más de un enlace doble); comonómeros que contienen un grupo silano; o cualquier mezcla de los mismos. Los comonómeros poliinsaturados se describen adicionalmente más adelante en relación con los copolímeros de LDPE insaturados.

Si el polímero de LDPE es un copolímero, preferentemente comprende del 0,001 al 50 % en peso, más preferentemente del 0,05 al 40 % en peso, aún más preferentemente menos del 35 % en peso, aún más preferentemente menos del 30 % en peso, más preferentemente menos del 25 % en peso, de uno o más comonómeros. La composición de polímero, preferentemente de su componente de poliolefina, más preferentemente el polímero de LDPE, opcionalmente puede ser insaturada, es decir, la composición de polímero, preferentemente la poliolefina, preferentemente el polímero de LDPE, puede comprender grupos vinilo. "Insaturado" significa en este documento que la composición polimérica, preferentemente la poliolefina, contiene grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad total de al menos 0,04/1000 átomos de carbono. En general, "grupo vinilo" significa en este documento el resto CH₂=CH-.

Como se sabe, la insaturación se puede proporcionar a la composición polimérica, por ejemplo, mediante la poliolefina, un compuesto de bajo peso molecular (Mw), tal como un refuerzo de reticulación o aditivos retardantes de quemado, o cualquier combinación de los mismos. Si se seleccionan dos o más fuentes de grupos de vinilo

anteriores para proporcionar la insaturación, entonces la cantidad total de grupos de vinilo en la composición de polímero es la suma de los grupos de vinilo presentes en las fuentes del grupo de vinilo. El contenido de grupos vinilo se determina de acuerdo con la parte descriptiva del "Método para la determinación de la cantidad de dobles enlaces en la composición polimérica o en un polímero" bajo los "Métodos de determinación" que se refiere a la medición del contenido del grupos vinilo.

Todas las mediciones de los grupos de vinilo se llevan a cabo antes de la reticulación.

Si la composición de polímero está insaturada antes de la reticulación, entonces se prefiere que la insaturación se origine al menos a partir de un componente de poliolefina insaturado. Más preferentemente, la poliolefina insaturada es un polietileno insaturado, más preferentemente un polímero de LDPE insaturado, incluso más preferentemente un homopolímero de LDPE insaturado o un copolímero de LDPE insaturado. Cuando los comonomeros poliinsaturados están presentes en el polímero de LDPE como dicha poliolefina insaturada, entonces el polímero de LDPE es un copolímero de LDPE insaturado.

Si un homopolímero de LDPE está insaturado, entonces la insaturación se puede proporcionar, por ejemplo, mediante un agente de transferencia de cadena (ATC), tal como propileno, y/o por condiciones de polimerización. Si un copolímero de LDPE está insaturado, entonces la insaturación puede proporcionarse mediante uno o más de los siguientes medios: mediante un agente de transferencia de cadena (ATC), mediante uno o más comonomeros poliinsaturados o por condiciones de polimerización. Es bien sabido que las condiciones de polimerización seleccionadas, tales como las temperaturas máximas y la presión, pueden influir en el nivel de insaturación. En el caso de un copolímero de LDPE insaturado, preferentemente es un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonomero poliinsaturado, y opcionalmente con otro comonomero, tal como un comonomero o comonomeros polares que se seleccionan preferentemente entre comonomeros de acrilato o acetato.

Los comonomeros poliinsaturados adecuados para la poliolefina insaturada preferentemente consisten en una cadena carbonada lineal con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 carbonos entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal, más preferentemente, dicho comonomero poliinsaturado es un dieno, preferentemente un dieno que comprende al menos ocho átomos de carbono, siendo el primer doble enlace carbono-carbono terminal y estando el segundo doble enlace carbono-carbono no conjugado respecto al primero.

Los dienos preferidos se seleccionan entre dienos no conjugados C_8 a C_{14} o mezclas de los mismos, más preferentemente seleccionados entre 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. Incluso más preferentemente, el dieno se selecciona entre 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, o cualquier mezcla de los mismos, sin embargo, sin limitarse a los dienos anteriores.

Es bien conocido que, por ejemplo, el propileno se puede usar como comonomero o como agente de transferencia de cadena (ATC), o ambos, por lo que puede contribuir a la cantidad total de dobles enlaces C-C, preferentemente a la cantidad total de los grupos vinilo. En el presente documento, cuando un compuesto que también puede actuar como comonomero, tal como propileno, se usa como ATC para proporcionar dobles enlaces, dicho comonomero copolimerizable no se calcula para el contenido de comonomero.

Si la poliolefina, más preferentemente el polímero de LDPE, está insaturada, entonces, preferentemente, la cantidad total de grupos vinilo es preferentemente superior a 0,05/1000 átomos de carbono, aún más preferentemente superior a 0,08/1000 átomos de carbono, aún más preferentemente superior a 0,11/1000 átomos de carbono y lo más preferentemente superior a 0,15/1000 átomos de carbono. Preferentemente, la cantidad total de grupos vinilo es inferior a 4,0/1000 átomos de carbono. En algunas realizaciones se desea una insaturación aún mayor, entonces la poliolefina, antes de la reticulación, contiene preferentemente grupos vinilo en una cantidad total superior a 0,20/1000 átomos de carbono, más preferentemente superior a 0,25/1000 átomos de carbono, incluso más preferentemente superior a 0,30/1000 átomos de carbono. Las mayores cantidades del grupo vinilo se proporcionan preferentemente mediante un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonomero poliinsaturado.

La poliolefina preferida para su uso en la composición de polímero es un homopolímero de LDPE saturado o un copolímero de LDPE saturado de etileno con uno o más comonomeros o un polímero de LDPE insaturado, que se selecciona de un homopolímero de LDPE insaturado o un copolímero de etileno de LDPE insaturado con uno o más comonomeros, preferentemente con al menos un comonomero poliinsaturado.

Normalmente, y de forma preferente en aplicaciones de W&C, la densidad de la poliolefina, preferentemente del polímero de LDPE, es superior a 860 kg/m^3 . Preferentemente, la densidad de la poliolefina, preferentemente del polímero de LDPE, el homopolímero o copolímero de etileno es no superior a 960 kg/m^3 , y preferentemente es de 900 a 945 kg/m^3 . El MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) de la poliolefina, preferentemente del polímero de LDPE, es preferentemente de 0,01 a 50 g/10 min, más preferentemente es de 0,1 a 20 g/10 min, y lo más preferentemente es de 0,2 a 10 g/10 min.

Lubricante para compresores

El lubricante para compresores usado en el proceso de polimerización para producir la poliolefina preferida de la composición de polímero comprende aceite mineral que es un producto de petróleo conocido.

Los aceites minerales tienen un significado bien conocido y se utilizan para la lubricación en lubricantes comerciales. "Lubricante para compresores que comprende un aceite mineral" y "lubricantes para compresores a base de aceite mineral" se usan indistintamente en el presente documento.

El aceite mineral puede ser un aceite mineral sintético que se produce sintéticamente o un aceite mineral que se puede obtener de los procesos de la refinería de petróleo crudo.

Normalmente, el aceite mineral, conocido también como petróleo líquido, es un subproducto en la destilación del petróleo para producir gasolina y otros productos a base de petróleo.

El aceite mineral del lubricante para compresores de la invención es preferentemente un aceite paraafínico. Dicho aceite paraafínico se deriva de las materias primas de hidrocarburos a base de petróleo.

El aceite mineral preferentemente es el aceite base del lubricante para compresores. El lubricante para compresores puede comprender otros componentes, tales como aditivos de lubricidad, adyuvantes de viscosidad, antioxidantes, otros aditivos o cualquier mezcla de los mismos, conocidos en la técnica.

Más preferentemente, el lubricante para compresores comprende un aceite mineral que se usa convencionalmente como lubricante para compresores para producir plásticos, por ejemplo, LDPE, para la industria alimentaria o médica, más preferentemente el lubricante para compresores comprende un aceite mineral que es un aceite blanco. Incluso más preferentemente, el lubricante para compresores comprende aceite blanco como aceite mineral y es adecuado para la producción de polímeros para la industria alimentaria o médica. El aceite blanco tiene un significado bien conocido. Además, dichos lubricantes para compresores a base de aceite blanco son bien conocidos y están disponibles en el mercado. Incluso más preferentemente, el aceite blanco cumple los requisitos para un aceite blanco alimentario o medicinal.

Como es conocido, el aceite mineral, preferentemente el aceite mineral blanco del lubricante para compresores preferido contiene hidrocarburos paraafínicos.

Incluso más preferentemente, el lubricante para compresores cumple una o más de las realizaciones siguientes:

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

- En una segunda realización preferible, el aceite mineral, preferentemente el aceite mineral blanco, del lubricante para compresores contiene el 5 % en peso (% en peso) o inferior de hidrocarburos con menos de 25 átomos de carbono;

- En una tercera realización preferible, los hidrocarburos del aceite mineral, preferentemente del aceite mineral blanco, del lubricante para compresores tienen un peso molecular promedio (Mw) de 480 o superior.

La "cantidad de hidrocarburos", "viscosidad" y "Mw" anteriores preferentemente están de acuerdo con la Directiva Europea 2002/72/CE anterior del 6 de agosto de 2002.

Se prefiere que el lubricante para compresores esté de acuerdo con cada una de las tres realizaciones 1-3 anteriores.

