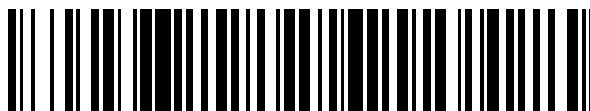


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 266**

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

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010** **E 10189853 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019** **EP 2450910**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2020

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
NILSSON, ULF;
CAMPUS, ALFRED y
SMEDBERG, ANNIKA

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 750 266 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 al uso de la composición de polímero en una capa de aislamiento de un cable de alimentación, a un cable de alimentación que comprende la composición de polímero y a un proceso para la producción del cable.

10 Antecedentes de la técnica

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

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

Carga de espacio

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, puesto que este depende solo de una propiedad del material, en concreto, la permitividad relativa (la constante dieléctrica) con dependencia conocida de la temperatura. 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 de espacio, dentro del aislamiento. Las cargas de espacio dentro del aislamiento distorsionarán el campo eléctrico y pueden conducir a puntos de carga eléctrica muy alta, posiblemente tan alta que se producirá un fallo dieléctrico.

Normalmente, las cargas de espacio se localizan 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, las homocargas, en cambio, reducirán el campo eléctrico.

Tan δ (pérdidas dieléctricas)

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

- Las pérdidas bajas significan 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 la línea de alimentación.
- Las pérdidas bajas reducirán el riesgo de fugas térmicas, es decir, una situación inestable donde la temperatura del aislamiento aumentará debido a la tan δ . Cuando se aumenta la temperatura, normalmente la tan δ también aumentará. Esto aumentará, además, las pérdidas dieléctricas y, por tanto, la temperatura. Los resultados serán un fallo dieléctrico del cable que necesita reemplazarse.

Lubricantes de compresores

El proceso de HP se opera típicamente a altas presiones de hasta 400 MPa (4.000 bares). En los sistemas de reactores de HP conocidos, el/los monómero/s de partida necesita/n comprimirse (presurizarse) antes de introducirse en el reactor de polimerización de alta presión real. Los lubricantes de compresores se usan convencionalmente en el/los hipercompresor/es para la lubricación de cilindros para posibilitar la etapa de compresión mecánicamente exigente del/de los monómero/s de partida. Se sabe bien que las pequeñas cantidades del lubricante normalmente se filtran a través de los sellos al reactor y se mezclan con el/los monómero/s. En consecuencia, la mezcla de reacción contiene trazas (hasta cientos de ppm) del lubricante de compresor durante la etapa de polimerización real del/de los monómero/s. Estas trazas de los lubricantes de compresores pueden tener un efecto sobre las propiedades eléctricas del polímero final.

Como ejemplos de lubricantes de compresores comerciales, por ejemplo, el polialquilen glicol (PAG): $R-[C_xR_yH_z-O]_n-H$, en donde R puede ser H o hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada y x, y, z, n son números enteros independientes que pueden variar de una manera conocida, y los lubricantes basados en un aceite mineral (subproducto en la destilación del petróleo) se pueden mencionar.

Los lubricantes de compresores que se basan en aceites minerales que cumplen los requisitos establecidos del aceite mineral blanco en la Directiva Europea 2002/72/CE, Anexo V, para plásticos usados en contacto con alimentos, se usan, por ejemplo, para la polimerización de polímeros, especialmente para la industria alimentaria y farmacéutica. Tales lubricantes basados en aceite mineral contienen normalmente aditivo/s de lubricidad y también pueden contener otro tipo de aditivo/s, tal/es como antioxidantes.

El documento WO2009012041 de Dow desvela que en el proceso de polimerización de alta presión, en donde los compresores se usan para la presurización de los reactivos, es decir, uno o más monómeros, el lubricante de compresor puede tener un efecto sobre las propiedades del polímero polimerizado. El documento describe el uso de un poliéter de poliol que comprende una o ninguna funcionalidad hidroxilo como lubricante de compresor para la prevención de la reticulación prematura particularmente de poliolefinas de HP modificadas con silano. El documento WO2009012092 de Dow desvela una composición que comprende (i) una poliolefina de HP libre de funcionalidad silano y (ii) un poliéter de poliol hidrófobo de tipo PAG en donde al menos el 50 % de sus moléculas comprenden no más de una sola funcionalidad hidroxilo. El componente (ii) parece originarse a partir de un lubricante de compresor. La composición es, entre otros, para aplicaciones de W&C y se indica que reduce las pérdidas dieléctricas en cables de alimentación de MV y HV, véase página 2, párrafo 0006. En ambas aplicaciones, se indica que los grupos hidrófilos (por ejemplo, grupos hidroxilo) presentes en el lubricante de compresor pueden dar como resultado una absorción de agua aumentada por parte del polímero, lo que a su vez puede aumentar las pérdidas eléctricas o, respectivamente, un quemado prematuro, cuando el polímero se usa como material de capa de cable. Los problemas se resuelven mediante un tipo de PAG específico de lubricante con una cantidad reducida de funcionalidades hidroxilo.

Existe la necesidad continua en el campo de los polímeros de hallar polímeros que sean adecuados para aplicaciones de polímeros exigentes, tales como aplicaciones de alambres y cables con altos requisitos y normas estrictas.

Objetos de la invención

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

En un primer aspecto, la invención proporciona 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 donde la composición de polímero de la capa de aislamiento comprende una poliolefina y un agente de reticulación, en donde la poliolefina es un copolímero de LDPE; en donde la composición de polímero de la capa de aislamiento tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $12,0 \times 10^{-4}$ o menos, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo de mediciones de Tan δ en cables de 10 kV", tal como se describe en la parte descriptiva en los "Métodos de determinación"; y en donde la poliolefina de la composición de polímero se obtiene mediante un proceso de alta presión que comprende

- (a) comprimir uno o más monómeros a presión en un compresor, usando un lubricante de compresor de aceite mineral para la 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 otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la producción de un cable de alimentación de corriente alterna (CA), tal como se define en el presente documento, en donde el proceso comprende las etapas de: en un proceso de alta presión

- (a) comprimir uno o más monómeros de olefina a presión en un compresor, usando un lubricante de compresor de aceite mineral para la lubricación,
- (b) polimerizar dicho monómero opcionalmente junto con uno o más comonómeros en una zona de polimerización,
- (c) separar la poliolefina obtenida, que es un copolímero de LDPE, de los productos sin reaccionar y recuperar la poliolefina separada en una zona de recuperación;
- (d) obtener una composición de polímero que comprende dicha poliolefina y un agente de reticulación;
- (e) aplicar sobre un conductor una capa semiconductor interna que comprende una primera composición semiconductor, una capa de aislamiento que comprende dicha composición de polímero de la Etapa (d), una capa semiconductor externa que comprende una segunda composición semiconductor y, opcionalmente, una capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento, y
- (f) opcionalmente, reticular al menos la poliolefina de la composición de polímero de la capa de aislamiento.

En un aspecto adicional, la invención proporciona el uso de una composición de polímero que comprende una

poliolefina y un agente de reticulación, tal como se define en el presente documento, para la producción de 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, tal como se define en el presente documento. La invención y los objetos adicionales de la misma se describen y definen con detalle a continuación.

5 Descripción de la invención

10 El cable de la invención también se denomina en el presente documento de manera breve como "cable". La composición de polímero de la capa de aislamiento del cable también se denomina en el presente documento de manera breve como "Composición de polímero" o "composición de polímero". El término "tan δ " o "tan delta", tal como se usa en el presente documento, significa tangente delta, que es una medida bien conocida de la pérdida dieléctrica. Tal como se ha mencionado, el método para la determinación de la tan delta se describe a continuación en los "Métodos de determinación".

15 El término "conductor" significa en el presente documento anteriormente y a continuación que el conductor comprende uno o más alambres. Además, el cable puede comprender uno o más de tales conductores. Preferentemente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más alambres de metal.

20 La composición de polímero de la capa de aislamiento tiene pérdidas dieléctricas sorprendentemente reducidas expresadas como tan delta a alta temperatura y alta carga. Las pérdidas dieléctricas se deben tanto a la oscilación de los dipolos (tales como carbonilos) como a la conducción de los portadores de carga libre (electrones, iones). La importancia relativa de estos mecanismos depende de parámetros, tales como la temperatura, el campo eléctrico y la frecuencia durante la medición. A temperatura ambiente y 50 Hz, el principal contribuyente son claramente los dipolos. Sin embargo, a temperaturas por encima del punto de fusión, especialmente en un campo eléctrico alto, la contribución de los portadores de carga libre ha aumentado de manera significativa.

25 La composición de polímero con pérdidas dieléctricas inesperadamente bajas a alta carga y altas temperaturas tiene, por tanto, de manera ventajosa, baja conductividad y es un material de capa altamente adecuado en las capas de aislamiento de los cables de alimentación, preferentemente de los cables de alimentación de corriente alterna (CA). Además, las pérdidas dieléctricas inesperadamente bajas se mantienen incluso cuando la composición de polímero está rodeada por las capas semiconductoras.

30 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, entonces se obtiene un cable de alimentación de CA superior que es particularmente adecuado para su uso como cable de alimentación de CA de media tensión (MV), alta tensión (HV) o 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.

35 La poliolefina de la composición de polímero se produce en un proceso de alta presión (HP) que 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 usando un lubricante de compresor de aceite mineral para la lubricación, una zona de polimerización para b) polimerizar el/los monómero/s en uno o más reactores de polimerización y una zona de recuperación para c) separar los productos sin reaccionar en uno o más separadores y para recuperar el polímero separado. Además, la zona de recuperación del sistema de reactor de HP típicamente comprende una sección de mezclado y peletización, tal como una extrusora de peletización, después del/de los separador/es, para la recuperación del polímero separado en forma de pellas. El proceso se describe con más detalle a continuación.

40 De manera sorprendente, cuando se usa un aceite mineral en compresores para la lubricación de cilindros en un sistema de reactor de HP para la compresión del/de los monómero/s de partida, entonces la poliolefina resultante tiene pérdidas dieléctricas sorprendentemente bajas a alta carga y altas temperaturas que contribuyen a las excelentes propiedades eléctricas de la composición de polímero en una capa de aislamiento del cable, tal como se ha indicado anteriormente o se indica a continuación.

45 El lubricante de compresor significa en el presente documento un lubricante usado en el/los compresor/es, es decir, en el/los hipercompresor/es, para la lubricación de cilindros.

50 La capa de aislamiento del cable comprende una composición de polímero que tiene una pérdida dieléctrica expresada como tan δ (50 Hz) de $12,0 \times 10^{-4}$ o menos, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo de mediciones de Tan δ en cables de 10 kV", tal como se describe a continuación en los "Métodos de determinación"; y en donde la poliolefina de la composición de polímero es obtenible mediante un proceso de alta presión que comprende

55 (a) comprimir uno o más monómeros a presión en un compresor, usando un lubricante de compresor para la lubricación,

60 (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,

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

La composición de polímero resultante tiene las pérdidas dieléctricas reducidas ventajosas mencionadas anteriormente a altas temperaturas y alta carga.

