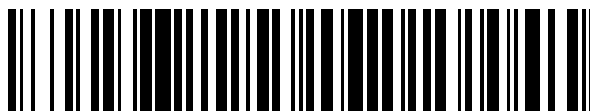


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 129**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06	(2006.01)	H01B 3/44	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)	C08F 210/02	(2006.01)
H01B 3/18	(2006.01)		
H01B 3/30	(2006.01)		
C08F 110/02	(2006.01)		
C08F 6/00	(2006.01)		
C08K 3/04	(2006.01)		
C08K 5/00	(2006.01)		
C08K 5/01	(2006.01)		
C08K 5/14	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010 E 17151858 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3190152**

54 Título: **Un cable y procedimiento de producción del mismo**

30 Prioridad:

11.11.2009 EP 09175692

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

04.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NILSSON, 01 / NILSSON, ULF;
SMEDBERG, ANNIKA y
CAMPUS, ALFRED**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 758 129 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

Un cable y procedimiento de producción del mismo

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un cable que comprende al menos una capa semiconductor y al menos una capa de aislamiento adecuada para un cable eléctrico, preferentemente para un cable eléctrico de corriente directa (DC), a aplicaciones y a un cable producido mediante este procedimiento.

10

Técnica anterior

Las poliolefinas producidas en procedimientos de alta presión (HP) son usadas extensamente en aplicaciones poliméricas exigentes en las que los polímeros deben cumplir requisitos mecánicos y/o eléctricos estrictos. Por ejemplo, en aplicaciones de cables eléctricos, particularmente en aplicaciones de cables de media tensión (MV) y, especialmente, de alta tensión (HV) y extra alta tensión (EHV), las propiedades eléctricas de la composición polimérica son de una importancia significativa. Asimismo, el requisito para las propiedades eléctricas puede ser distinto para diferentes aplicaciones de cables, como es en el caso entre aplicaciones de cables de corriente alterna (AC) y de corriente directa (DC).

20

Un cable eléctrico normal comprende un conductor rodeado al menos por una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductor externa, en este orden.

Carga espacial

25

Hay una diferencia fundamental entre la AC y la DC con respecto a la distribución del campo eléctrico en el cable. El campo eléctrico en un cable AC se calcula fácilmente ya que depende solamente de una propiedad del material, específicamente la permitividad relativa (la constante dieléctrica) con una dependencia de la temperatura conocida. El campo eléctrico no influirá en la constante dieléctrica. Por otro lado, el campo eléctrico en un cable de DC es mucho más complejo y depende de la conducción, la captura y la acumulación de cargas eléctricas, denominadas cargas espaciales, dentro del aislamiento. Las cargas espaciales dentro del aislamiento distorsionarán el campo eléctrico y pueden conducir a puntos de muy alto estrés eléctrico, posiblemente tan alto que lleve a un fallo dieléctrico.

30

Preferentemente no debe haber cargas espaciales presentes ya que esto hará posible diseñar fácilmente el cable porque la distribución del campo eléctrico en el aislamiento será conocida. Normalmente las cargas espaciales se localizan cerca de los electrodos; las cargas con 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 ese electrodo, las homocargas, en cambio, reducirán el campo eléctrico.

40

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica DC es una importante propiedad de los materiales, por ejemplo, en materiales aislantes para cables HV DC. En primer lugar, la gran dependencia de la temperatura y el campo eléctrico de esta propiedad influirá en la distribución del campo eléctrico mediante una acumulación de cargas espaciales, tal como se ha indicado previamente. El segundo problema es el hecho de que la corriente de fuga eléctrica que fluye entre las capas semiconductoras interna y externa generará calor dentro del aislamiento. Esta corriente de fuga depende del campo eléctrico y de la conductividad eléctrica del aislamiento. La alta conductividad del material aislante puede incluso ocasionar un desbordamiento térmico en condiciones de alto estrés/alta temperatura. Por tanto, la conductividad debe mantenerse lo suficientemente baja para evitar el desbordamiento térmico.