El lubricante para compresores más preferido de la invención cumple con los requisitos dados para el aceite mineral blanco en la Directiva Europea 2002/72/CE de 6 de agosto de 2002, Anexo V, para los plásticos usados en contacto con alimentos. La directiva está publicada, por ejemplo, en L 220/18 EN Diario Oficial de las Comunidades Europeas 15.8.2002. Por lo tanto, lo más preferentemente el aceite mineral es un aceite mineral blanco que cumple con la mencionada Directiva Europea 2002/72/CE del 6 de agosto de 2002, Anexo V. Además, es preferible que el lubricante para compresores cumpla con la mencionada Directiva Europea 2002/72/CE de 6 de agosto 2002

El lubricante para compresores de la invención puede ser un lubricante para compresores disponible en el mercado o se puede producir por medios convencionales, y es preferentemente un lubricante comercial usado en procesos de polimerización a alta presión para producir plásticos para aplicaciones médicas o alimentarias. Ejemplos no exhaustivos de lubricantes para compresores preferibles disponibles en el mercado son, por ejemplo, el lubricante para compresores Exxcolub R Series para la producción de polietileno utilizado en contacto con alimentos y suministrado por ExxonMobil, Shell Corena para producir polietileno para un uso farmacéutico y suministrado por Shell o CL-1000-SONO -EU, suministrado por Sonneborn.

El lubricante para compresores contiene preferentemente componentes no basados en polialquilenglicol.

Se prefiere que cualquier aceite mineral presente en la composición de polímero de la invención se origine del lubricante para compresores usado en el equipo de proceso durante el proceso de polimerización de la poliolefina. Por consiguiente, se prefiere que no se añada aceite mineral a la composición de polímero ni a la poliolefina después de la polimerización de la misma.

Las trazas del aceite mineral que se originan en el lubricante para compresores y están presentes, en su caso, en la poliolefina producida, normalmente ascenderán como máximo hasta el 0,4 % en peso en función de la cantidad de poliolefina. El límite dado es el máximo absoluto basado en el cálculo del peor escenario en el que todo el lubricante para compresores perdido (fuga promedio) iría a la poliolefina final. Este peor escenario es improbable y normalmente la poliolefina resultante claramente contiene un nivel más bajo de aceite mineral.

El lubricante para compresores de la invención se usa de manera convencional y es bien conocido por un experto en la lubricación de compresores en la etapa de compresión (a) de la invención.

Proceso

El proceso a alta presión (AP) es el proceso preferido para producir una poliolefina de la composición de polímero, preferentemente un polímero de polietileno de baja densidad (LDPE) seleccionado entre un homopolímero de LDPE o un copolímero de LDPE de etileno con uno o más comonómeros.

La invención proporciona además un proceso para polimerizar una poliolefina en un proceso a alta presión que comprende las etapas de:

- (a) comprimir uno o más monómeros bajo presión en un compresor, en el que se usa un lubricante para compresores para su lubricación,
- (b) polimerizar un monómero opcionalmente junto con uno o más comonómeros en una o más zonas de polimerización,
- (c) separar la poliolefina obtenida de los productos sin reaccionar y recuperar la poliolefina separada en una zona de recuperación,

en el que en la etapa a) el lubricante para compresores comprende un aceite mineral que incluye las realizaciones preferibles del mismo.

Por consiguiente, la poliolefina de la invención se produce preferentemente a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales libres (denominada polimerización por radicales a alta presión). La poliolefina preferida es un homopolímero de LDPE o un copolímero de LDPE de etileno con uno o más comonómeros, como se define anteriormente. El polímero de LDPE que se puede obtener mediante el proceso de la invención preferentemente proporciona las propiedades eléctricas ventajosas como se definen anteriormente o a continuación. La polimerización a alta presión (AP) y el ajuste de las condiciones del proceso para adaptar aún más las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada son bien conocidas y están descritas en la bibliografía, y se pueden utilizar fácilmente por un experto.

Etapas de compresión a) del proceso de la invención:

El monómero, preferentemente etileno, con uno o más comonómeros opcionales, se introduce a uno o más compresores en la zona del compresor para comprimir el monómero o monómeros hasta la presión de polimerización deseada y para permitir la manipulación de grandes cantidades de monómeros a temperatura controlada. Los compresores típicos, es decir, los hipercompresores, para el proceso pueden ser compresores de pistón o compresores de diafragma. La zona del compresor generalmente comprende uno o más compresores, es decir, hipercompresores, que pueden funcionar en serie o en paralelo. El lubricante para compresores de la invención se usa para la lubricación del cilindro en al menos uno, preferentemente en todos los hipercompresores, presentes en la zona del compresor.

La etapa de compresión a) habitualmente comprende 2-7 etapas de compresión, a menudo con zonas de enfriamiento intermedias. La temperatura suele ser baja, generalmente en el intervalo de menos de 200 °C, preferentemente de menos de 100 °C. Cualquier monómero reciclado, preferentemente etileno, y comonómeros opcionales se pueden añadir en puntos factibles dependiendo de la presión.

Etapas de polimerización b) del proceso:

La polimerización a alta presión preferida se efectúa en una zona de polimerización que comprende uno o más reactores de polimerización, preferentemente al menos un reactor tubular o un reactor en autoclave, preferentemente un reactor tubular. Los reactores de polimerización, preferentemente un reactor tubular, pueden comprender una o más zonas del reactor, en la que pueden ocurrir y/o ajustarse diferentes condiciones de polimerización muy conocidas en la materia de la AP. Se proporcionan una o más zonas de reactor de manera

conocida con medios para introducir monómero y comonómeros opcionales, así como con medios para añadir iniciadores y/u otros componentes, tales como ATC. Adicionalmente, la zona de polimerización puede comprender una sección de precalentamiento que es anterior o está integrada en el reactor de polimerización. En un proceso de AP preferible, el monómero, preferentemente etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros se polimeriza en un reactor tubular preferible, preferentemente en presencia de un agente o agentes de transferencia de cadena.

Reactor tubular:

La mezcla de reacción se introduce al reactor tubular. El reactor tubular puede funcionar como un sistema de alimentación simple (también conocido como alimentación frontal), en el que el flujo total de monómero desde la zona del compresor se introduce a la entrada de la primera zona de reacción del reactor. Como alternativa, el reactor tubular puede ser un sistema de alimentación múltiple, en el que por ejemplo, los monómeros, comonómeros opcionales o componentes adicionales (como ATC) procedentes de la zona de compresión, por separado o en cualquier combinación, se dividen en dos o más flujos y la alimentación o alimentaciones divididas se introduce en el reactor tubular a las diferentes zonas de reacción a lo largo del reactor. Por ejemplo, el 10-90 % de la cantidad de monómero total se introduce a la primera zona de reacción y el otro 90-10 % de la cantidad de monómero restante se divide opcionalmente y cada división se inyecta en diferentes ubicaciones a lo largo del reactor. También la alimentación de los iniciadores se puede dividir en dos o más corrientes. Además, en un sistema de alimentación múltiple, las corrientes divididas de monómero (/comonómero) y/o componentes adicionales opcionales, tales como ATC y, respectivamente, las corrientes divididas de iniciadores pueden tener el mismo componente o componentes diferentes o las mismas concentraciones de los componentes o concentraciones diferentes, o ambos.

Se prefiere el sistema de alimentación simple para el monómero y los comonómeros opcionales en el reactor tubular para producir la poliolefina de la invención.

La primera parte del reactor tubular es ajustar la temperatura de la alimentación del monómero, preferentemente etileno, y los comonómeros opcionales; la temperatura habitual es inferior a 200 °C, tal como 100-200 °C. Luego se añade el iniciador radicalario. Como iniciador radicalario, se puede usar cualquier compuesto o una mezcla de los mismos que se descomponga en radicales a una temperatura elevada. Los iniciadores radicalarios utilizables, tales como peróxidos, están disponibles en el mercado. La reacción de polimerización es exotérmica. Puede haber varios puntos de inyecciones de iniciadores radicalarios, por ejemplo de 1 a 5 puntos, a lo largo del reactor provistos habitualmente con bombas de inyección separadas. Como ya se ha mencionado también, el monómero, preferentemente etileno y comonómeros opcionales, se añaden en el frontal y, opcionalmente, la alimentación o alimentaciones de monómero se pueden dividir para la adición del monómero y/o comonómeros opcionales en cualquier momento del proceso, en cualquier zona del reactor tubular y desde uno o más puntos de inyección, por ejemplo 1-5 puntos, con o sin compresores separados.

Además, en el proceso de polimerización de la poliolefina se usan preferentemente uno o más ATC. Los ATC preferidos se pueden seleccionar entre uno o más ATC no polares o uno o más ATC polares, o cualquiera de sus mezclas.

El ATC no polar, si está presente, se selecciona preferentemente entre

i) uno o más compuestos que no contienen un grupo polar seleccionado entre nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (HC=O), carbonilo, carboxilo, grupos éter o éster o sus mezclas. El ATC no polar se selecciona preferentemente entre uno o más hidrocarburos no aromáticos, de cadena lineal o cíclicos, que contienen opcionalmente un heteroátomo tal como O, N, S, Si o P. Más preferentemente, el ATC no polar se selecciona entre una o más alfa-olefinas cíclicas de 5 a 12 carbonos o una o más alfa-olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de una o más alfa-olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 6 átomos de carbono. El ATC no polar preferido es propileno.

El ATC polar, si está presente, se selecciona preferentemente entre

i) uno o más compuestos que comprenden uno o más grupos polares seleccionados entre nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (HC=O), carbonilo, carboxilo, grupos éter o éster, o mezclas de los mismos; ii) uno o más compuestos orgánicos aromáticos, o iii) cualquier mezcla de los mismos.