10 Las expresiones "obtenible mediante el proceso" o "producido/a mediante el proceso" se usan en el presente documento de manera indistinta y significan la categoría "producto mediante proceso", es decir, que el producto tiene una característica técnica que se debe al proceso de preparación.

15 Incluso más preferentemente, la composición de polímero de la capa de aislamiento tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $11,0 \times 10^{-4}$ o menos, preferentemente de $0,01 - 10,0 \times 10^{-4}$, más 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 de acuerdo con el "Ensayo de mediciones de $\tan \delta$ en cables de 10 kV", tal como se describe a continuación en los "Métodos de determinación".

20 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.

25 El término "reticulable" significa que la composición de polímero se puede reticular usando uno o varios agentes de reticulación antes del uso en la aplicación final de la misma. La composición de polímero reticulable comprende la poliolefina y el agente de reticulación. Se prefiere que la poliolefina de la composición de polímero esté reticulada. La reticulación de la composición de polímero se lleva a cabo al menos con el agente de reticulación de la composición de polímero de la invención. Además, la composición de polímero reticulada o, respectivamente, la poliolefina reticulada, se reticula lo más preferentemente mediante la reacción por radicales con un agente de generación de radicales libres. La composición de polímero reticulada tiene una red típica, entre otros, reticulaciones interpoliméricas (puentes), tal como se sabe bien en el campo. Tal como resulta evidente para una persona experta, el polímero reticulado puede ser 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, tal como se indica o resulta evidente a partir del contexto. Por ejemplo, la presencia del agente de reticulación en la composición de polímero o el tipo y la propiedad de composición, tal como el MFR, la densidad y/o el grado de insaturación, del componente de poliolefina se definen, a menos que se indique de otra manera, 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 de polímero reticulada.

35 El agente de reticulación preferido de la composición de polímero es uno o varios agentes de generación de radicales libres, más preferentemente uno o varios peróxidos.

40 Por consiguiente, la presente composición de polímero reticulada preferible es obtenible mediante la reticulación con peróxido, tal como se ha definido anteriormente o se define a continuación. Las expresiones "obtenible mediante la reticulación", "reticulado/a con" y "composición de polímero reticulada" se usan en el presente documento de manera indistinta y significan que la etapa de reticulación proporciona una característica técnica adicional a la composición de polímero, tal como se explicará a continuación.

50 Resulta evidente para una persona experta que el cable puede comprender, opcionalmente, una o más capas distintas que comprenden una o más pantallas, una o más capas de revestimiento u otra/s capa/s protectora/s, capa/s que se usa/n de manera convencional en el campo de W&C.

55 Los siguientes subgrupos, propiedades y realizaciones preferibles 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 por igual y de manera independiente a las composiciones y capas como tales, así como al cable reticulable y al cable reticulado, tal como se ha definido anteriormente o se define a continuación.

60 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, basándose en el peso total de la composición de polímero.

65 El peróxido es el agente de reticulación preferido. Los ejemplos no limitantes son los peróxidos orgánicos, tales como di-terc-amilperóxido, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, terc-butilcumilperóxido, di(terc-butil)peróxido, dicumilperóxido, butil-4,4-di(terc-butilperoxi)-valerato, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, terc-butilperoxibenzoato, dibenzoilperóxido, di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 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 de 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, dicumilperóxido, terc-butilcumilperóxido, di(terc-butil)peróxido o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente, el peróxido es dicumilperóxido.

5 Además del/de los agente/s de reticulación, la composición de polímero con las propiedades eléctricas ventajosas puede comprender uno o varios componentes adicionales, tal/es como uno o varios componentes de polímero opcionales y/o uno o más aditivos. Como aditivos opcionales, la composición de polímero puede contener uno o varios antioxidantes, uno o varios estabilizantes, uno o varios aditivos retardantes de arborescencia en agua, uno o varios adyuvantes de procesamiento, uno o varios retardantes de quemado, uno o varios desactivadores de metal, uno o
10 varios aceleradores de reticulación, uno o varios aditivos retardantes de llama, uno o varios neutralizantes de ácido o iones, una o varias cargas inorgánicas, uno o varios estabilizantes de tensión o cualquier mezcla de los mismos.

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

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

1. antioxidante/s fenólico/s que contiene/n azufre, preferentemente seleccionado/s de tiobisfenol/es, siendo los más preferidos el 4,4'-tiobis (2-terc-butil-5-metilfenol) (número de CAS: 96-69-5), el 2,2'-tiobis (6-t-butil-4-metilfenol), el 4,4'-tiobis (2-metil-6-t-butilfenol), el tiodietileno bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato o el 4,6-bis (octiltiometil)-o-cresol (CAS: 110553-27-0) o los derivados de los mismos; o cualquier mezcla de los mismos,
2. otros compuestos de tio, como el di-estearil-tio-dipropionato o compuestos similares con diversas longitudes en las cadenas de carbono; o mezclas de los mismos,
3. o cualquier mezcla de 1) y 2).

El grupo 1) anterior es el/los antioxidante/s preferido/s.

20 En esta realización preferible, la cantidad de un antioxidante es preferentemente del 0,005 al 2,5 % en peso, basándose en el peso de la Composición de polímero. El/los antioxidante/s se añade/n 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, basándose en el peso de la
35 composición de polímero.

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

40 El retardante de quemado (SR) es un tipo de aditivo bien conocido en el campo y puede prevenir, entre otros, la reticulación prematura. Tal como también se sabe, los SR 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 los dímeros de monómeros de alfa-metil alqueniolo aromáticos, preferentemente el 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, los difeniletlenos sustituidos o no sustituidos, los derivados de quinona, los derivados de hidroquinona, los ésteres y éteres monofuncionales que contienen vinilo, los hidrocarburos monocíclicos que tienen al menos dos o más
45 enlaces dobles o las mezclas de los mismos. Preferentemente, la cantidad de un retardante de quemado se encuentra dentro del intervalo del 0,005 al 2,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo del 0,005 al 1,5 % en peso, basándose en el peso de la Composición de polímero. Los intervalos preferidos adicionales 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, basándose en el peso de la composición de polímero. El SR preferido de la composición de polímero es el 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (número de CAS 6362-80-7).

50 La composición de polímero de la invención comprende típicamente 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, basándose en el peso total del/de los componente/s de polímero presente/s en la composición de polímero. La composición de polímero preferida consiste en poliolefina como único componente de polímero. La expresión significa que la composición de polímero no contiene componentes de polímero adicionales, sino la poliolefina como único componente de polímero. Sin embargo, se debe entender en el presente documento que la composición de polímero
55 puede comprender uno o varios componentes adicionales distintos de los componentes de polímero, tal/es como el/los aditivo/s que, opcionalmente, se puede/n añadir en una mezcla con un polímero de vehículo, es decir, en la denominada mezcla madre.

60 En una realización incluso más preferible del cable, al menos la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna y la composición de polímero de la capa de aislamiento se reticulan antes de la aplicación de uso final del cable. Asimismo, la composición de revestimiento de la capa de revestimiento, opcional y preferible, se

puede reticular.

Además, cada una de la primera y segunda composiciones semiconductoras y la composición de revestimiento, opcional y preferible, cuando se reticula, puede comprender cualquier agente de reticulación y preferentemente se reticula de una 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, puede ser reticulable mediante un peróxido o mediante grupos reticulables, tales como mediante grupos silano hidrolizables. El peróxido se usa preferentemente en las cantidades proporcionadas anteriormente. Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en el polímero de la composición mediante la copolimerización de olefina, preferentemente etileno, monómero/s con comonómeros que contienen grupos silano o mediante el injerto del polímero con compuestos que contienen grupos silano, es decir, mediante la modificación química del polímero mediante la adición de grupos silano principalmente en una reacción por radicales. Tales comonómeros y compuestos que contienen grupos silano se conocen bien en el campo y, por ejemplo, están disponibles en el mercado. Los grupos silano hidrolizables se reticulan después típicamente mediante la hidrólisis y posterior condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y H₂O de una manera conocida en la técnica. Asimismo, la técnica de reticulación de silano se conoce bien en la técnica.

La invención se dirige también a un proceso para la producción de un cable de alimentación de corriente alterna (CA) reticulable y reticulado, tal como se ha definido anteriormente o se define a continuación, usando la composición de polímero de la invención.

Componente de poliolefina de la composición de polímero de la capa de aislamiento del cable

Las siguientes realizaciones, propiedades y subgrupos preferibles del componente de poliolefina adecuados para la composición de polímero son generalizables, de tal manera que estos se pueden usar en cualquier orden o combinación para definir adicionalmente las realizaciones preferibles de la composición de polímero. Además, resulta evidente que la descripción proporcionada se aplica a la poliolefina antes de que se reticule.

La poliolefina es un copolímero de una olefina con uno o más comonómeros. Tal como se sabe bien, el "comonómero" se refiere a unidades de comonómero copolimerizables.

La poliolefina puede ser, por ejemplo, un polímero disponible en el mercado o se puede preparar de acuerdo con o de manera análoga a un proceso de polimerización conocido descrito en la literatura química. La poliolefina es un polietileno de baja densidad LDPE producido en un proceso de alta presión. El significado del polímero de LDPE se conoce bien y se documenta en la literatura. Aunque el término LDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad, se entiende que el término no limita el intervalo de densidades, sino que abarca los polietilenos de HP como el LDPE con densidades bajas, medias y más altas. El término LDPE describe y distingue solo la naturaleza del polietileno de HP con características típicas, tales como una arquitectura de ramificación diferente, en comparación con el PE producido en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas.

El LDPE es un copolímero de etileno de baja densidad con uno o más comonómeros (denominado en el presente documento como copolímero de LDPE). El uno o más comonómeros del copolímero de LDPE se selecciona/n preferentemente del/de los comonómero/s polar/es, el/los comonómero/s no polar/es o de una mezcla del/de los comonómero/s polar/es y el/los comonómero/s no polar/es, tal como se ha definido anteriormente o se define a continuación. Además, dicho copolímero de LDPE, tal como dicha poliolefina, puede estar opcionalmente insaturado.

Como comonómero polar para el copolímero de LDPE tal como dicha poliolefina, se puede/n usar el/los comonómero/s que contiene/n grupo/s hidroxilo, grupo/s alcoxi, grupo/s carbonilo, grupo/s carboxilo, grupo/s éter o grupo/s éster o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, el/los comonómero/s que contiene/n grupo/s carboxilo y/o éster se usan como dicho comonómero polar. Todavía más preferentemente, el/los comonómero/s polar/es del copolímero de LDPE se selecciona/n de los grupos de acrilato/s, metacrilato/s o acetato/s o cualquier mezcla de los mismos. Si está/n presente/s en dicho copolímero de LDPE, el/los comonómero/s polar/es se selecciona/n 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 de acrilatos de alquilo C₁- a C₆-, metacrilatos de alquilo C₁- a C₆- o acetato de vinilo. Todavía más preferentemente, dicho copolímero de LDPE polar es un copolímero de etileno con acrilato de alquilo C₁- a C₄-, tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo o cualquier mezcla de los mismos.