Preferentemente, cualquiera de dichos ATC polares tiene hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 10 átomos de carbono, preferentemente hasta 8 átomos de carbono. Una opción preferida incluye alcanos de cadena lineal o ramificada que tienen hasta 12 átomos de carbono (por ejemplo, hasta 8 átomos de carbono) y que tienen al menos un grupo nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (HC=O), carbonilo, carboxilo o éster.

Más preferentemente, el ATC polar, si está presente, se selecciona entre i) uno o más compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, HC=O, carbonilo, carboxilo y ésteres o una mezcla de los mismos, más preferentemente entre uno o más compuestos de alcohol, aldehído y/o cetona. El ATC polar preferido, si está

presente, son alcoholes, aldehídos o cetonas de cadena lineal o de cadena ramificada que tienen hasta 12 átomos de carbono, preferentemente hasta 8 átomos de carbono, especialmente hasta 6 átomos de carbono, lo más preferentemente, isopropanol (IPA), metiletilcetona (MEK) y/o propionaldehído (PA).

5 La cantidad de ATC preferible no está limitada y puede ser adaptada por un experto dentro de los límites de la invención dependiendo de las propiedades finales deseadas del polímero final. En consecuencia, el agente o agentes de transferencia de cadena preferibles se pueden añadir en cualquier punto de inyección del reactor a la mezcla de polímeros. La adición de uno o más ATC puede efectuarse desde uno o más puntos de inyección en cualquier momento durante la polimerización.

10 En caso de que la polimerización de la poliolefina se lleve a cabo en presencia de una mezcla de ATC que comprende uno o más ATC polares como se define anteriormente y uno o más ATC no polares como se define anteriormente, entonces la relación de alimentación en % en peso de ATC polar a ATC no polar es preferentemente

15 del 1 al 99 % en peso de ATC polar y
del 1 al 99 % en peso de ATC no polar, en función de la cantidad combinada de la alimentación de ATC polar y el ATC no polar en el reactor.

20 La adición de monómero, comonómeros y ATC opcionales puede incluir y normalmente incluye alimentación o alimentaciones frescas y recicladas.

El reactor se enfría continuamente, por ejemplo, mediante agua o vapor. La temperatura más alta se denomina temperatura máxima y la temperatura inicial de la reacción se denomina temperatura de inicio.

25 Las temperaturas adecuadas varían hasta 400 °C, preferentemente de 80 a 350 °C y la presión de 700 bar (7 MPa), preferentemente de 1000 a 4000 bar (10-40 MPa), más preferentemente de 1000 a 3500 bar (10-35 MPa). La presión se puede medir al menos después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura se puede medir en varios puntos durante todas las etapas. La alta temperatura y la alta presión generalmente aumentan la producción. El uso de diversos perfiles de temperatura seleccionados por un experto en la materia permitirá el control de la estructura de la cadena de polímero, es decir, la ramificación de cadena larga y/o la ramificación de cadena corta, la densidad, el factor de ramificación, la distribución de comonómeros, el MFR, la viscosidad, la distribución de peso molecular, etc.

30 El reactor convencionalmente termina 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 a la presión de separación.

Etapa de recuperación c) del proceso:

40 Separación:

La presión normalmente se reduce a aproximadamente 100 a 450 bar (1-4,5 MPa) y la mezcla de reacción se introduce a un recipiente separador donde la mayoría de los productos sin reaccionar, a menudo gaseosos, se eliminan de la corriente de polímero. Los productos sin reaccionar comprenden, por ejemplo, monómero o los comonómeros opcionales, y la mayoría de los componentes que no han reaccionado se recuperan. La corriente de polímero opcionalmente se separa adicionalmente a una presión más baja, normalmente menos de 1 bar (10 kPa), en un segundo recipiente separador donde se recuperan más productos que no han reaccionado. Normalmente, los compuestos de bajo peso molecular, es decir, la cera, se eliminan del gas. El gas generalmente se enfría y se limpia antes de reciclar.

50 Recuperación del polímero separado:

Después de la separación, el polímero obtenido normalmente está en forma de una masa fundida de polímero que normalmente se mezcla y se granula en una sección de granulación, tal como la extrusora de granulación, dispuesta en conexión con el sistema reactor de AP. Opcionalmente, el aditivo o aditivos, tales como antioxidantes, se pueden añadir en este mezclador de una manera conocida para dar como resultado la composición de polímero.

60 Se pueden encontrar detalles adicionales de la producción de (co)polímeros de etileno mediante polimerización radicalaria a alta presión, en la Enciclopedia de ciencia e ingeniería de polímeros, vol. 6 (1986), pp 383-410 y la Enciclopedia de materiales: Ciencia y tecnología, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polietileno: Alta presión", R. Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mähling págs. 7181-7184.

65 En cuanto a las propiedades del polímero, por ejemplo, el MFR, del polímero polimerizado, preferentemente el polímero de LDPE, las propiedades se pueden ajustar utilizando, por ejemplo, un agente de transferencia de cadena durante la polimerización, o ajustando la temperatura o la presión de reacción (que también en cierta medida influye en el nivel de insaturación).

Cuando se prepara un copolímero de etileno de LDPE insaturado, entonces, como se sabe, el contenido de dobles enlaces C-C se puede ajustar polimerizando el etileno, por ejemplo en presencia de uno o más comonómeros poliinsaturados, uno o más agentes de transferencia de cadena, las condiciones del proceso o cualquier combinación de los mismos, por ejemplo, usando la relación de alimentación deseada entre el monómero, preferentemente etileno, y el comonómero poliinsaturado y/o el agente de transferencia de cadena, dependiendo de la naturaleza y la cantidad de dobles enlaces C-C deseados para el copolímero de LDPE insaturado. El documento WO9308222, entre otros, describe una polimerización radicalaria a alta presión de etileno con monómeros poliinsaturados, tales como α,ω -alcadienos, para aumentar la insaturación de un copolímero de etileno. Los dobles enlaces sin reaccionar proporcionan los grupos vinilo colgantes a la cadena de polímero formada en el sitio, donde el comonómero poliinsaturado se incorporó por polimerización. Como resultado, la insaturación puede distribuirse uniformemente a lo largo de la cadena de polímero en forma de copolimerización aleatoria. Por ejemplo, también el documento WO9635732 describe la polimerización radicalaria a alta presión de etileno y un cierto tipo de α,ω -divinilsiloxanos poliinsaturados. Además, como se sabe, por ejemplo, el propileno se puede usar como agente de transferencia de cadena para proporcionar dichos dobles enlaces.

Primera y segunda composiciones semiconductoras del cable

La primera y la segunda composiciones semiconductoras pueden ser diferentes o idénticas y se aplican independientemente las siguientes realizaciones preferidas de la composición semiconductor a cada una de ellas.

La composición semiconductor comprende preferentemente una poliolefina (S) y una carga conductora.

Una poliolefina (S) adecuada puede ser cualquier poliolefina, tal como cualquier poliolefina convencional, que se puede usar para producir una capa de cable semiconductor de un cable de la presente invención. Por ejemplo, dichas poliolefinas convencionales adecuadas son bien conocidas como tales y, por ejemplo, pueden estar disponibles en el mercado o se pueden preparar según o de manera análoga a los procesos de polimerización conocidos descritos en la bibliografía química.

La poliolefina (S) para la composición polimérica se selecciona preferentemente entre un polipropileno (PP) o polietileno (PE), preferentemente de un polietileno. Para el polietileno, el etileno formará el mayor contenido de monómero presente en cualquier polímero de polietileno.

La poliolefina (S) preferible es un polietileno producido en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas o un polietileno producido en un proceso a alta presión.

En el caso de que una poliolefina (S) sea un copolímero de etileno con al menos un comonómero, entonces dichos comonómeros se seleccionan entre comonómeros no polares o comonómeros polares, o cualquier mezcla de los mismos. Los comonómeros no polares y los comonómeros polares opcionales preferidos se describen a continuación en relación con el polietileno producido en un proceso a alta presión. Estos comonómeros se pueden usar en cualquier poliolefina (S) de la invención.

"Catalizador de polimerización de olefinas" preferentemente significa en el presente documento un catalizador de coordinación convencional. Se selecciona preferentemente entre un catalizador de sitio único de Ziegler-Natta, cuyo término comprende un metalloceno y un catalizador no de metalloceno, o un catalizador de cromo, o cualquier mezcla de los mismos. Los términos tienen un significado bien conocido.

El polietileno polimerizado en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas a menudo también se denomina "polietileno de baja presión" para distinguirlo claramente del polietileno producido a alta presión. Ambas expresiones son bien conocidas en la materia de las poliolefinas. El polietileno de baja presión se puede producir en un proceso de polimerización que opera en condiciones en masa, suspensión, solución o fase gaseosa o en cualquier combinación de las mismas. El catalizador de polimerización de olefinas normalmente es un catalizador de coordinación como se define anteriormente.

Más preferentemente, la poliolefina (S) se selecciona entre un homopolímero o un copolímero de etileno producido en presencia de un catalizador de coordinación o producido en un proceso de polimerización a alta presión.

Cuando la poliolefina (S) es un polietileno de baja presión (PE), entonces dicho PE de baja presión se selecciona preferentemente entre un copolímero de etileno de muy baja densidad (VLDPE), un copolímero de etileno lineal de baja densidad (LLDPE), un copolímero de etileno de densidad media (MDPE) o un homopolímero o copolímero de etileno de alta densidad (HDPE). Estos tipos conocidos se nombran de acuerdo con su área de densidad. El término VLDPE incluye en el presente documento polietilenos que también se conocen como plastómeros y elastómeros y cubre el intervalo de densidad de 850 a 909 kg/m³. El LLDPE tiene una densidad de 909 a 930 kg/m³, preferentemente de 910 a 929 kg/m³, más preferentemente de 915 a 929 kg/m³. El MDPE tiene una densidad de 930 a 945 kg/m³, preferentemente de 931 a 945 kg/m³. El HDPE tiene una densidad superior a 945 kg/m³, preferentemente superior a 946 kg/m³, preferentemente de 946 a 977 kg/m³, más preferentemente de 946 a 965 kg/m³.

Más preferentemente, dicho copolímero de baja presión de etileno para la poliolefina (S) se copolimeriza con al menos un comonómero seleccionado entre alfa-olefinas C3-20, más preferentemente alfa-olefinas C4-12, más preferentemente alfa-olefinas C4-8, por ejemplo, con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, o una mezcla de los mismos. La cantidad de comonómeros presente en un copolímero de PE es del 0,1 al 15 % en moles, normalmente del 0,25 al 10 % en moles.

Además, cuando la poliolefina (S) es un polímero de PE de baja presión, dicho PE puede ser unimodal o multimodal con respecto a la distribución del peso molecular ($MWD=M_w/M_n$). En general, un polímero que comprende al menos dos fracciones de polímero, que se han producido bajo diferentes condiciones de polimerización (que incluyen cualquiera de los parámetros del proceso, las alimentaciones de los materiales de partida, las alimentaciones de los agentes de control del proceso y las alimentaciones de sistemas catalíticos) dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se conoce como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero.

Así, por ejemplo, el polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones.

La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, la apariencia del gráfico de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, de un polímero multimodal mostrará dos o más máximos o normalmente se ensancha distintivamente en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

Se puede producir PE de baja presión unimodal, por ejemplo, mediante una polimerización de una sola etapa en un solo reactor de una manera bien conocida y documentada. El PE de baja presión multimodal (por ejemplo, bimodal) se puede producir, por ejemplo, mezclando mecánicamente dos o más componentes poliméricos separados o, preferentemente, mediante mezcla in situ durante el proceso de polimerización de los componentes. Tanto la mezcla mecánica como la mezcla in situ son bien conocidas en la materia. La mezcla in situ significa la polimerización de los componentes poliméricos bajo diferentes condiciones de polimerización, por ejemplo, en un proceso de polimerización de múltiples etapas, es decir, dos o más etapas, o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, en un proceso de polimerización de una etapa o mediante el uso de una combinación de un proceso de polimerización de múltiples etapas y dos o más catalizadores de polimerización diferentes.

De acuerdo con una segunda realización, la poliolefina (S) es un polietileno producido en un proceso de polimerización a alta presión, preferentemente mediante polimerización radicalaria en presencia de uno o más iniciadores. Más preferentemente, la poliolefina (S) es un polietileno de baja densidad (LDPE). Cuando la poliolefina (S), preferentemente polietileno, se produce en un proceso a alta presión, la poliolefina preferida es un homopolímero de LDPE o un copolímero de LDPE de etileno con uno o más comonómeros. En algunas realizaciones, el homopolímero y el copolímero de LDPE pueden estar insaturados. Ejemplos de polímeros de LDPE adecuados y principios generales para su polimerización se describen anteriormente en relación con la poliolefina de la composición polimérica de la capa de aislamiento, sin embargo, sin limitarse a ningún lubricante específico en los compresores durante la etapa de compresión (a) de la proceso. Para la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización radicalaria a alta presión, se puede hacer referencia a la Enciclopedia de ciencia e ingeniería de polímeros, Vol. 6 (1986), págs. 383-410 y la Enciclopedia de materiales: ciencia y tecnología, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polietileno: Alta presión", R. Klimesch, D. Littmann y F.-O. Mahling págs. 7181-7184.

La carga conductora de la composición semiconductor preferentemente es un negro de humo. Se puede usar cualquier negro de humo que sea eléctricamente conductor y proporcione propiedades semiconductoras necesarias para la capa semiconductor.

Preferentemente, el negro de humo puede tener un área superficial de nitrógeno (BET) de 5 a 400 m²/g, preferentemente de 10 a 300 m²/g, más preferentemente de 30 a 200 m²/g, cuando se determina de acuerdo con la norma ASTM D3037-93. Más preferentemente, el negro de humo tiene una o más de las siguientes propiedades: i) un tamaño de partícula primaria de al menos 5 nm que se define como el diámetro de partícula promedio en número según el procedimiento D de la norma ASTM D3849-95a, ii) un índice de absorción de yodo (IAN) de al menos 10 mg/g, preferentemente de 10 a 300 mg/g, más preferentemente de 30 a 200 mg/g, cuando se determina de acuerdo con la norma ASTM D-1510-07; y/o iii) un índice de absorción de ftalato de dibutilo (DBP) de 60 a 300 cm³/100 g, preferentemente de 70 a 250 cm³/100 g, más preferentemente de 80 a 200, preferentemente de 90 a 180 cm³/100 g, cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2414-06a. Más preferentemente, el negro de humo tiene un área superficial de nitrógeno (BET) y propiedades (i), (ii) y (iii) como se define anteriormente. Los ejemplos no limitantes de negros de humo preferibles incluyen negros de humo de horno y negros de acetileno.

La cantidad de negro de humo es al menos una que se obtenga una composición semiconductor. Dependiendo del uso deseado, la conductividad del negro de humo y la conductividad de la composición, la cantidad de negro de humo puede variar.

El negro de humo de horno es un término reconocido en general para el tipo de negro de humo bien conocido que se produce en un reactor de tipo horno. Como ejemplos de negros de humo, de su proceso de preparación y de los reactores, se puede hacer referencia a, por ejemplo, a los documentos EP629222 de Cabot, US 4.391.789, US

3.922.335 y US 3.401.020. El negro de humo de horno se distingue en el presente documento del negro de humo de acetileno que se produce por reacción de acetileno e hidrocarburos insaturados, por ejemplo, como se describe en el documento US 4.340.577.

5 El negro de acetileno es un término reconocido en general y es muy conocido y suministrado, por ejemplo, por Denka. Se producen en un proceso con negro de acetileno.

Preferentemente, la composición semiconductora del cable tiene una resistividad volumétrica, medida a 90 °C de acuerdo con la norma ISO3915 (1981), inferior a 500.000 Ohm·cm, más preferentemente inferior a 100.000 Ohm·cm, incluso más preferentemente inferior a 50.000 Ohm·cm. La resistividad volumétrica está en relación recíproca con la conductividad eléctrica, es decir, cuanto menor sea la resistividad, mayor será la conductividad.

La composición semiconductora de la presente invención comprende, dependiendo del negro de humo usado, preferentemente del 9,5 al 49,5 % en peso, más preferentemente del 9 al 49 % en peso, más preferentemente del 5 al 45 % en peso de negro de humo, basado en el peso de la composición de polímero.

La opción de reticulación y los agentes de reticulación utilizables se describen anteriormente en relación con la descripción de la composición de polímero de la capa de aislamiento.

La composición semiconductora del cable puede comprender naturalmente otros componentes, tales como componentes de polímero adicionales, tales como termoplásticos miscibles; o más aditivos, como antioxidantes, retardantes de quemado; aditivos, como cualquiera de los antioxidantes, retardantes de quemado (RQ), aditivos retardantes de árboles de agua, refuerzos de reticulación, estabilizantes, como estabilizantes de tensión, aditivos retardantes de llama, captadores de ácido o de iones, cargas adicionales, coadyuvantes de procesamiento, como lubricantes, agentes espumantes o colorantes, como es sabido en el campo de los polímeros. Los aditivos dependen del tipo de capa, por ejemplo, si son una capa semiconductora o de aislamiento, y pueden ser seleccionados por un experto. La cantidad total de aditivos adicionales, si están presentes, generalmente se encuentra del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,05 al 7 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 5 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polímero.

La composición semiconductora del cable de la invención normalmente comprende al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso, más preferentemente al menos el 70 % en peso hasta el 100 % en peso, de la poliolefina basada en el peso total del componente o componentes poliméricos presentes en la composición semiconductora. Sin embargo, debe entenderse que en la presente memoria la composición semiconductora puede comprender uno o más componentes adicionales distintos de los componentes poliméricos, tales como aditivos que se pueden añadir opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en el denominado lote maestro.

Composición de revestimiento de la capa de revestimiento del cable

La composición de revestimiento comprende preferentemente una poliolefina (j) que se selecciona preferentemente entre un polipropileno (PP), polietileno (PE), o cualquier mezcla de los mismos. Más preferentemente, la poliolefina (j) de la composición de revestimiento se selecciona independientemente respecto a la poliolefina (S) como se describe para la primera y la segunda composición semiconductora.

La opción de reticulación y los agentes de reticulación utilizables se describen anteriormente en relación con la descripción de la composición de polímero de la capa de aislamiento.

La composición de revestimiento puede comprender otros componentes tales como componentes de polímero adicionales, aditivos adicionales, tales como antioxidantes, estabilizantes, cargas, pigmentos o cualquier mezcla de los mismos. La capa de revestimiento comprende preferentemente un pigmento o negro de humo, o ambos, en cantidades usadas convencionalmente.

La composición de revestimiento del cable de la invención normalmente comprende al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso, más preferentemente al menos del 70 % en peso al 100 % en peso, de la poliolefina de revestimiento basado en el peso total de los componentes poliméricos presentes en la composición de revestimiento. Sin embargo, debe entenderse que en la presente memoria la composición de revestimiento puede comprender componentes adicionales distintos de los componentes poliméricos, tales como aditivos que se pueden añadir opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en el denominado lote maestro.