Como comonómero/s no polar/es para el copolímero de LDPE, tal como dicha poliolefina, se puede/n usar el/los comonómero/s distinto/s de los comonómeros polares definidos anteriormente. Preferentemente, los comonómeros no polares son distintos del/de los comonómero/s que contienen grupo/s hidroxilo, grupo/s alcoxi, grupo/s carbonilo, grupo/s carboxilo, grupo/s éter o grupo/s éster. Un grupo de comonómero/s no polar/es preferible/s comprende, preferentemente consiste en, comonómero/s monoinsaturado/s (= un enlace doble), preferentemente olefinas, preferentemente alfa-olefina/s, más preferentemente alfa-olefina/s C₃ a C₁₀, tal/es como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; comonómero/s poliinsaturado/s (= más de un enlace doble); comonómero/s que contienen un grupo silano; o cualquier mezcla de los mismos. El/los comonómero/s

poliinsaturado/s se describe/n adicionalmente a continuación en relación con los copolímeros de LDPE insaturados.

El copolímero de LDPE comprende preferentemente del 0,001 al 50 % en peso, más preferentemente del 0,05 al 40 % en peso, todavía más preferentemente menos del 35 % en peso, todavía más preferentemente menos del 30 % en peso, más preferentemente menos del 25 % en peso, de uno o más comonómeros.

La Composición de polímero, preferentemente el polímero de LDPE, puede estar opcionalmente insaturada, es decir, la composición de polímero, preferentemente el polímero de LDPE, puede comprender grupos vinilo. El término "insaturada" significa en el presente documento que la composición de polímero, preferentemente la poliolefina, contiene grupos vinilo/1.000 átomos de carbono en una cantidad total de al menos 0,04/1.000 átomos de carbono. En general, el término "grupo vinilo" significa en el presente documento un resto $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

Tal como se sabe bien, la insaturación se puede proporcionar a la composición de polímero, entre otros, por medio de la poliolefina, uno o varios compuestos de bajo peso molecular (Mw), tal/es como uno o varios aceleradores de reticulación o uno o varios aditivos retardantes de quemado o cualquier combinación de los mismos. Si se eligen para su uso dos o más fuentes anteriores de grupos vinilo para proporcionar la insaturación, entonces la cantidad total de grupos vinilo en la composición de polímero significa la suma de los grupos vinilo presentes en las fuentes de grupo vinilo. El contenido de los grupos vinilo se determina de acuerdo con la parte descriptiva del "Método para la determinación de la cantidad de enlaces dobles en la composición de polímero o en un polímero" en los "Métodos de determinación", que se refiere a la medición del contenido de grupo vinilo.

Cualquier medida del grupo vinilo se lleva 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 copolímero de LDPE insaturado. Cuando el/los monómero/s está/n presente/s en el polímero de LDPE, tal como dicha poliolefina insaturada, entonces el polímero de LDPE es un copolímero de LDPE insaturado.

Si un copolímero de LDPE está insaturado, entonces la insaturación se puede proporcionar mediante uno o más de los siguientes medios: mediante un agente de transferencia de cadena (CTA), mediante uno o más comonómeros poliinsaturados o mediante condiciones de polimerización. Se sabe bien que las condiciones de polimerización seleccionadas, tales como la presión y las temperaturas de pico, pueden tener influencia en el nivel de insaturación. En el caso de un copolímero de LDPE insaturado, este es preferentemente un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado y, opcionalmente, con otro/s comonómero/s, tal/es como el/los comonómero/s polar/es que se selecciona/n preferentemente de comonómero/s de acrilato o acetato.

Los comonómeros poliinsaturados adecuados para la poliolefina insaturada consisten preferentemente en una cadena lineal de carbono con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 carbonos entre los enlaces dobles no conjugados, de los que 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 enlace doble de carbono-carbono terminal y estando el segundo enlace doble de carbono-carbono no conjugado con el primero. Los dienos preferidos se seleccionan de dienos C_8 a C_{14} no conjugados o mezclas de los mismos, más preferentemente se seleccionan de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno o mezclas de los mismos. Incluso más preferentemente, el dieno se selecciona de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno o cualquier mezcla de los mismos, sin embargo, no se limita a los dienos anteriores.

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

Si el polímero de LDPE está insaturado, entonces este tiene preferentemente la cantidad total de grupos vinilo que es preferentemente superior a 0,05/1.000 átomos de carbono, todavía más preferentemente superior a 0,08/1.000 átomos de carbono, todavía más preferentemente superior a 0,11/1.000 átomos de carbono y lo más preferentemente de superior a 0,15/1.000 átomos de carbono. Preferentemente, la cantidad total de grupos vinilo es de inferior a 4,0/1.000 átomos de carbono. En algunas realizaciones, se desea una insaturación incluso superior, entonces la poliolefina, antes de la reticulación, contiene preferentemente grupos vinilo en una cantidad total de más de 0,20/1.000 átomos de carbono, más preferentemente más de 0,25/1.000 átomos de carbono, todavía más preferentemente de más de 0,30/1.000 átomos de carbono. Las cantidades de grupos vinilo superiores se proporcionan preferentemente mediante un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado.

La poliolefina preferida para su uso en la Composición de polímero es un copolímero de LDPE saturado de etileno con uno o más comonómeros o un copolímero de LDPE insaturado de etileno con uno o más comonómeros, preferentemente con al menos un comonómero poliinsaturado.

Típicamente y preferentemente en las aplicaciones de W&C, la densidad del polímero de LDPE es superior a 860 kg/m³. Preferentemente, la densidad del copolímero de LDPE es no superior a 960 kg/m³ y preferentemente es de 900 a 945 kg/m³. El MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) 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 de compresor

El lubricante de compresor usado en el proceso de polimerización para la producción de la poliolefina 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 usan, entre otros, para la lubricación en lubricantes comerciales. Las expresiones "lubricante de compresor que comprende un aceite mineral" y "lubricantes de compresores basados en aceite mineral" se usan en el presente documento de manera indistinta.

El aceite mineral puede ser un aceite mineral sintético que se produce de manera sintética o un aceite mineral obtenible a partir de los procesos de refinería de aceite en bruto.

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

El aceite mineral del lubricante de compresor de la invención es preferentemente un aceite parafínico. Tal aceite parafínico se deriva de materias primas de hidrocarburos basadas en petróleo.

El aceite mineral es preferentemente el aceite de base del lubricante de compresor. El lubricante de compresor puede comprender otros componentes, tales como el/los aditivo/s de lubricidad, los adyuvantes de viscosidad, los antioxidantes, otro/s aditivo/s o cualquier mezcla de los mismos, tal como se sabe bien en la técnica.

Más preferentemente, el lubricante de compresor comprende un aceite mineral que se usa de manera convencional como lubricantes de compresores para la producción de plásticos, por ejemplo, LDPE, para la industria alimentaria o médica, más preferentemente, el lubricante de compresor comprende un aceite mineral que es un aceite blanco. Incluso más preferentemente, el lubricante de compresor 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, tales lubricantes de compresores basados en aceite blanco se conocen bien y están disponibles en el mercado. Incluso más preferentemente, el aceite blanco cumple los requisitos de un aceite blanco alimentario o médico.

Tal como se sabe bien, el aceite mineral, preferentemente el aceite mineral blanco, del lubricante de compresor preferido contiene hidrocarburos parafínicos.

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

- en una realización preferible, el aceite mineral, preferentemente el aceite mineral blanco, del lubricante de compresor tiene una viscosidad de al menos $8,5 \times 10^{-6}$ m²/s a 100 °C;
- en una segunda realización preferible, el aceite mineral, preferentemente el aceite mineral blanco, del lubricante de compresor contiene el 5 % en peso (% en peso) o menos 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 de compresor tienen un peso molecular promedio (Mw) de 480 o más.

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

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

El lubricante de compresor más preferido de la invención cumple los requisitos establecidos del aceite mineral blanco de la Directiva Europea 2002/72/CE del 6 de agosto de 2002, Anexo V, para plásticos usados en contacto con alimentos. La Directiva se publica, por ejemplo, en L 220/18 ES Diario Oficial de las Comunidades Europeas 15.8.2002. Por consiguiente, el aceite mineral es lo más preferentemente un aceite mineral blanco que cumple dicha Directiva Europea 2002/72/CE del 6 de agosto de 2002, Anexo V. Además, se prefiere que el lubricante de compresor se ajuste a dicha Directiva Europea 2002/72/CE del 6 de agosto de 2002.

El lubricante de compresor de la invención puede ser un lubricante de compresor disponible en el mercado o se puede producir mediante medios convencionales y es preferentemente un lubricante comercial usado en procesos de polimerización de alta presión para la producción de plásticos para aplicaciones médicas o alimenticias. Los ejemplos no exhaustivos de lubricantes de compresor preferibles disponibles en el mercado son, por ejemplo, el lubricante de

compresor Exxcolub Serie R, para la producción de polietileno usado en contacto con alimentos y suministrado, entre otros, por ExxonMobil, Shell Corena, para la producción de polietileno para uso farmacéutico y suministrado por Shell, o CL-1000-SONO-EU, suministrado por Sonneborn.

5 El lubricante de compresor no contiene preferentemente componentes basados en polialquilenglicol.

Se prefiere que cualquier aceite mineral presente en la Composición de polímero de la invención se origine a partir del lubricante de compresor 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 o a la poliolefina después de la polimerización de la misma.

Las trazas del aceite mineral que se originan a partir del lubricante de compresor y que están presentes, si las hubiera, en la poliolefina producida, típicamente ascenderían a un máximo de hasta el 0,4 % en peso, basándose en la cantidad de la poliolefina. El límite proporcionado es el máximo absoluto basado en el cálculo del peor entorno donde la totalidad del lubricante de compresor perdido (fuga promedio) iría a la poliolefina final. Tal peor entorno es poco probable y, normalmente, la poliolefina resultante contiene un nivel claramente inferior del aceite mineral.

El lubricante de compresor de la invención se usa de una manera convencional y se conoce bien por parte de una persona experta para la lubricación del/de los compresor/es en la Etapa (a) de compresión de la invención.

20 Proceso

El proceso de alta presión (HP) es el proceso para la producción de una poliolefina de la Composición de polímero, en donde la poliolefina es un copolímero de LDPE de etileno con uno o más comonómeros.

La invención proporciona, además, un proceso para la polimerización de una poliolefina en un proceso de alta presión, que comprende las etapas de:

30 (a) comprimir uno o más monómeros a presión en un compresor, en donde un lubricante de compresor se usa para la lubricación,

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

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

en donde en la Etapa a) un lubricante de compresor comprende un aceite mineral, incluyendo las realizaciones preferibles del mismo.

40 Por consiguiente, la poliolefina de la invención se produce a alta presión mediante la polimerización iniciada por radicales libres (denominada como polimerización por radicales a alta presión). La poliolefina es un copolímero de LDPE de etileno con uno o más comonómeros, tal como se ha definido anteriormente. El polímero de LDPE obtenible mediante el proceso de la invención proporciona preferentemente las propiedades eléctricas ventajosas, tal como se ha definido anteriormente o se define a continuación. La polimerización de alta presión (HP) y el ajuste de las condiciones de proceso para adaptar adicionalmente las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada se conocen bien y se describen en la literatura y se pueden usar fácilmente por parte de una persona experta.