Cable de alimentación de CA de la invención

Un cable de alimentación de corriente alterna (CA) de la invención es muy adecuado para cables de alimentación de CA, especialmente para cables de alimentación que operan a tensiones entre 6 kV y 36 kV (cables de media tensión (MV)) y a tensiones superiores a 36 kV, conocidos como cables de alta tensión (HV) y cables de muy alta tensión

(EHV), cables de EHV que operan, como se sabe, a tensiones muy altas. Los términos tienen significados bien conocidos e indican el nivel operativo de dichos cables. El cable de alimentación de CA más preferido es un

Por consiguiente, la composición de polímero con propiedades ventajosas de baja pérdida dieléctrica es un cable de alimentación de CA de HV o EHV muy adecuado que opera a tensiones superiores a 36 kV, preferentemente a tensiones de 40 kV o superiores, incluso a tensiones de 50 kV o superiores. Los cables de alimentación de CA de EHV operan a intervalos de tensión muy altos, por ejemplo, de hasta 800 kV, pero sin limitarlos.

La invención también proporciona un proceso para producir un cable de alimentación de corriente alterna (CA), preferentemente un cable de alimentación de CA de HV o EHV, como se define anteriormente o en las reivindicaciones, en el que el proceso comprende las etapas de

- aplicar sobre un conductor una capa semiconductora interna que comprende una primera composición semiconductora, una capa de aislamiento que comprende una composición de polímero, una capa semiconductora externa que comprende una segunda composición semiconductora y, opcional y preferentemente, una capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento y
- opcional y preferentemente reticular al menos la poliolefina de la composición polimérica de la capa aislante, opcional y preferentemente, la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna, opcionalmente la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora externa y opcionalmente la composición de revestimiento de la capa de revestimiento opcional, en presencia de un agente de reticulación y en condiciones de reticulación.

En la realización preferida del proceso de producción de cable de alimentación de CA de HV o EHV de la invención, el proceso comprende las etapas de

- (a)
- proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar en estado fundido en una extrusora, una primera composición semiconductora opcionalmente reticulable que comprende una poliolefina, una carga conductora, preferentemente negro de humo, y opcionalmente otros componentes para la capa semiconductora interna,
 - proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar en estado fundido en una extrusora, una composición polimérica reticulable de la invención para la capa aislante,
 - proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar en estado fundido en una extrusora, una segunda composición semiconductora opcionalmente reticulable que comprende una poliolefina, una carga conductora, preferentemente negro de humo, y opcionalmente componentes adicionales para la capa semiconductora externa,
 - proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar en estado fundido en una extrusora, una composición de revestimiento opcionalmente reticulable que comprende una poliolefina y, opcionalmente, otros componentes adicionales para la capa semiconductora externa,
- (b) aplicar sobre un conductor, preferentemente por coextrusión,
- una mezcla fundida de la primera composición semiconductora obtenida de la etapa (a) para formar la capa semiconductora interna,
 - una mezcla fundida de la composición polimérica de la invención obtenida de la etapa (a) para formar la capa aislante,
 - una mezcla fundida de la segunda composición semiconductora obtenida de la etapa (a) para formar la capa semiconductora externa,
 - una mezcla fundida de la composición de revestimiento obtenida de la etapa (a) para formar la capa de revestimiento protectora, y
- (c) opcionalmente reticular en las condiciones de reticulación una o más de las composiciones de polímero de la capa de aislamiento, la composición semiconductora de la capa semiconductora interna, la composición semiconductora de la capa semiconductora externa y la composición de revestimiento de la capa de recubrimiento del cable obtenido, preferentemente al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento, más preferentemente la composición de polímero de la capa de aislamiento, al menos la composición semiconductora de la capa semiconductora interna, opcionalmente la composición semiconductora de la capa semiconductora externa y opcionalmente la composición de revestimiento de la capa de revestimiento.

Mezclar en estado fundido significa mezclar por encima del punto de fusión de al menos el componente o componentes poliméricos principales de la mezcla obtenida y normalmente se lleva a cabo a una temperatura de al menos 10-15 °C por encima del punto de fusión o reblandecimiento de los componentes poliméricos.

El término "(co)extrusión" significa en el presente documento que en el caso de dos o más capas, dichas capas se pueden extrudir en etapas separadas, o al menos dos o todas de dichas capas pueden coextrusionarse en una misma etapa de extrusión, como se conoce bien en la materia. El término "(co)extrusión" en el presente documento también significa que la totalidad o parte de la capa o capas se forman simultáneamente usando una o más cabezas de extrusión. Por ejemplo, se puede usar triple extrusión para formar tres capas de cable.

Como es sabido, la composición de polímero de la invención y la primera y la segunda composiciones semiconductoras y la composición de revestimiento opcional y preferible se pueden producir antes o durante el proceso de producción de cables. Además, la composición polimérica de la capa de aislamiento, la primera y la segunda composición semiconductor y la composición de revestimiento opcionales y preferibles pueden comprender cada una independientemente una parte o la totalidad de los componentes de la misma antes de introducirse en la etapa de mezcla (fundida) a) del proceso de producción de cable.

Preferentemente, dicha parte o la totalidad de la composición de polímero, preferentemente al menos la poliolefina, está en forma de polvo, grano o gránulos, cuando se proporciona al proceso de producción de cable. Los gránulos pueden ser de cualquier tamaño y forma y pueden producirse por cualquier dispositivo de granulación convencional, tal como una extrusora de granulación.

De acuerdo con una realización, al menos la composición polimérica comprende dichos componentes adicionales opcionales. En esta realización, parte o la totalidad de dichos componentes adicionales se pueden añadir

1) por mezcla en estado fundido a la poliolefina, que puede estar en una forma tal como se obtiene a partir de un proceso de polimerización, y luego la mezcla fundida obtenida se granula y/o

2) por mezcla con los gránulos de la poliolefina, gránulos que pueden contener ya parte de dichos componentes adicionales. En esta opción 2) parte o la totalidad de los componentes adicionales se pueden mezclar en estado fundido junto con los gránulos y luego la masa fundida obtenida se granula; y/o una parte o la totalidad de los componentes adicionales pueden impregnarse en los gránulos sólidos.

En una segunda forma de realización alternativa, la composición de polímero se puede preparar en conexión con la línea de producción de cable, por ejemplo, proporcionando la poliolefina, preferentemente en forma de gránulos que opcionalmente pueden comprender parte del uno o más componentes adicionales, y combinados con todo o el resto de los componentes adicionales en la etapa de mezcla a) para proporcionar una mezcla (fundida) para la etapa b) del proceso de la invención. En el caso de que los gránulos de la poliolefina contengan parte de los componentes adicionales, entonces los gránulos se pueden preparar como se describe en la primera realización anterior.

Los componentes adicionales se seleccionan preferentemente entre al menos uno o más aditivos, preferentemente entre al menos uno o más agentes generadores de radicales libres, más preferentemente entre peróxidos, opcional y preferentemente, entre antioxidantes y opcionalmente entre retardantes de quemado como se ha mencionado anteriormente.

La etapa de mezcla a) de la composición de polímero proporcionada, la primera y segunda composiciones semiconductoras y la composición de revestimiento opcional y preferible se lleva a cabo preferentemente en la extrusora de cable. La etapa a) opcionalmente puede comprender una etapa de mezcla separada, por ejemplo, en una mezcladora, que precede a la extrusora de cable. La mezcla en la mezcladora separada precedente se puede llevar a cabo mezclando con o sin calentamiento externo (calentamiento con una fuente externa) de los componentes. Cualquier componente adicional de la composición de polímero o la primera y la segunda composición semiconductor y la composición de revestimiento opcional y preferible, si está presente y se añade durante el proceso de producción del cable, se pueden añadir en cualquier etapa y en cualquier punto a la extrusora de cable, o al mezclador separado opcional que precede al extrusor de cable. La adición de aditivos se puede hacer de manera simultánea o por separado como tal, preferentemente en forma líquida, o en un lote maestro bien conocido, y en cualquier etapa durante la etapa de mezcla (a).

Se prefiere que la mezcla (fundida) de la composición de polímero obtenida a partir de la etapa (a) de mezcla (fundida) esté constituida por la poliolefina de la invención como único componente de polímero. Los aditivos opcionales y preferibles se pueden añadir a la composición polimérica como tales o como una mezcla con un polímero portador, es decir, en forma del denominado lote maestro.

Lo más preferentemente, la mezcla de la composición polimérica de la capa aislante y la mezcla de cada una de la primera y segunda composiciones semiconductoras y la composición opcional y preferible de revestimiento obtenida de la etapa (a) es una mezcla fundida producida al menos en una extrusora.

En la realización preferida, se proporciona al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento de la invención al proceso de producción de cables en forma de gránulos preparados previamente.

En una realización preferida del proceso de producción de cable, se produce un cable de alimentación de CA de MV, HV o EHV reticulado, más preferentemente un cable de alimentación de CA de HV o EHV reticulado, que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna que comprende, preferentemente que consiste en, una primera composición semiconductor, una capa de aislamiento que comprende, preferentemente que consiste en, una composición polimérica reticulable de la invención que comprende una poliolefina y un agente de reticulación, preferentemente peróxido, como se define anteriormente, una capa semiconductor externa que comprende, preferentemente que consiste en, una segunda composición semiconductor, y la capa de revestimiento

opcional y preferible que comprende, preferentemente que consiste en, la composición de revestimiento, en la que al menos la composición polimérica de la capa aislante se reticula en presencia de dicho agente de reticulación, más preferentemente, en la que al menos la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna y la composición polimérica de la capa aislante se reticulan.