50 Etapa a) de compresión del proceso de la invención:

El monómero de etileno, con uno o más comonómeros, se alimenta a uno o más compresores en la zona de compresor para comprimir el/los comonómero/s hasta la presión de polimerización deseada y para posibilitar la manipulación de altas cantidades de monómero/s a temperatura controlada. Los compresores típicos, es decir, los hipercompresores, para el proceso pueden ser compresores de pistón o compresores de diafragma. La zona de compresor normalmente comprende uno o más compresores, es decir, hipercompresor/es, que pueden funcionar en serie o en paralelo. El lubricante de compresor de la invención se usa para la lubricación de cilindros en al menos uno, preferentemente en la totalidad del/de los hipercompresor/es, presente/s en la zona de compresor. La Etapa a) de compresión comprende normalmente 2-7 etapas de compresión, a menudo con zonas de enfriamiento intermedias. La temperatura es típicamente baja, normalmente en el intervalo de menos de 200 °C, preferentemente de menos de 100 °C. Cualquier monómero reciclado, preferentemente etileno, y comonómero/s opcional/es se puede añadir en puntos factibles dependiendo de la presión.

Etapa b) de polimerización del proceso:

65 La polimerización de 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 de autoclave, preferentemente un reactor tubular. El/los reactor/es de polimerización, preferentemente un reactor tubular, puede/n comprender una o más zonas de reactor, en donde se pueden producir y/o ajustar diferentes condiciones de polimerización, tal como se sabe bien en el campo de HP. Una o más zonas de reactor se proporcionan de una manera conocida con medios para la alimentación del monómero y el/los comonomero/s opcional/es, así como con medios para la adición del/de los iniciador/es y/o componentes adicionales, tales como CTA. De manera adicional, la zona de polimerización puede comprender una sección de precalentamiento que precede o está integrada en el reactor de polimerización. En un proceso de HP preferible, el monómero, preferentemente etileno, opcionalmente junto con uno o más comonomeros, se polimeriza en un reactor tubular preferible, preferentemente en presencia de agente/s de transferencia de cadena.

Reactor tubular:

La mezcla de reacción se alimenta al reactor tubular. El reactor tubular se puede operar como un sistema de una sola alimentación (también conocido como alimentación frontal), en donde el flujo de monómero total desde la zona de compresor se alimenta a la entrada de la primera zona de reacción del reactor. Como alternativa, el reactor tubular puede ser un sistema de alimentación múltiple, en donde, por ejemplo, el/los monómero/s, el/los comonomero/s opcional/es o el/los componente/s adicional/es (como el/los CTA) que proviene/n de la zona de compresión, por separado o en cualquier combinación, se divide/n en dos o más corrientes y la/s alimentación/alimentaciones dividida/s se introduce/n 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 alimenta a la primera zona de reacción y el otro 90-10 % de la cantidad de monómero restante se divide opcional y adicionalmente y cada división se inyecta en diferentes localizaciones a lo largo del reactor. Además, la alimentación del/de los iniciador/es se puede dividir en dos o más corrientes. Además, en un sistema de alimentación múltiple, las corrientes divididas del monómero (/comonomero) y/o el/los componente/s adicional/es opcional/es, tal/es como CTA, y, respectivamente, las corrientes divididas del/de los iniciador/es pueden tener el mismo/los mismos o diferente/s componente/s o concentraciones de los componentes, o ambos.

Se prefiere el sistema de una sola alimentación para el monómero y el/los comonomero/s en el reactor tubular para la producción de la poliolefina de la invención.

La primera parte del reactor tubular es ajustar la temperatura de la alimentación del monómero, preferentemente etileno, y el/los comonomero/s opcional/es; la temperatura habitual es por debajo de 200 °C, tal como de 100-200 °C. Después, se añade el iniciador de radicales. Como iniciador de radicales, se puede usar cualquier compuesto o una mezcla del mismo que se descomponga en radicales a una temperatura elevada. Los iniciadores de radicales que se pueden usar, tales como peróxidos, están disponibles en el mercado. La reacción de polimerización es exotérmica. Pueden existir varios puntos de inyección de iniciador de radicales, por ejemplo, 1-5 puntos, a lo largo del reactor, normalmente provistos de bombas de inyección separadas. Tal como ya se ha mencionado, también el monómero, preferentemente etileno, y el/los comonomero/s opcional/es, se añaden en la parte frontal y, opcionalmente, la/s alimentación/alimentaciones de monómero se puede/n dividir para la adición del monómero y/o el/los comonomero/s opcional/es, en cualquier momento del proceso, en cualquier zona del reactor tubular y desde uno o más puntos de inyección, por ejemplo, 1-5 punto/s, con o sin compresores separados.

Además, se usan preferentemente uno o más CTA en el proceso de polimerización de la Poliolefina. El/los CTA preferido/s se puede/n seleccionar de uno o más CTA no polares y uno o más CTA polares o cualquier mezcla de los mismos.

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

i) uno o más compuestos que no contienen un grupo polar seleccionado de grupo/s nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehilo (HC=O), carbonilo, carboxilo, éter o éster o mezclas de los mismos. El CTA no polar se selecciona preferentemente de uno o más hidrocarburos no aromáticos, de cadena lineal, ramificados o cíclicos, que contienen, opcionalmente, un heteroátomo, tal como O, N, S, Si o P. Más preferentemente, el/los CTA no polar/es se selecciona/n de 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 CTA no polar preferido es el propileno.

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

i) uno o más compuestos que comprenden uno o más grupos polares seleccionados de grupo/s nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehilo (HC=O), carbonilo, carboxilo, 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 tales CTA polares tiene hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 10 átomos de carbono, preferentemente hasta 8 átomos de carbono. Una opción preferida incluye uno o varios alcanos de cadena lineal o cadena 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, aldehilo (HC=O), carbonilo, carboxilo o éster.

- Más preferentemente, el/los CTA polar/es, si está/n presente/s, se selecciona/n de i) uno o más compuestos que contienen uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, HC=O, carbonilo, carboxilo y éster o una mezcla de los mismos, más preferentemente de uno o más compuestos de alcohol, aldehído y/o cetona. El/los CTA polar/es preferido/s, si está/n presente/s, es/son uno o varios alcoholes de cadena lineal o cadena ramificada, uno o varios aldehídos o una o varias cetonas 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).
- La cantidad del/de los CTA preferible/s no está limitada y se puede adaptar por parte de una persona experta dentro de los límites de la invención dependiendo de las propiedades finales deseadas del polímero final. Por consiguiente, el/los agente/s de transferencia de cadena preferible/s se puede/n añadir en cualquier punto de inyección del reactor a la mezcla de polímero. La adición de uno o más CTA se puede efectuar desde uno o más puntos de inyección en cualquier momento durante la polimerización.
- En caso de que la polimerización de la poliolefina se lleve a cabo en presencia de una mezcla de CTA que comprenda uno o más CTA polares, tal como se ha definido anteriormente, y uno o más CTA no polares, tal como se ha definido anteriormente, entonces la relación de alimentación en % en peso de CTA polar respecto a CTA no polar es preferentemente del 1 al 99 % en peso de CTA polar y del 1 al 99 % en peso de CTA no polar, basándose en la cantidad combinada de la alimentación del CTA polar y el CTA no polar en el reactor.
- La adición de monómero, comonómero/s y CTA opcional/es puede incluir y típicamente incluye una o varias alimentaciones nuevas o recicladas.
- El reactor se enfría de manera continua, por ejemplo, mediante agua o vapor. La temperatura más alta se denomina temperatura de pico y la temperatura de inicio de reacción se denomina temperatura de inicio.
- Las temperaturas adecuadas varían hasta 400 °C, preferentemente de 80 a 350 °C, y la presión de 70 MPa (700 bares), preferentemente de 100 a 400 MPa (1.000 a 4.000 bares), más preferentemente de 100 a 350 MPa (1.000 a 3.500 bares). La presión se puede medir al menos después de la fase 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 parte una persona experta 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 los comonomeros, el MFR, la viscosidad, la distribución de peso molecular, etc.
- El reactor termina de manera convencional con una válvula, la denominada válvula de control de producción. La válvula regula la presión del reactor y despresuriza la mezcla de reacción desde la presión de reacción hasta la presión de separación.
- Etapa c) de recuperación del proceso:
- Separación:
- La presión se reduce típicamente hasta entre aproximadamente 10 y 45 MPa (100 y 450 bares) y la mezcla de reacción se alimenta a un recipiente separador donde la mayor parte de los productos sin reaccionar y a menudo gaseosos se retira de la corriente de polímero. Los productos sin reaccionar comprenden, por ejemplo, monómero o el/los comonómero/s opcional/es y la mayor parte de los componentes sin reaccionar se recupera. La corriente de polímero opcionalmente se separa adicionalmente a una presión más baja, típicamente de menos de 0,1 MPa (1 bar), en un segundo recipiente separador donde se recuperan más productos sin reaccionar. Normalmente, los compuestos de bajo peso molecular, es decir, la cera, se retiran del gas. El gas normalmente se enfría y se limpia antes de reciclarlo.
- Recuperación del polímero separado:
- Después de la separación, el polímero obtenido está típicamente en forma de masa fundida de polímero que normalmente se mezcla y se peletiza en una sección de peletización, tal como una extrusora de peletización, dispuesta en conexión con el sistema de reactor de HP. Opcionalmente, el/los aditivo/s, tal/es como el/los antioxidante/s, se puede/n añadir a esta mezcladora de una manera conocida para dar como resultado la Composición de polímero.
- Se pueden hallar detalles adicionales de la producción de (co)polímeros de etileno mediante la polimerización por radicales de alta presión, entre otros, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), páginas 383-410 y la Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mähling, páginas 7181-7184.

En cuanto a las propiedades del polímero, por ejemplo, el MFR, del polímero de LDPE polimerizado, las propiedades se pueden ajustar mediante el uso, por ejemplo, de un agente de transferencia de cadena durante la polimerización o el ajuste de la temperatura o presión de reacción (que también tienen una influencia, en cierta medida, en el nivel de insaturación).

5 Cuando se prepara un copolímero de LDPE insaturado de etileno, entonces, tal como se sabe bien, el contenido de enlace doble de C-C se puede ajustar mediante la polimerización del etileno, por ejemplo, en presencia de uno o más comonómeros poliinsaturados, agentes de transferencia de cadena, condiciones de proceso o cualquier combinación de los mismos, por ejemplo, usando la relación de alimentación deseada entre monómero, preferentemente etileno, y comonómero poliinsaturado y/o agente de transferencia de cadena, dependiendo de la naturaleza y cantidad de enlaces dobles de C-C deseados para el copolímero de LDPE insaturado. Entre otros, el documento WO 9308222 describe una polimerización por radicales de alta presión de etileno con monómeros poliinsaturados, tales como α,ω -alcadienos, para aumentar la insaturación de un copolímero de etileno. El/los enlace/s doble/s sin reaccionar, por tanto, proporciona/n, entre otros, grupos vinilo colgantes a la cadena de polímero formada en el sitio, donde el comonómero poliinsaturado se incorporó mediante polimerización. Como resultado, la insaturación se puede distribuir de manera uniforme a lo largo de la cadena de polímero de manera aleatoria por copolimerización. Asimismo, por ejemplo, el documento WO 9635732 describe la polimerización por radicales de alta presión de etileno y un determinado tipo de α,ω -divinilsiloxanos poliinsaturados. Además, tal como se sabe, por ejemplo, el propileno se puede usar como agente de transferencia de cadena para proporcionar dichos enlaces dobles.

Primera y segunda composiciones semiconductoras del cable

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

25 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 pueda usar para la producción de una capa de cable semiconductor de un cable, de la presente invención. Por ejemplo, tales poliolefinas convencionales adecuadas se conocen bien como tales y, por ejemplo, pueden estar disponibles en el mercado o se pueden preparar de acuerdo con o de manera análoga a procesos de polimerización conocidos descritos en la literatura química.

35 La poliolefina (S) para la composición de polímero se selecciona preferentemente de un polipropileno (PP) o polietileno (PE), preferentemente de un polietileno. En cuanto al polietileno, el etileno formará el contenido de monómero principal 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 de alta presión.

40 En caso de que una poliolefina (S) sea un copolímero de etileno con al menos un comonómero, entonces tal/es comonómero/s se selecciona/n de comonómero/s no polar/es o comonómeros polares o cualquier mezcla de los mismos. Los comonómeros no polares y los comonómeros polares opcionales preferibles se describen a continuación en relación con el polietileno producido en un proceso de alta presión. Estos comonómeros se pueden usar en cualquier poliolefina (S) de la invención.

45 La expresión "catalizador de polimerización de olefinas" significa en el presente documento preferentemente un catalizador de coordinación convencional. Este se selecciona preferentemente de un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de un solo sitio cuyo término comprende un metaloceno y un catalizador no de metaloceno, o un catalizador de cromo o cualquier mezcla de los mismos. Los términos tienen un significado bien conocido.

50 El polietileno polimerizado en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas también se denomina a menudo "polietileno de baja presión" para distinguirlo claramente del polietileno producido a alta presión. Ambas expresiones se conocen bien en el campo de la poliolefina. El polietileno de baja presión se puede producir en un proceso de polimerización que opera, entre otros, en condiciones a granel, en suspensión, en solución o en fase gaseosa o en cualquier combinación de las mismas. El catalizador de polimerización de olefinas es típicamente un catalizador de coordinación, tal como se ha definido anteriormente.

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

60 Cuando la poliolefina (S) es un polietileno (PE) de baja presión, entonces tal PE de baja presión se selecciona preferentemente de un copolímero de etileno de densidad muy baja (VLDPE), un copolímero de etileno lineal de densidad baja (LLDPE), un copolímero de etileno de densidad media (MDPE) o un homopolímero o copolímero de etileno de densidad alta (HDPE). Estos tipos bien 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 abarca 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 de más de 945 kg/m³, preferentemente de más de 946 kg/m³, preferentemente de 946 a 977 kg/m³, más preferentemente de 946 a 965 kg/m³.

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

Además, en los casos en los que la poliolefina (S) es un polímero de PE de baja presión, entonces tal PE puede ser unimodal o multimodal con respecto a la distribución de peso molecular (MWD= Mw/Mn). Generalmente, un polímero que comprende al menos dos fracciones de polímero, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización (incluyendo, entre otros, cualquiera de los parámetros de proceso, las alimentaciones de materiales de partida, las alimentaciones de agentes de control de proceso y las alimentaciones de sistemas de catalizador) dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedios en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones de polímero diferentes presentes en el polímero. Por tanto, por ejemplo, el polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de un polímero multimodal mostrará dos o más máximos o típicamente se amplía claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

El PE de baja presión unimodal se puede producir, por ejemplo, mediante una polimerización de una sola fase 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, mediante el mezclado mecánico junto con dos o más componentes de polímero separados o, preferentemente, mediante el mezclado *in situ* durante el proceso de polimerización de los componentes. Tanto el mezclado mecánico como *in situ* se conocen bien en el campo. El mezclado *in situ* significa la polimerización de los componentes de polímero en diferentes condiciones de polimerización, por ejemplo, en un proceso de polimerización de múltiples fases, es decir, de dos o más fases, o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, en un proceso de polimerización de una fase o mediante el uso de una combinación de un proceso de polimerización de múltiples fases y dos o más catalizadores de polimerización diferentes. Las zonas de polimerización pueden operar en condiciones a granel, en suspensión, en solución o en fase gaseosa o en cualquier combinación de las mismas, tal como se sabe en el campo.

De acuerdo con una segunda realización, la poliolefina (S) es un polietileno producido en un proceso de polimerización de alta presión, preferentemente mediante polimerización por radicales en presencia de uno o varios iniciadores. Más preferentemente, la poliolefina (S) es un polietileno de baja densidad (LDPE). Cuando la poliolefina (S), preferentemente el polietileno, se produce en un proceso de alta presión, entonces 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. Los ejemplos de polímeros de LDPE adecuados y los principios generales para su polimerización se han descrito anteriormente en relación con la poliolefina de la composición de polímero de la capa de aislamiento, sin embargo, no se limitan a ningún lubricante específico en el/los compresor/es durante la Etapa (a) de compresión del proceso. En cuanto a la producción de (co)polímeros de etileno mediante la polimerización por radicales de alta presión, se puede hacer referencia a la Encyclopedía of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), páginas 383-410 y la Encyclopedía of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mähling, páginas 7181-7184.

La carga conductora de la composición semiconductor es preferentemente un negro de carbono. Se puede usar cualquier negro de carbono que sea conductor de electricidad y proporcione la propiedad semiconductor necesaria para la capa semiconductor.

Preferentemente, el negro de carbono puede tener un área de superficie 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 ASTM D3037-93. Más preferentemente, el negro de carbono 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 promedio de partícula en número de acuerdo con el procedimiento D de la 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 ASTM D-1510-07; y/o iii) un índice de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) 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 ASTM D 2414-06a. Más preferentemente, el negro de carbono tiene un área de superficie de nitrógeno (BET) y las propiedades (i), (ii) y (iii), tal como se han definido anteriormente. Los ejemplos no limitantes de negros de carbono preferibles incluyen negros de carbono de horno y negros de acetileno.

La cantidad de negro de carbono es al menos tal que se obtiene una composición semiconductor. Dependiendo del uso deseado, la conductividad del negro de carbono y la conductividad de la composición, la cantidad de negro de

carbono puede variar.

El negro de carbono de horno es generalmente un término reconocido para el tipo de negro de carbono bien conocido que se produce en un reactor de tipo horno. Como ejemplos de los negros de carbono, el proceso de preparación de los mismos y los reactores, se puede hacer referencia a, por ejemplo, el documento EP629222 de Cabot, el documento US 4.391.789, el documento US 3.922.335 y el documento US 3.401.020. El negro de carbono de horno se distingue en el presente documento del negro de carbono de acetileno que se produce mediante la reacción de acetileno e hidrocarburos insaturados, por ejemplo, tal como se describe en el documento US 4.340.577.

El negro de acetileno es un término generalmente reconocido y muy bien conocido y, por ejemplo, se suministra mediante Denka. Estos se producen en un proceso de negro de acetileno.

Preferentemente, la composición semiconductora del cable tiene una resistividad de volumen, medida a 90 °C de acuerdo con la ISO 3915 (1981), de menos de 500.000 Ohm cm, más preferentemente de menos de 100.000 Ohm cm, incluso más preferentemente de menos de 50.000 Ohm cm. La resistividad de volumen está en una relación recíproca con la conductividad eléctrica, es decir, cuanto menor es la resistividad, mayor es la conductividad.

La composición semiconductora de la presente invención comprende, dependiendo del negro de carbono 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 carbono, basándose en el peso de la composición de polímero.

La opción de reticulación y los agentes de reticulación que se pueden usar se han descrito anteriormente en relación con la descripción de la composición de polímero de la capa de aislamiento.

La composición semiconductora del cable puede comprender naturalmente componentes adicionales, tales como uno o varios componentes de polímero adicionales, como uno o varios termoplásticos miscibles; o uno o varios aditivos adicionales, tal/es como uno o varios antioxidantes, uno o varios retardantes de quemado; uno o varios aditivos, tal/es como cualquiera de uno o varios antioxidantes, uno o varios retardantes de quemado (SR), uno o varios aditivos retardantes de arborescencia en agua, uno o varios aceleradores de reticulación, uno o varios estabilizantes, como uno o varios estabilizantes de tensión, uno o varios aditivos retardantes de llama, ácido, uno o varios neutralizantes de iones, una o varias cargas adicionales, uno o varios adyuvantes de procesamiento, como uno o varios lubricantes, uno o varios agentes espumantes o uno o varios colorantes, tal como se sabe en el campo de los polímeros. Los aditivos dependen del tipo de la capa, por ejemplo, ya sea una capa semiconductora o de aislamiento, y se pueden seleccionar por parte de una persona experta. La cantidad total del/de los aditivo/s adicional/es, si está/n presente/s, es generalmente del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,05 al 7 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 5 % en peso, basándose en la cantidad total de la composición de polímero.

La composición semiconductora del cable de la invención comprende típicamente al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso, más preferentemente de al menos el 70 % en peso al 100 % en peso, de la poliolefina, basándose en el peso total del/de los componente/s de polímero presente/s en la composición semiconductora. Sin embargo, se debe entender en el presente documento que la composición semiconductora puede comprender uno o varios componentes adicionales distintos de los componentes de polímero, tal/es como el/los aditivo/s que, opcionalmente, se puede/n añadir en una mezcla con un polímero de vehículo, es decir, en la denominada mezcla madre.

Composición de revestimiento de la capa de revestimiento del cable

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

La opción de reticulación y los agentes de reticulación que se pueden usar se han descrito anteriormente en relación con la descripción de la composición de polímero de la capa de aislamiento.

La composición de revestimiento puede comprender componentes adicionales, tales como uno o varios componentes de polímero adicionales, uno o varios aditivos adicionales, tal/es como uno o varios antioxidantes, uno o varios estabilizantes, cargas, pigmentos o cualquier mezcla de los mismos. La capa de revestimiento comprende preferentemente un pigmento o negro de carbono, o ambos, en cantidades usadas de manera convencional.

La composición de revestimiento del cable de la invención comprende típicamente al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso, más preferentemente de al menos el 70 % en peso al 100 % en peso, de la poliolefina de revestimiento, basándose en el peso total del/de los componente/s de polímero presente/s en la composición de revestimiento. Sin embargo, se debe entender en el presente documento que la composición de revestimiento puede comprender uno o varios componentes adicionales distintos de los componentes de polímero, tal/es como el/los aditivo/s que, opcionalmente, se puede/n añadir en una mezcla con un polímero de vehículo, es

decir, en la denominada mezcla madre.