Si se reticulan, entonces el uno o más agentes de reticulación ya pueden estar presentes en la primera y segunda composición semiconductora antes de introducirse en la etapa de reticulación (c) o de introducirse durante la etapa de reticulación (c). El peróxido es el agente de reticulación preferido para dichas primera y segunda composiciones semiconductoras y para la composición de revestimiento opcional y preferible en caso de que cualquiera de dichas capas se reticule, y luego se incluye preferentemente en los gránulos de las composiciones semiconductoras y los gránulos de la composición de revestimiento antes de que la composición se use en el proceso de producción de cables como se describe anteriormente.

La reticulación se puede llevar a cabo a una mayor temperatura que se selecciona, como se sabe, dependiendo del tipo de agente de reticulación. Por ejemplo, son típicas temperaturas superiores a 150 °C, aunque sin limitación.

Capas aislantes para los cables de alimentación de CA de MV, HV o EHV, preferentemente para HV o EHV, en general tienen un espesor de al menos 2 mm, normalmente de al menos 2,3 mm, cuando se miden desde una sección transversal de la capa aislante del cable y el espesor aumenta al aumentar la tensión para la que está diseñada el cable.

Métodos de determinación

A menos que se indique lo contrario en la descripción o en la parte experimental, se utilizaron los siguientes métodos para las determinaciones de propiedades.

% p: % en peso

Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190 °C para polietilenos y se puede determinar a diferentes cargas, tal como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

Densidad

La densidad se midió de acuerdo con la norma ISO1183-2. La preparación de la muestra se ejecutó de acuerdo con la norma ISO1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

Peso molecular

Los Mz, Mw, Mn y MWD se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) para polímeros de bajo peso molecular como es sabido en el campo.

Contenido de comonomero

a) Cuantificación del contenido de alfa-olefinas en polietilenos lineales de baja densidad y polietilenos de baja densidad mediante espectroscopía de RMN:

El contenido de comonomero se determinó mediante espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN) ¹³C después de la asignación básica (J. Randall JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), 201-317 (1989)). Los parámetros experimentales se ajustaron para garantizar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica.

Específicamente, se empleó espectroscopía de RMN en estado de solución usando un espectrómetro Bruker Avance III 400. Se prepararon muestras homogéneas disolviendo aproximadamente 0,200 g de polímero en 2,5 ml de tetracloroetileno deuterado en tubos de muestra de 10 mm utilizando un bloque térmico y un horno de tubo rotatorio a 140 °C. Los espectros RMN de pulso único ¹³C desacoplados de protones con NOE (potencia cerrada) se registraron utilizando los siguientes parámetros de adquisición: un ángulo de giro de 90 grados, 4 barridos ficticios, 4096 transitorios, un tiempo de adquisición de 1,6 s, un ancho espectral de 20 kHz, una temperatura de 125 °C, un esquema de desacoplamiento de protones WALTZ de dos niveles y un retardo de relajación de 3,0 s. El FID resultante se procesó utilizando los siguientes parámetros de procesamiento: relleno cero a 32k puntos de datos y apodización usando una función de ventana gaussiana; cero automático y corrección de fase de primer orden y corrección de línea basal automática utilizando un polinomio de quinto orden restringido a la región de interés.

Las cantidades se calcularon utilizando relaciones corregidas simples de las integrales de señal de sitios representativos basadas en métodos bien conocidos en la técnica.

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

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

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de manera conocida en base a la determinación de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN). A continuación se ejemplifica la determinación del contenido de comonomero polar de acrilato de etilenetilo, acrilato de etilenbutilo y acrilato de etilenmetilo. Se prepararon muestras de película de los polímeros para la medición de FTIR: se usó un espesor de 0,5-0,7 mm para el acrilato de etilenbutilo y el acrilato de etilenetilo y un espesor de película de 0,10 mm para el acrilato de etilenmetilo en una cantidad de > 6 % en peso. Las películas se comprimieron usando una prensa de película Specac a 150 °C, aproximadamente a 5 toneladas, 1-2 minutos, y luego se enfriaron con agua fría de manera no controlada. Se midió el espesor exacto de las muestras de película obtenidas.

Después del análisis con FTIR, se dibujaron líneas basales en el modo de absorbancia para los picos a analizar. El pico de absorbancia para el comonomero se normalizó con el pico de absorbancia de polietileno (por ejemplo, la altura del pico para el acrilato de butilo o el acrilato de etilo a 3450 cm⁻¹ se dividió con la altura máxima del polietileno a 2020 cm⁻¹). El procedimiento de calibración de espectroscopía de RMN se realizó de manera convencional, que está bien documentada en la bibliografía, y se explica a continuación.

Para la determinación del contenido de acrilato de metilo se preparó una muestra de película de 0,10 mm de espesor. Después del análisis, se restó la absorbancia máxima para el pico del acrilato de metilo a 3455 cm⁻¹ con el valor de la absorbancia para la línea basal a 2475 cm⁻¹ ($A_{\text{metilacrilato}} - A_{2475}$). Luego, se restó el pico máximo de absorbancia para el pico de polietileno a 2660 cm⁻¹ con el valor de absorbancia para la línea basal a 2475 cm⁻¹ ($A_{2660} - A_{2475}$). La relación entre ($A_{\text{metilacrilato}} - A_{2475}$) y ($A_{2660} - A_{2475}$) se calculó entonces de manera convencional que está bien documentada en la bibliografía.

30 El % de peso se puede convertir a % molar mediante cálculos. Está bien documentado en la bibliografía.

Cuantificación del contenido de copolímero en polímeros mediante espectroscopía de RMN

El contenido de comonomero se determinó mediante espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN) después de la asignación básica (por ejemplo, "Espectros de RMN de polímeros y aditivos de polímeros", AJ Brandolini y DD Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc Nueva York). Los parámetros experimentales se ajustaron para asegurar la medición de los espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo, "200 y más experimentos de RMN: Curso práctico", S. Berger y S. Brauer, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Las cantidades se calcularon usando relaciones corregidas simples de las integrales de señal de sitios representativos de una manera conocida en la materia.

40

(2) Polímeros que contienen el 6 % en peso o inferior de unidades de comonomero polares

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de manera conocida en base a la determinación de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN). A continuación se ejemplifica la determinación del contenido de comonomero polar de acrilato de etilenbutilo y acrilato de etilenmetilo. Para la medición FT-IR se prepararon muestras de película de 0,05 a 0,12 mm de espesor como se describe anteriormente en el método 1). Se midió el espesor exacto de las muestras de película obtenidas.

Después del análisis con FT-IR se dibujaron las líneas basales en modo de absorbancia para los picos a analizar. La absorbancia máxima para el pico para el comonomero (por ejemplo, para el acrilato de metilo a 1164 cm⁻¹ y el acrilato de butilo a 1165 cm⁻¹) se restó con el valor de absorbancia para la línea basal a 1850 cm⁻¹ ($A_{\text{comonomero polar}} - A_{1850}$). Luego se restó el pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno a 2660 cm⁻¹ con el valor de absorbancia para la línea basal a 1850 cm⁻¹ ($A_{2660} - A_{1850}$). Entonces se calculó la relación entre ($A_{\text{comonomero}} - A_{1850}$) y ($A_{2660} - A_{1850}$). El procedimiento de calibración de espectroscopía de RMN se realizó de la manera convencional que está bien documentado en la bibliografía, como se describe anteriormente bajo el método 1).

El % de peso se puede convertir a % molar mediante cálculos. Está bien documentado en la bibliografía.

60 Ensayo para medidas de la tan δ en cables de 10 kV
Producción de cable

Los gránulos de polímeros de la composición de polímero de ensayo se usaron para producir la capa de aislamiento de los cables de ensayo de 10 kV en una línea de cable piloto Maillefer de tipo CCV. Los cables tienen un espesor de aislamiento nominal de 3,4 mm (la capa semiconductor interna tiene un espesor de 0,9 mm y la capa semiconductor externa tiene un espesor de 1 mm). La sección transversal del conductor era de 50 mm² de aluminio

65

trenzado. El cable se produjo como una construcción 1 + 2 (por ejemplo, primero se aplicó la capa interna semiconductora sobre el conductor y luego se aplicaron las dos capas restantes a través del mismo cabezal de extrusión al conductor que ya tenía aplicada la capa interna semiconductora). El material semiconductor utilizado como material semiconductor interno y externo fue LE0592 (un material semiconductor disponible en el mercado suministrado por Borealis). Los núcleos de cable se produjeron con una velocidad de línea de 1,6 m/min.

Longitud del cable:

Preparación de la muestra de cable:

12,5 m de cada cable estaban disponibles para los ensayos; la longitud de ensayo activa en los ensayos del factor de pérdida fue de aproximadamente 11 m. La longitud se selecciona para que esté de acuerdo con la norma IEC60502-2; es decir, ≥ 10 m de longitud de ensayo activa entre los anillos de protección del objeto de ensayo.

Acondicionamiento:

Los cables se tratan térmicamente en un horno ventilado a 70 °C durante 72 horas antes de las mediciones. Las muestras se guardan luego en bolsas de aluminio selladas hasta que se realicen las mediciones de la $\tan \delta$.

Método de ensayo:

Ambos extremos de los cables del factor de pérdida estaban equipados con paños de graduación de campo eléctrico. Cada terminación tenía 0,7 m de largo. Los extremos se colocaron en bolsas de plástico que se llenaron con gas SF₆ y se sellaron con cintas. El gas SF₆ se usó para aumentar la tensión de inicio de corona más allá de la tensión de ensayo máxima de ~55 kV.

Se introdujeron a 20 cm de los anillos de protección de conos de tensión. Se abrió un espacio de 2 mm en la pantalla de aislamiento. Se usó un tubo termorretráctil de 5 cm de espesor (Raychem) sobre los anillos de protección para evitar cualquier influencia de descargas parciales y/o corrientes de fuga de las terminaciones altamente estresadas durante las mediciones.