Cable de alimentación de CA de la invención

5 Un cable de alimentación de corriente alterna (CA) de la invención es muy adecuado para los cables de alimentación de CA, especialmente para los 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, tal como se sabe bien, a tensiones muy altas. Los términos tienen significados bien conocidos e indican el nivel operativo de tales cables. El cable de alimentación de CA más preferido es un

10 Por consiguiente, la composición de polímero con propiedades ventajosas de pérdidas dieléctricas bajas es un cable de alimentación de CA de HV o EHV altamente 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, tan altos como de hasta 800 kV, sin embargo, no se limitan a los mismos.

15 La invención también proporciona un proceso para la producción de un cable de alimentación de corriente alterna (CA), preferentemente un cable de alimentación de CA de HV o EHV, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones, en donde el proceso comprende las etapas de

- 20 - aplicar sobre un conductor 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 y preferentemente, una capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento, y
- 25 - opcionalmente y preferentemente, reticular al menos la poliolefina de la composición de polímero de la capa de aislamiento, opcionalmente y preferentemente, la primera composición semiconductor de la capa semiconductor interna, opcionalmente, la segunda composición semiconductor de la capa semiconductor 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.

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

35 (a)

- 40 - proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar por fusión en una extrusora, una primera composición semiconductor opcionalmente reticulable que comprende una poliolefina, una carga conductora, preferentemente negro de carbono, y, opcionalmente, uno o varios componentes adicionales para la capa semiconductor interna,
- proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar por fusión en una extrusora, una composición de polímero reticulable de la invención para la capa de aislamiento,
- 45 - proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar por fusión en una extrusora, una segunda composición semiconductor opcionalmente reticulable que comprende una poliolefina, una carga conductora, preferentemente negro de carbono, y, opcionalmente, uno o varios componentes adicionales para la capa semiconductor externa,
- 50 - proporcionar y mezclar, preferentemente mezclar por fusión en una extrusora, una composición de revestimiento opcionalmente reticulable que comprende una poliolefina y, opcionalmente, uno o varios componentes adicionales para la capa semiconductor externa,

55 (b) aplicar sobre un conductor, preferentemente mediante coextrusión,

- una mezcla de fusión de la primera composición semiconductor obtenida a partir de la Etapa (a) para formar la capa semiconductor interna,
- 60 - una mezcla de fusión de la composición de polímero de la invención obtenida a partir de la Etapa (a) para formar la capa de aislamiento,
- una mezcla de fusión de la segunda composición semiconductor obtenida a partir de la Etapa (a) para formar la capa semiconductor externa,
- 65 - una mezcla de fusión de la composición de revestimiento obtenida a partir de la Etapa (a) para formar la capa de revestimiento de protección, y

- (c) opcionalmente, reticular en condiciones de reticulación una o más de la composición de polímero de la capa de aislamiento, la composición semiconductor de la capa semiconductor interna, la composición semiconductor de la capa semiconductor externa y la composición de revestimiento de la capa de revestimiento 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 semiconductor de la capa semiconductor interna, opcionalmente, la composición semiconductor de la capa semiconductor externa y, opcionalmente, la composición de revestimiento de la capa de revestimiento.
- El mezclado por fusión significa el mezclado por encima del punto de fusión de al menos el/los componente/s de polímero principal/es de la mezcla obtenida y típicamente se lleva a cabo a una temperatura de al menos 10-15 °C por encima del punto de fusión o reblandecimiento del/de los componente/s de polímero.
- El término "(co) extrusión" significa en el presente documento que en el caso de dos o más capas, tales capas se pueden extruir en etapas separadas o al menos dos o la totalidad de dichas capas se puede/n coextruir en una misma etapa de extrusión, tal como se sabe bien en la técnica. El término "(co)extrusión" significa en el presente documento también que la totalidad o parte de la/s capa/s se forma de manera simultánea usando uno o más cabezales de extrusión. Por ejemplo, la extrusión triple se puede usar para la formación de tres capas de cable.
- Tal como se sabe bien, la composición de polímero de la invención y la primera y segunda composiciones semiconductoras y la composición de revestimiento, opcional y preferible, se pueden producir antes o durante el proceso de producción del cable. Además, la composición de polímero de la capa de aislamiento, la primera y segunda composiciones semiconductoras y la composición de revestimiento, opcional y preferible, pueden comprender de manera independiente parte o la totalidad del/de los componente/s de las mismas antes de introducirse en la Etapa a) de mezclado (por fusión) del proceso de producción del cable.
- Preferentemente, dicha parte o totalidad de la composición de polímero, preferentemente al menos la poliolefina, está en forma de polvo, granos o pellas, cuando se proporciona al proceso de producción del cable. Las pellas pueden ser de cualquier tamaño y forma y se pueden producir mediante cualquier dispositivo de peletización convencional, tal como una extrusora de peletización.
- De acuerdo con una realización, al menos la composición de polímero comprende dicho/s componente/s adicional/es. En esta realización, se pueden añadir parte o la totalidad de dicho/s componente/s adicional/es, por ejemplo
- 1) mediante mezclado por fusión a la poliolefina, que puede estar en una forma obtenida a partir de un proceso de polimerización, y, después, la mezcla de fusión obtenida se peletiza, y/o
 - 2) mediante mezclado a las pellas de la poliolefina, pellas que pueden contener ya parte de dicho/s componente/s adicional/es. En esta opción 2) parte o la totalidad del/de los componente/s adicional/es se puede mezclar por fusión junto con las pellas y, después, la mezcla de fusión obtenida se peletiza; y/o parte o la totalidad de los componentes adicionales se puede impregnar en las pellas sólidas.
- En una segunda realización alternativa, la composición de polímero se puede preparar en conexión con la línea de producción del cable, por ejemplo, mediante la provisión de la poliolefina, preferentemente en forma de pellas que pueden comprender, opcionalmente, parte del/de los componente/s adicional/es, y se puede combinar con la totalidad o el resto del/de los componente/s adicional/es en la Etapa a) de mezclado para proporcionar una mezcla (de fusión) para la Etapa b) del proceso de la invención. En caso de que las pellas de la poliolefina contengan parte del/de los componente/s adicional/es, entonces las pellas se pueden preparar tal como se ha descrito en la primera realización anterior.
- El/los componente/s adicional/es se selecciona/n preferentemente al menos de uno o más aditivos, preferentemente al menos de uno o varios agentes de generación de radicales libres, más preferentemente de uno o varios peróxidos, opcionalmente y preferentemente, de uno o varios antioxidantes y, opcionalmente, de uno o varios retardantes de quemado, tal como se ha mencionado anteriormente.
- La Etapa a) de mezclado 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) puede comprender, opcionalmente, una etapa de mezclado separada, por ejemplo, en una mezcladora, que precede a la extrusora de cable. El mezclado en la mezcladora separada anterior se puede llevar a cabo mediante el mezclado con o sin calentamiento externo (calentamiento con una fuente externa) del/de los componente/s. Cualquier componente adicional de la composición de polímero o la primera y 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 puede añadir en cualquier fase y en cualquier punto a la extrusora de cable o a la mezcladora separada opcional que precede a la extrusora de cable. La adición de aditivos se puede realizar de manera simultánea o por separado como tal, preferentemente en forma líquida o en una mezcla madre bien conocida y en cualquier fase durante la Etapa (a) de mezclado.

Se prefiere que la mezcla (de fusión) de la composición de polímero obtenida a partir de la Etapa (a) de mezclado (por fusión) consista en la poliolefina de la invención como único componente de polímero. El/los aditivo/s, opcional/es y preferible/s, se puede/n añadir a la composición de polímero como tal/es o como una mezcla con un polímero de vehículo, es decir, en la forma de la denominada mezcla madre.

5 Lo más preferentemente, la mezcla de la composición de polímero de la capa de aislamiento y la mezcla de cada una de la primera y segunda composiciones semiconductoras y la composición de revestimiento, opcional y preferible, obtenida a partir de la Etapa (a) es una mezcla de fusión producida al menos en una extrusora.

10 En la realización preferida, al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento de la invención se proporciona al proceso de producción del cable en forma de pellas elaboradas previamente.

15 En una realización preferida del proceso de producción del 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 semiconductora interna que comprende, preferentemente que consiste en, una primera composición semiconductora, una capa de aislamiento que comprende, preferentemente que consiste en, una composición de polímero reticulado de la invención que comprende una poliolefina y un agente de reticulación, preferentemente peróxido, tal como se ha definido anteriormente, una capa semiconductora externa que comprende, preferentemente que consiste en, una segunda composición semiconductora y la capa de revestimiento, opcional y preferible, que comprende, preferentemente que consiste en, la composición de revestimiento, en donde al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento está reticulada en presencia de dicho agente de reticulación, más preferentemente, en donde al menos la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna y la composición de polímero de la capa de aislamiento están reticuladas.

25 Si están reticuladas, entonces el/los agente/s de reticulación ya pueden estar presentes en la primera y segunda composición semiconductora antes de introducirse en la Etapa (c) de reticulación o introducirse durante la Etapa (c) de reticulación. 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 dicha/s capa/s se reticule y, después, se incluya preferentemente en las pellas de la composición de revestimiento antes de que se use la composición en el proceso de producción del cable, tal como se ha descrito anteriormente. La reticulación se puede llevar a cabo a una temperatura aumentada que se elige, tal como se sabe bien, dependiendo del tipo de agente de reticulación. Por ejemplo, las temperaturas por encima de 150 °C son típicas, sin embargo, no se limitan a las mismas.

35 Las capas aislantes para los cables de alimentación de CA de MV, HV o EHV, preferentemente de HV o EHV, tienen generalmente un espesor de al menos 2 mm, típicamente de al menos 2,3 mm, cuando se mide desde una sección transversal de la capa de aislamiento del cable, y el espesor aumenta con el aumento de la tensión para la que se diseña el cable.

40 Métodos de determinación

A menos que se indique de otro modo en la descripción o parte experimental, se usaron los siguientes métodos para las determinaciones de propiedad.

% en peso: % en peso

45 Caudal de fusión

50 El caudal de fusión (MFR en inglés) se determina de acuerdo con la ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alto es el caudal de fusión, más baja es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190 °C para los polietilenos y se puede determinar en diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

Densidad

55 La densidad se midió de acuerdo con la ISO 1183-2. La preparación de muestras se ejecutó de acuerdo con la ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

Peso molecular

60 El Mz, el Mw, el Mn y la MWD se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC en inglés) para polímeros de bajo peso molecular, tal como se conoce en el campo.

Contenido de comonomero

65 a) Cuantificación del contenido de alfa-olefina 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) en ^{13}C después de la asignación básica (J. Randall JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 201-317 (1989)). Los parámetros experimentales se ajustaron para garantizar la medición de los espectros cuantitativos para esta tarea específica.

De manera específica, se empleó la espectroscopía de RMN en estado de solución usando un espectrómetro Bruker Avance III 400. Las muestras homogéneas se prepararon mediante la disolución de aproximadamente 0,200 g de polímero en 2,5 ml de tetracloroetano deuterado en tubos de muestra de 10 mm utilizando un bloque de calor y un horno de tubo giratorio a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los espectros de RMN de pulso único en ^{13}C con desacoplamiento de protones con NOE (con compuerta de alimentación) se registraron usando los siguientes parámetros de adquisición: un ángulo de giro de 90 grados, 4 exploraciones simuladas, 4.096 corrientes momentáneas, un tiempo de adquisición de 1,6 s, un ancho espectral de 20 kHz, una temperatura de $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, un esquema de desacoplamiento de protones WALTZ de dos niveles y un retardo de atenuación de 3,0 s. El FID resultante se procesó usando los siguientes parámetros de procesamiento: relleno de ceros hasta 32 mil puntos de datos y apodización usando una función de ventana de Gauss; corrección automática de fase cero y de primer orden y corrección automática de línea de base usando un polinomio de quinto orden restringido a la región de interés.

Las cantidades se calcularon usando relaciones sencillas corregidas de las integrales de señal de sitios representativos basándose en métodos bien conocidos en la técnica.

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

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

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de una manera conocida basándose en la determinación de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR en inglés) calibrada con espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN). A continuación, se ejemplifica la determinación del contenido de comonomero polar del etilen etil acrilato, el etilen butil acrilato y el etilen metil acrilato. 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 etilen butil acrilato y el etilen etil acrilato y un espesor de película de 0,10 mm para el etilen metil acrilato en una cantidad de > el 6 % en peso. Las películas se prensaron usando una prensa de película Specac a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente a 5 toneladas, 1-2 minutos y, después, 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 trazaron líneas de base en 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 de pico para el butil acrilato o el etil acrilato a 3.450 cm^{-1} se dividió con la altura de pico de polietileno a 2.020 cm^{-1}). El procedimiento de calibración de espectroscopía de RMN se realizó de la manera convencional que se documenta bien en la literatura, que se explica a continuación.

Para la determinación del contenido de metil acrilato, se preparó una muestra de película de 0,10 mm de espesor. Después del análisis, la absorbancia máxima para el pico para el metilacrilato a 3.455 cm^{-1} se sustrajo con el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm^{-1} ($A_{\text{metilacrilato}} - A_{2.475}$). Después, el pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno a 2.660 cm^{-1} se sustrajo con el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm^{-1} ($A_{2.660} - A_{2.475}$). La relación entre ($A_{\text{metilacrilato}} - A_{2.475}$) y ($A_{2.660} - A_{2.475}$) se calculó después de la manera convencional que se documenta bien en la literatura.

El % en peso se puede convertir en % en moles mediante cálculo. Este se documenta bien en la literatura.

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, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. J. Brandolini y D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Nueva York). Los parámetros experimentales se ajustaron para garantizar la medición de los espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger y S. Braun, 2004, Wiley- VCH, Weinheim). Las cantidades se calcularon usando relaciones sencillas corregidas de las integrales de señal de sitios representativos de una manera conocida en la técnica.

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

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de una manera conocida basándose en la determinación de 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 del etilen butil acrilato y el etilen metil acrilato. Para la medición de FTIR, se prepararon muestras de película de 0,05 a

ES 2 750 266 T3

0,12 mm de espesor, tal como se ha descrito anteriormente en el método 1). Se midió el espesor exacto de las muestras de película obtenidas.

5 Después del análisis con FTIR, se trazaron las líneas de base en modo de absorbancia para los picos a analizar. La absorbancia máxima para el pico para el comonomero (por ejemplo, para el metilacrilato a 1.164 cm^{-1} y el butilacrilato a 1.165 cm^{-1}) se sustrajo con el valor de absorbancia para la línea de base a 1.850 cm^{-1} ($A_{\text{comonomero polar}} - A_{1.850}$). Después, el pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno a 2.660 cm^{-1} se sustrajo con el valor de absorbancia para la línea de base a 1.850 cm^{-1} ($A_{2.660} - A_{1.850}$). Después, se calculó la relación entre ($A_{\text{comonomero}} - A_{1.850}$) y ($A_{2.660} - A_{1.850}$). El procedimiento de calibración de espectroscopía de RMN se realizó de la manera convencional que se documenta bien en la literatura, tal como se ha descrito anteriormente en el método 1).

El % en peso se puede convertir en % en moles mediante cálculo. Este se documenta bien en la literatura.

15 Ensayo para las determinaciones de Tan δ en cables de 10 kV

Producción del cable

20 Se usaron pellas de polímeros de la composición de polímero de ensayo 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 es de un espesor de 0,9 mm y la capa semiconductor externa es de un espesor de 1 mm). La sección transversal del conductor era de aluminio trenzado de 50 mm^2 . El cable se produjo como una construcción 1 + 2 (por ejemplo, en primer lugar, se aplicó la capa semiconductor interna sobre el conductor y, después, las dos capas restantes se aplicaron a través del mismo cabezal de extrusión al conductor que ya tenía aplicada la capa semiconductor interna). El material semiconductor usado 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:

30 *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 de factor de pérdida fue de aproximadamente 11 m. La longitud se elige de acuerdo con la IEC 60502-2; es decir, ≥ 10 m de longitud de ensayo activa entre los anillos de protección del objeto de ensayo.

35 *Acondicionamiento:*

Los cables se someten a tratamiento térmico en un horno ventilado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 horas antes de las mediciones. Posteriormente, las muestras se mantienen en bolsas de aluminio selladas hasta que se realizan las mediciones de tan δ .

Método de ensayo:

45 Ambos extremos de los cables del factor de pérdida estaban equipados con telas de clasificación de campo eléctrico. Cada terminación era de 0,7 m de largo. Los extremos se colocaron en bolsas de plástico que estaban rellenas de gas SF_6 y selladas mediante cintas. El gas SF_6 se usó para aumentar la tensión de inicio de corona por encima de la tensión de ensayo máxima de $\sim 55\text{ kV}$.

50 Se introdujeron anillos de protección a 20 cm de los conos de carga. Se abrió un espacio de 2 mm en la pantalla de aislamiento. Se usó un tubo termocontraíble de pared espesa de 5 cm de largo (Raychem) sobre los anillos de protección para evitar cualquier influencia de descargas parciales y/o corrientes de fuga de las terminaciones altamente sometidas a carga durante las mediciones.

55 La longitud de ensayo activa se envolvió en una hoja de aluminio de 0,45 m de ancho y 0,2 mm de espesor (6-7 capas). Posteriormente, esta se cubrió con un tubo aislante termocontraíble continuo.

60 Todas las mediciones de tan δ se realizaron con el cable bobinado dentro de un gran horno ventilado. Las terminaciones se montaron y conectaron al transformador de alta tensión fuera del horno ventilado. Los anillos de protección también se localizaron fuera del horno.

Con el fin de lograr condiciones isotérmicas dentro de todo el cable, se requirió un período de 2 horas entre las mediciones en cada nivel de temperatura. Por tanto, el cable se calienta mediante este horno y no mediante el calentamiento del conductor.

65 Las tensiones de ensayo de 50 Hz que corresponden a la carga de conductor de 5, 10, 15, 20 y 25 kV/mm se determinaron después de medir las dimensiones de los cables.

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

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

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

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

La espectroscopía infrarroja (IR) cuantitativa se usó para cuantificar la cantidad de enlaces dobles de 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.

15 La cantidad de cada uno de estos grupos (N) se determinó como índice de enlaces dobles de carbono-carbono por mil átomos de carbono totales (C=C/1.000C) mediante:

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

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

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

Para las muestras de polietileno, se registraron los espectros infrarrojos en estado sólido 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.

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

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

- vinilo (R-CH=CH₂) mediante 910 cm^{-1} basándose en 1-deceno [dec-1-eno] que proporcionó $E = 13,13 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$
- 40 • vinilideno (RR'C=CH₂) mediante 888 cm^{-1} basándose en 2-metil-1-hepteno [2-metilhept-1-eno] que proporcionó $E = 18,24 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$
- trans-vinileno (R-CH=CH-R') mediante 965 cm^{-1} basándose en trans-4-deceno [(E)-dec-4-eno] que proporcionó $E = 15,14 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

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

50 2) Composiciones de polímero que comprenden copolímeros de polietileno con > el 0,4 % en peso de comonómero polar

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

- 55 • vinilo (R-CH=CH₂) mediante 910 cm^{-1} basándose en 1-deceno [dec-1-eno] que proporcionó $E = 13,13 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$
- vinilideno (RR'C=CH₂) mediante 888 cm^{-1} basándose en 2-metil-1-hepteno [2-metilhept-1-eno] que proporcionó $E = 18,24 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

60 EBA:

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

65 EMA:

Para los sistemas de poli(etileno-co-metilacrilato) (EMA), se aplicó una corrección lineal de línea de base entre aproximadamente 930 y 870 cm^{-1} .

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

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

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

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

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

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

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

Se usaron 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.

Parte experimental

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

Las poliolefinas eran polietilenos de baja densidad producidos en un reactor de alta presión. La producción de los polímeros de invención y de referencia se describe a continuación. En cuanto a las alimentaciones de CTA, por ejemplo, el contenido de PA se puede proporcionar como litro/hora o kg/h y convertir en cualquiera de las unidades usando una densidad de PA de 0,807 kg/litro para el recálculo.

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

El etileno purificado se licuó mediante compresión y enfriamiento hasta una presión de 9 MPa (90 bares) y una temperatura de -30 °C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. El CTA (metil etil cetona (MEK)), aire y un iniciador de radicales de peróxido comercial disuelto en un disolvente se añadieron a las dos corrientes de etileno líquido en cantidades individuales. Las dos mezclas se bombearon por separado a través de una matriz de 4 intensificadores para alcanzar presiones de 210-230 MPa (2.100-2.300 bares) y temperaturas de salida de aproximadamente 40 °C. Estas dos corrientes se alimentaron, respectivamente, a la parte frontal (zona 1) (50 %) y a la parte de lado (zona 2) (50 %) de un reactor tubular de dos zonas con alimentación dividida. Los diámetros internos y las longitudes 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 216 kg/h a la corriente frontal para mantener un MFR_2 de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento para alcanzar una temperatura suficiente para que comenzara la reacción por polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas de pico que eran de aproximadamente de 250 °C y aproximadamente 318 °C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación de lado enfrió la reacción hasta una temperatura de inicio de la segunda zona de 165-170 °C. Se añadió una solución de aire y peróxido a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas de pico diana. La mezcla de reacción se despresurizó mediante la válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

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

El etileno purificado se licuó mediante compresión y enfriamiento hasta una presión de 9 MPa (90 bares) y una temperatura de -30 °C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. El CTA (metil etil cetona, MEK), aire y un iniciador de radicales de peróxido comercial disuelto 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 matriz de 4 intensificadores para alcanzar presiones de 220-230 MPa (2.200-2.300 bares) y temperaturas de salida de aproximadamente 40 °C. Estas dos corrientes se alimentaron, respectivamente, a la parte frontal (zona 1) (50 %) y a la parte de lado (zona 2) (50 %) de un reactor tubular de dos zonas con alimentación dividida. Los diámetros internos y las longitudes 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 a la corriente frontal para mantener un