La longitud de ensayo activa se envolvió en una lámina de Al (6-7 capas) de 0,45 m de ancho y 0,2 mm de espesor. Posteriormente, esto se cubrió con un tubo termorretráctil de aislamiento continuo. Todas las mediciones de la $\tan \delta$ se realizaron con el cable enrollado dentro de un gran horno ventilado. Las terminaciones se montaron y se conectaron al transformador de alta tensión fuera del horno ventilado. Los anillos de protección también se ubicaron fuera del horno.

Para alcanzar condiciones isotérmicas dentro de todo el cable se requirió un período de 2 horas entre las mediciones a cada nivel de temperatura. De este modo, el cable se calienta por este horno y no por calentamiento del conductor.

Las tensiones de ensayo de 50 Hz correspondientes a una tensión conductora de 5, 10, 15, 20 y 25 kV/mm se determinaron una vez que se midieron las dimensiones de los cables.

El puente de la $\tan \delta$ era de tipo Schering Bridge Tettex 2801 H1-64. El sistema se verificó antes de las mediciones mediante el uso de patrones de $\tan \delta$.

Método para la determinación de la cantidad de dobles enlaces en la composición de polímero o en el polímero

El método describe en general la determinación de diferentes tipos de dobles enlaces y se utiliza la parte de la descripción que describe la determinación del contenido del grupo vinilo.

A) Cuantificación de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono por espectroscopía IR

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

La cantidad de cada uno de estos grupos (N) se determinó como el número de dobles enlaces carbono-carbono por mil átomos de carbono total (C=C/1000C) mediante:

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

en la que A es la absorbancia máxima definida como la altura del pico, E es el coeficiente de extinción molar del grupo en cuestión (l·mol⁻¹·mm⁻¹), L es el espesor de la película (mm) y D es la densidad del material (g·cm⁻³).

La cantidad total de enlaces C=C por mil átomos de carbono totales se puede calcular mediante la suma de N para los componentes que contienen C=C individuales.

5 Para las muestras de polietileno, los espectros infrarrojos de estado sólido se registraron usando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) en películas delgadas moldeadas por compresión (0,5-1,0 mm) a una resolución de 4 cm^{-1} y se analizaron en modo de absorción.

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

10 Para los polietilenos, se cuantificaron tres tipos de grupos funcionales que contenían C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno se calibró con un compuesto modelo diferente dando como resultado coeficientes de extinción individuales:

- 15
- vinilo (R-CH=CH_2) a través de 910 cm^{-1} basado en 1-deceno [dec-1-eno] dando $E = 13,13\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$
 - vinilideno (RR'C=CH_2) a través de 888 cm^{-1} basado en 2-metil-1-hepteno [2-metihept-1-eno] dando $E = 18,24\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$
 - trans-vinileno (R-CH=CH-R') a través de 965 cm^{-1} basado en trans-4-deceno [(E)-dec-4-eno] dando $E = 15,14\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$

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

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

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

- 30
- vinilo (R-CH=CH_2) a través de 910 cm^{-1} basado en 1-deceno [dec-1-eno] dando $E = 13,13\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$
 - vinilideno (RR'C=CH_2) a través de 888 cm^{-1} basado en 2-metil-1-hepteno [2-metihept-1-eno] dando $E = 18,24\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$

35 EBA:
Para sistemas de poli (etileno-co-butilacrilato) (EBA), se aplicó una corrección basal lineal entre aproximadamente 920 y 870 cm^{-1} .

40 EMA:
Para sistemas de poli (etileno-co-metilacrilato) (EMA) se aplicó una corrección basal lineal entre aproximadamente 930 y 870 cm^{-1} .

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

45 Para los sistemas que contienen especies que contienen C=C de bajo peso molecular, se realizó una calibración directa utilizando el coeficiente de extinción molar de la absorción de C=C en las especies de bajo peso molecular.

B) Cuantificación de los coeficientes de extinción molar mediante espectroscopía IR

50 Los coeficientes de extinción molar se determinaron de acuerdo con el procedimiento dado en la norma ASTM D3124-98 y la norma ASTM D6248-98. Los espectros infrarrojos de estado de solución se registraron usando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) equipado con una celda líquida de longitud de trayectoria de $0,1\text{ mm}$ a una resolución de 4 cm^{-1} .

55 El coeficiente de extinción molar (E) se determinó como $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$ a través de:

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

60 en la que A es la absorbancia máxima definida como la altura del pico, C es la concentración ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) y L es el espesor de la celda (mm).

Se utilizaron al menos tres soluciones de $0,18\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ en disulfuro de carbono (CS_2) y se determinó el valor medio del coeficiente de extinción molar.

65

Parte experimental

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

5 Las poliolefinas eran polietilenos de baja densidad producidas en un reactor de alta presión. La producción de polímeros de la invención y de referencia se describe a continuación. En cuanto a las alimentaciones de ATC, por ejemplo, el contenido de PA se puede dar como litro/hora o kg/h y se puede convertir a cualquier unidad usando una densidad de PA de 0,807 kg/litro para volver a calcularlo.

10 Ejemplo comparativo 1: polímero de polietileno producido en un reactor de alta presión

El etileno purificado se licuó por compresión y enfriamiento a una presión de 90 bares (0,9 MPa) y una temperatura de -30 °C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. El ATC (metiletilcetona (MEK)), aire y un iniciador radicalario de peróxido comercial disueltos en un disolvente se añadieron a las dos corrientes líquidas de etileno en cantidades individuales. Las dos mezclas se bombearon por separado a través de una serie de 4 intensificadores para alcanzar presiones de 2100-2300 bares (21-23 MPa) y temperaturas de salida de aproximadamente 40 °C. Estas dos corrientes se introdujeron respectivamente en el frontal (zona 1) (50 %) y en el lado (zona 2) (50 %) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros y longitudes interiores de las dos zonas del reactor eran de 32 mm y 200 m para la zona 1 y de 38 mm y 400 m para la zona 2. Se añadió MEK en cantidades de aproximadamente 216 kg/h en la corriente frontal para mantener un MFR₂ de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se pasó a través de una sección de calentamiento para alcanzar una temperatura suficiente para que comience la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas máximas de aproximadamente 250 °C y aproximadamente 318 °C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción a una temperatura de iniciación de la segunda zona de 165-170 °C. La solución de aire y peróxido se añadió a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas máximas objetivo. La mezcla de reacción se despresurizó mediante la válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó de gas sin reaccionar.

30 Ejemplo comparativo 2: polímero de polietileno producido en un reactor de alta presión

El etileno purificado se licuó por compresión y enfriamiento a una presión de 90 bares (0,9 MPa) y una temperatura de -30 °C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. El ATC (metiletilcetona, MEK), aire y un iniciador radicalario de peróxido comercial disueltos en un disolvente se añadieron a las dos corrientes de etileno líquido en cantidades individuales. En este caso también se añadió 1,7-octadieno al reactor en una cantidad de aproximadamente 24 kg/h. Las dos mezclas se bombearon por separado a través de una serie de 4 intensificadores para alcanzar presiones de 2200-2300 bares (22-23 MPa) y temperaturas de salida de aproximadamente 40 °C. Estas dos corrientes se introdujeron respectivamente en el frontal (zona 1) (50 %) y en el lado (zona 2) (50 %) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros y longitudes interiores de las dos zonas del reactor fueron de 32 mm y 200 m para la zona 1 y de 38 mm y 400 m para la zona 2.

Se añadió MEK en cantidades de aproximadamente 205 kg/h en la corriente frontal para mantener un MFR₂ de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se pasó a través de una sección de calentamiento para alcanzar una temperatura suficiente para que comience la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas máximas de aproximadamente 253 °C y aproximadamente 290 °C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción a una temperatura de iniciación de la segunda zona de 168 °C. La solución de aire y peróxido se añadió a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas máximas objetivo. La mezcla de reacción se despresurizó mediante la válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó de gas sin reaccionar.

50 Ejemplo de invención 1: polímero de polietileno producido en un reactor de alta presión

El etileno con ATC reciclado se comprimió en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio para alcanzar una presión de reacción inicial de aproximadamente 2700 bar (27 MPa). El rendimiento total del compresor fue de 30 toneladas por hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 5,6 kg/hora de propionaldehído junto con aproximadamente 89 kg de propileno/hora como agentes de transferencia de cadena para mantener un MFR de 1,9 g/10 min. La mezcla comprimida se calentó a 163 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontal con un diámetro interior de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores radicalarios de peróxido disponibles en el mercado disueltos en isododecano justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara temperaturas máximas de aproximadamente 286 °C, después de lo cual se enfrió a aproximadamente 215 °C. Las siguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción máximas fueron de 285 °C y 268 °C, respectivamente, con un enfriamiento entre medias a 230 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retroceso, se enfrió y el polímero se separó de un gas sin reaccionar.

65

Ejemplo de la invención 2: polímero de polietileno producido en un reactor de alta presión

El etileno con ATC reciclado se comprimió en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio para alcanzar la presión de reacción inicial de unos 2580 bar (25,8 MPa). El rendimiento total del compresor fue de 30 toneladas por hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 14,4 kg/hora de propionaldehído para mantener un MFR de aproximadamente 2,0 g/10 min. La mezcla comprimida se calentó a 164 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontal con un diámetro interior de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores radicalarios de peróxido disponibles en el mercado disueltos en isododecano justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcance temperaturas máximas de aproximadamente 305 °C, después de lo cual se enfrió a aproximadamente 208 °C. Las siguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción máximas fueron de 286 °C y 278 °C, respectivamente, con un enfriamiento entre medias a 237 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retroceso, se enfrió y el polímero se separó de un gas sin reaccionar.