MFR₂ de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento para alcanzar una temperatura suficiente para que comenzara la reacción por polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas de pico que eran de aproximadamente de 253 °C y aproximadamente 290 °C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación de lado enfrió la reacción hasta una temperatura de inicio de la segunda zona de aproximadamente 168 °C. Se añadió una solución de aire y peróxido a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas de pico diana. La mezcla de reacción se despresurizó mediante la válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

Ejemplo 1: polímero de polietileno producido en un reactor de alta presión (fuera del alcance de la invención)

El etileno con CTA reciclado se comprimió en un precompresor de 5 fases y un hipercompresor de 2 fases con enfriamiento intermedio para alcanzar una presión de reacción inicial de aproximadamente 270 MPa (2.700 bares). El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 toneladas/hora. En el área de 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 hasta 163 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas con alimentación frontal con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1.200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores de radicales de peróxido disponibles en el mercado disueltos en isododecano justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción por polimerización exotérmica alcanzara temperaturas de pico de aproximadamente 286 °C, tras lo que esta se enfrió hasta aproximadamente 215 °C. La 2ª y 3ª temperaturas de reacción de pico fueron 285 °C y 268 °C, respectivamente, con un enfriamiento entre 230 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retorno, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

Ejemplo 2: polímero de polietileno producido en un reactor de alta presión (fuera del alcance de la invención)

El etileno con CTA reciclado se comprimió en un precompresor de 5 fases y un hipercompresor de 2 fases con enfriamiento intermedio para alcanzar una presión de reacción inicial de aproximadamente 258 MPa (2.580 bares). El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 toneladas/hora. En el área de 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 hasta 164 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas con alimentación frontal con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1.200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores de radicales de peróxido disponibles en el mercado disueltos en isododecano justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción por polimerización exotérmica alcanzara temperaturas de pico de aproximadamente 305 °C, tras lo que esta se enfrió hasta aproximadamente 208 °C. La 2ª y 3ª temperaturas de reacción de pico fueron 286 °C y 278 °C, respectivamente, con un enfriamiento entre 237 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retorno, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

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

El etileno con CTA reciclado se comprimió en un precompresor de 5 fases y un hipercompresor de 2 fases con enfriamiento intermedio para alcanzar una presión de reacción inicial de aproximadamente 280 MPa (2.800 bares). El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 toneladas/hora. En el área de 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 este caso, también se añadió 1,7-octadieno al reactor en una cantidad de 30,7 kg/h. La mezcla comprimida se calentó hasta 167 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas con alimentación frontal con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1.200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores de radicales de peróxido disponibles en el mercado disueltos en isododecano justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción por polimerización exotérmica alcanzara temperaturas de pico de aproximadamente 271 °C, tras lo que esta se enfrió hasta aproximadamente 195 °C. La 2ª y 3ª temperaturas de reacción de pico fueron 269 °C y 247 °C, respectivamente, con un enfriamiento entre 216 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retorno, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

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

El etileno con CTA reciclado se comprimió en un precompresor de 5 fases y un hipercompresor de 2 fases con enfriamiento intermedio para alcanzar una presión de reacción inicial de aproximadamente 274,5 MPa (2.745 bares). El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 toneladas/hora. En el área de 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 este caso, también se añadió 1,7-octadieno al reactor en una cantidad de 28,7 kg/h y butil acrilato hasta una cantidad de aproximadamente 26 kg/h. La mezcla comprimida se calentó hasta 161 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas con alimentación frontal con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1.200 metros. Se inyectó una mezcla de iniciadores de radicales de peróxido disponibles en el mercado disueltos en isododecano justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción por polimerización exotérmica alcanzara

ES 2 750 266 T3

temperaturas de pico de aproximadamente 286 °C, tras lo que esta se enfrió hasta aproximadamente 233 °C. La 2ª y 3ª temperaturas de reacción de pico fueron 280 °C y 266 °C, respectivamente, con un enfriamiento entre 237 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retorno, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

5

Resultados experimentales:

Aceite mineral = lubricante basado en aceite mineral, M-RARUS PE KPL 201, proveedor ExxonMobil

PAG = lubricante basado en polialquilen glicol, Syntheso D201N a través de Klueber.

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

MEK= metil etil cetona.

Propiedades de resina de base	Ej. 1	Ej. 2	Ej. de invención 3	Ej. de invención 4	Ej. de referencia 1	Ej. de referencia 2
MFR a 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/1.000C]	0,32	0,13	0,59	0,53	0,11	0,25

15

Los resultados de las siguientes tablas muestran que las composiciones de polímero de invención producidas en el proceso de HP usando aceite mineral como lubricante de compresor han reducido las pérdidas a alta carga y alta temperatura expresadas como tan delta medida a 50 Hz.

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

Polímero	Aceite de compresor	Tan delta (10 ⁻⁴)
Ej. comp. 1	PAG	13,2
Ej. 1	Aceite mineral	5,4
Ej. 2	Aceite mineral	6,8

20

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

Polímero	Aceite de compresor	Tan delta (10 ⁻⁴)
Ej. comp. 2	PAG	16,1
Ej. de invención 3	Aceite mineral	3,4
Ej. de invención 4	Aceite mineral	4,8

La capa de revestimiento se coextruye en una extrusora de cable de una manera convencional como capa (externa) de protección del cable final de la invención. La capa de revestimiento preferible del cable contribuye, además, a las propiedades eléctricas de CA mejoradas por medio de la provisión de una capa de protección mecánica.

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,
- 5
- en donde la composición de polímero de la capa de aislamiento comprende una poliolefina y un agente de reticulación, en donde la poliolefina es un copolímero de LDPE;
- 10
- en donde la composición de polímero de la capa de aislamiento tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) de $12,0 \times 10^{-4}$ o menos, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo de mediciones de $\tan \delta$ en cables de 10 kV", tal como se describe en la parte descriptiva en los "Métodos de determinación"; y en donde la poliolefina de la composición de polímero se obtiene mediante un proceso de alta presión que comprende
- 15
- (a) comprimir uno o más monómeros a presión en un compresor, usando un lubricante de compresor de aceite mineral para la lubricación,
- (b) polimerizar un monómero opcionalmente junto con uno o más comonómeros en una zona de polimerización,
- 20
- (c) separar la poliolefina obtenida de los productos sin reaccionar y recuperar la poliolefina separada en una zona de recuperación.
2. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polímero de la capa de aislamiento tiene una pérdida dieléctrica expresada como $\tan \delta$ (50 Hz) preferentemente de $11,0 \times 10^{-4}$ o menos, preferentemente de $0,01 - 10,0 \times 10^{-4}$, cuando se mide a 25 kV/mm y 130 °C de acuerdo con el "Ensayo de mediciones de $\tan \delta$ en cables de 10 kV", tal como se describe en la parte descriptiva en los "Métodos de determinación".
- 25
3. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polímero 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 de acuerdo con el "Ensayo de mediciones de $\tan \delta$ en cables de 10 kV", tal como se describe en la parte descriptiva en los "Métodos de determinación".
- 30
4. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el lubricante de compresor comprende aceite blanco como aceite mineral y es adecuado para la producción de polímeros para la industria alimentaria o médica.
- 35
5. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aceite mineral es un aceite mineral blanco que cumple los requisitos establecidos del aceite mineral blanco de la Directiva Europea 2002/72/CE del 6 de agosto de 2002, Anexo V, para plásticos usados en contacto con alimentos.
- 40
6. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de reticulación es peróxido.
- 45
7. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la poliolefina es un copolímero de LDPE saturado de etileno con uno o más comonómeros o un copolímero de LDPE insaturado de etileno con uno o más comonómeros.
- 50
8. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la poliolefina es un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado y, opcionalmente, con uno o más comonómeros distintos, preferentemente el comonómero poliinsaturado consiste en una cadena de carbono lineal con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 carbonos entre los enlaces dobles no conjugados, de los que 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 enlace doble de carbono-carbono terminal y estando el segundo enlace doble de carbono-carbono no conjugado con el primero, incluso más preferentemente un dieno que se selecciona de dieno no conjugado C₈- a C₁₄- o mezclas del mismo, más preferentemente se selecciona de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno o mezclas de los mismos, incluso más preferentemente de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno o cualquier mezcla de los mismos.
- 55
- 60
9. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cada una de las composiciones semiconductoras interna y externa comprende, de manera independientemente, una carga conductora, preferentemente un negro de carbono, más preferentemente un negro de carbono 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 promedio de partícula en número de acuerdo con el procedimiento D de la ASTM D3849-95a, ii) un índice de absorción de yodo (IAN) de al menos
- 65

10 mg/g, preferentemente de 10 a 300 mg/g, cuando se determina de acuerdo con la ASTM D-1510-07; y/o iii) un índice de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) (= índice de aceite) de al menos 30 cm³/100 g, preferentemente de 60 a 300 cm³/100 g, cuando se mide de acuerdo con la ASTM D 2414-06a, preferentemente todas las propiedades (i)-(iii) anteriores.

5 10. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el cable comprende una capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento que comprende preferentemente una poliolefina (j) que es un homopolímero o copolímero de poliolefina, preferentemente seleccionado de un polipropileno (PP), polietileno (PE) o cualquier mezcla de los mismos.

10 11. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento se reticula en presencia de dicho agente de reticulación.

15 12. El cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos la primera composición semiconductor de la capa semiconductor interna y la composición de polímero de la capa de aislamiento están reticuladas.

20 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.

25 14. Un proceso para la producción de un cable de alimentación de corriente alterna (CA), tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-13 anteriores, en donde el proceso comprende las etapas de:
en un proceso de alta presión

(a) comprimir uno o más monómeros de olefina a presión en un compresor, usando un lubricante de compresor de aceite mineral para la lubricación,

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

(c) separar la poliolefina obtenida, que es un copolímero de LDPE, de los productos sin reaccionar y recuperar la poliolefina separada en una zona de recuperación;

30 (d) obtener una composición de polímero que comprende dicha poliolefina y un agente de reticulación;

(e) aplicar sobre un conductor una capa semiconductor interna que comprende una primera composición semiconductor, una capa de aislamiento que comprende dicha composición de polímero de la Etapa (d), una capa semiconductor externa que comprende una segunda composición semiconductor y, opcionalmente, una capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento, y

35 (f) opcionalmente, reticular al menos la poliolefina de la composición de polímero de la capa de aislamiento.

40 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende, además, reticular la primera composición semiconductor de la capa semiconductor interna, la segunda composición semiconductor de la capa semiconductor externa y, opcionalmente, la composición de revestimiento de la capa de revestimiento opcional, en presencia de un agente de reticulación.

45 16. El uso de una composición de polímero que comprende una poliolefina y un agente de reticulación, tal como se define en las reivindicaciones 1 a 8, para la producción de 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, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-13 anteriores.