Ejemplo de invención 3: polímero de polietileno producido en un reactor de alta presión

El etileno con ATC reciclado se comprimió en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio para alcanzar una presión de reacción inicial de aproximadamente 2800 bar (28 MPa). El rendimiento total del compresor fue de 30 toneladas por hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 3,6 kg/hora de propionaldehído junto con aproximadamente 138 kg/hora de propileno como agentes de transferencia de cadena para mantener un MFR de 2,1 g/10 min. En el presente documento también se añadió 1,7-octadieno al reactor en una cantidad de 30,7 kg/h. La mezcla comprimida se calentó a 167 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontal con un diámetro interior de unos 40 mm y una longitud total de 1200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores radicalarios de peróxido disponibles en el mercado disueltos en isododecano justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara temperaturas máximas de aproximadamente 271 °C, tras lo cual se enfrió a aproximadamente 195 °C. Las siguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción máximas fueron de 269 °C y 247 °C, respectivamente, con un enfriamiento entre medias a 216 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retroceso, se enfrió y el polímero se separó de un gas sin reaccionar.

Ejemplo de invención 4: polímero de polietileno producido en un reactor de alta presión

El etileno con ATC reciclado se comprimió en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio para alcanzar la presión de reacción inicial de unos 2745 bar (27,5 MPa). El rendimiento total del compresor fue de 30 toneladas por hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 2,8 kg/hora de propionaldehído junto con aproximadamente 77 kg/hora de propileno como agentes de transferencia de cadena para mantener un MFR de 1,8 g/10 min. En el presente documento también se añadió 1,7-octadieno al reactor en una cantidad de 28,7 kg/h y acrilato de butilo hasta una cantidad de aproximadamente 26 kg/h. La mezcla comprimida se calentó a 161 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontal con un diámetro interior de unos 40 mm y una longitud total de 1200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores radicalarios de peróxido disponibles en el mercado disueltos en isododecano justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara temperaturas máximas de aproximadamente 286 °C, tras lo cual se enfrió a aproximadamente 233 °C. Las siguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción máximas fueron de 280 °C y 266 °C, respectivamente, con un enfriamiento entre medias a 237 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retroceso, se enfrió y el polímero se separó de un gas sin reaccionar.

Resultados experimentales:

Aceite mineral = lubricante a base de aceite mineral, M-RARUS PE KPL 201, proveedor ExxonMobil

PAG = lubricante a base de polialquilenglicol, Syntheso D201N de Klueber.

PA = propionaldehído (número CAS: 123-38-6)

MEK = metiletilcetona.

Propiedades de la resina base	Ej. inv. 1	Ej. inv. 2	Ej. inv. 3	Ej. inv. 4	Ej. Ref. 1	Ej. Ref. 2
MFR _{2,16 kg, 190 °C} [g/10 min]	1,9	2,1	2,1	1,8	2,0	2,0
Densidad [kg/m ³]	924	922	921,3	921,2	922	922
Vinilo [C=C/1000C]	0,32	0,13	0,59	0,53	0,11	0,25

Los resultados en las tablas a continuación muestran que las composiciones poliméricas de la invención producidas en un proceso de AP que utiliza aceite mineral como lubricante para compresores han reducido las pérdidas a altas tensiones y altas temperaturas expresadas como tan delta medida a 50 Hz.

Tabla 1. Tan delta (50 Hz) a 25 kV/mm y 130 °C de cables reticulados de 10 kV.

Polímero	Aceite de compresor	Tan delta (10^{-4})
Ej. Comp. 1	PAG	13,2
Ej. inv. 1	Aceite mineral	5,4
Ej. inv. 2	Aceite mineral	6,8

Tabla 2. Tan delta (50 Hz) a 25 kV/mm y 130 °C de cables reticulados de 10 kV.

Polímero	Aceite de compresor	Tan delta (10^{-4})
Ej. Comp. 2	PAG	16,1
Ej. inv. 3	Aceite mineral	3,4
Ej. inv. 4	Aceite mineral	4,8

La capa de revestimiento se coextruye en una extrusora de cable de manera convencional como capa de protección (externa) del cable final de la invención. La capa de revestimiento preferible del cable contribuye adicionalmente a la mejora de las propiedades eléctricas de CA al proporcionar una capa mecánicamente protectora.

REIVINDICACIONES

1. Un cable de alimentación de corriente alterna (CA), que comprende un conductor rodeado por al menos una capa semiconductor interna que comprende una primera composición semiconductor, una capa de aislamiento que comprende una composición de polímero, una capa semiconductor externa que comprende una segunda composición semiconductor y opcionalmente una capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento, en ese orden, en la que la composición polimérica de la capa aislante comprende una poliolefina y un agente de reticulación; en la que la poliolefina es un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado y opcionalmente con uno o más comonómeros adicionales; en la que la composición polimérica de la capa aislante tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $12,0 \times 10^{-4}$ o inferior, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo para medidas de la $\tan \delta$ en cables de 10 kV" como se describe en la parte de la descripción en "Métodos de determinación".
2. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica de la capa aislante tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) preferentemente de $11,0 \times 10^{-4}$ o inferior, preferentemente de $0,01 - 10,0 \times 10^{-4}$, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo para medidas de la $\tan \delta$ en cables de 10 kV" como se describe en la parte de la descripción en "Métodos de determinación".
3. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica de la capa de aislamiento tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $0,01 - 10,0 \times 10^{-4}$, preferentemente de $0,1 - 9,0 \times 10^{-4}$, más preferentemente de $0,3 - 8,0 \times 10^{-4}$, más preferentemente de $0,5 - 7,0 \times 10^{-4}$, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C según el "Ensayo para medidas de la $\tan \delta$ en cables de 10 kV" como se describe en la parte de la descripción en "Métodos de determinación".
4. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliolefina se puede obtener mediante un proceso a alta presión que comprende
 - (a) comprimir uno o más monómeros bajo presión en un compresor, usando un lubricante para compresores para su 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 la que en la etapa a) el lubricante para compresores comprende un aceite mineral.
5. El cable de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el lubricante para compresores comprende aceite blanco como el aceite mineral y es adecuado para la producción de polímeros para la industria alimentaria o médica.
6. El cable de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que el aceite mineral es un aceite mineral blanco que cumple con los requisitos dados para el aceite mineral blanco en la Directiva Europea 2002/72/CE de 6 de agosto de 2002, Anexo V, para plásticos usados en contacto con alimentos.
7. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de reticulación es peróxido.
8. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el comonómero poliinsaturado consiste en una cadena de carbono lineal con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 carbonos entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal, más preferentemente, dicho comonómero poliinsaturado es un dieno, preferentemente 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, incluso más preferentemente un dieno que se selecciona entre dienos C_8-C_{14} no conjugados o mezclas de los mismos, más preferentemente seleccionados entre 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, incluso más preferentemente entre 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno o cualquier mezcla de los mismos.
9. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las composiciones semiconductoras interna y exterior comprende independientemente una carga conductora, preferentemente un negro de humo, más preferentemente un negro de humo que tiene una o más de las siguientes propiedades: i) un tamaño de partícula primaria de al menos 5 nm que se define como el diámetro de partícula promedio en número según el procedimiento D de la norma ASTM D3849-95a, ii) un índice de absorción de yodo (IAN) de al menos 10 mg/g, preferentemente de 10 a 300 mg/g, cuando se determina de acuerdo con la norma ASTM D-1510-07; y/o iii) un índice de absorción de (ftalato de dibutilo) DBP (=índice de aceite) de al menos 30 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$, preferentemente de 60 a 300 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$, cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2414-06a, preferentemente todas las propiedades anteriores (i)-(iii).

10. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cable comprende una capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento que preferentemente comprende una poliolefina (j) que es un homopolímero o copolímero de poliolefina, seleccionado preferentemente entre un polipropileno (PP), polietileno (PE), o cualquier mezcla de los mismos.
- 5 11. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento se reticula en presencia de dicho agente de reticulación.
- 10 12. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna y la composición de polímero de la capa aislante están reticuladas.
- 15 13. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un cable de alimentación de CA de MV, HV o EHV, preferentemente un cable de alimentación de CA de HV o EHV.
- 20 14. Un proceso para producir un cable de alimentación de corriente alterna (CA) como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-12, en el que el proceso comprende las etapas de
- 25 – aplicar sobre un conductor una capa semiconductora interna que comprende una primera composición semiconductora, una capa de aislamiento que comprende una composición polimérica, una capa semiconductora externa que comprende una segunda composición semiconductora, y opcional y preferentemente, una capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento y
- opcionalmente, reticular al menos la poliolefina de la composición de polímero de la capa aislante, opcional y preferentemente, la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna, opcionalmente la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora externa y opcionalmente la composición de revestimiento de la capa de revestimiento opcional y preferible, en presencia de un agente de reticulación y en condiciones de reticulación.
- 30 15. El uso de la composición polimérica que comprende una poliolefina y un agente de reticulación y en el que la composición polimérica tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $12,0 \times 10^{-4}$ o inferior, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo para medidas de la $\tan \delta$ en cables de 10 kV" como se describe en la parte de la descripción en "Métodos de determinación", como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-8 anteriores, para producir una capa de aislamiento de un cable de alimentación de CA de MV, HV o EHV, preferentemente de un cable de alimentación de CA de HV o EHV, como se define en cualquiera de las
- 35 anteriores reivindicaciones 1-13.