50

Lubricantes para compresores

Los procedimientos HP se llevan a cabo normalmente a presiones de hasta 400 MPa (4000 bar). En sistemas reactores HP conocidos, el monómero o monómeros de partida se han de comprimir (presurizar) antes de ser introducidos en el reactor de polimerización a alta presión real. Los lubricantes para compresores se usan convencionalmente en el hipercompresor o hipercompresores para la lubricación de los cilindros a fin de permitir la etapa de compresión mecánicamente exigente del monómero o monómeros de partida. Es bien conocido que normalmente se fugan pequeñas cantidades del lubricante a través de las juntas al reactor y se mezclan con el monómero o monómeros. Como consecuencia, la mezcla de reacción contiene trazas (de hasta cientos de ppm) del lubricante para compresores durante la etapa de polimerización real del monómero o monómeros. Estas trazas de lubricantes para compresores pueden tener un efecto sobre las propiedades eléctricas del polímero final.

60

Como ejemplos de lubricantes para compresores comerciales se pueden mencionar, por ejemplo, el polialquilenglicol (PAG):

65



en el que R puede ser H o un hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada, y x , y , z , n son números enteros independientes que pueden variar de una forma conocida, y lubricantes basados en un aceite mineral (subproductos de la destilación del petróleo).

Los lubricantes para compresores basados en aceites minerales que cumplen los requisitos establecidos para el aceite mineral blanco en la Directiva europea 2002/72/EC, Anexo V, para plásticos utilizados en contacto con alimentos, se usan, por ejemplo, para polimerizar polímeros especialmente para la industria alimentaria y farmacéutica. Tales lubricantes basados en aceites minerales contienen habitualmente un aditivo o aditivos de lubricidad y pueden contener también otro tipo de aditivo o aditivos, tales como antioxidantes.

El documento WO2009012041 de Dow divulga que en el procedimiento de polimerización a alta presión, en el que se usan compresores para presurizar los reactantes, es decir, uno o más monómeros, el lubricante para compresores puede tener un efecto sobre las propiedades del polímero polimerizado. El documento describe el uso de un poliéter polioli que comprende una o ninguna funcionalidad hidroxilo como lubricante para compresores a fin de evitar la reticulación prematura particularmente de poliolefinas HP modificadas con silano. El documento WO2009012092 de Dow divulga una composición que comprende (i) una poliolefina HP sin funcionalidad silano y (ii) un poliéter polioli hidrófobo de tipo PAG en el que al menos un 50 % de sus moléculas comprende no más de una sola funcionalidad hidroxilo. El componente (ii) parece que se origina a partir de un lubricante para compresores. La composición es, entre otras, para aplicaciones de alambres y cables (W&C) y se indica que reduce las pérdidas dieléctricas en cables eléctricos de MV y de HV, véase la página 2, párrafo 0006. En ambas aplicaciones, se expone que los grupos hidrófilos (por ejemplo, los grupos hidroxilo) presentes en el lubricante para compresores pueden llevar a un aumento de la absorción de agua por parte del polímero lo cual, a su vez, puede aumentar las pérdidas eléctricas o, respectivamente, las quemaduras prematuras, cuando se usa el polímero como material para capas de cables. Los problemas se resuelven mediante un tipo de lubricante PAG específico con una cantidad de funcionalidades hidroxilo reducida.

El documento WO2009/056409 describe composiciones de poliolefina funcionalizada con silano y su uso para aplicaciones de alambres y cables, preferentemente para la producción de una o más capas de un cable. No hay divulgación alguna sobre un lubricante de aceite mineral.

El documento WO98/14537 describe el uso de un lubricante para compresores caracterizado por que contiene de un 0,3 a un 30 % en peso de al menos un polímero del grupo que consiste en poliolefinas obtenidas a partir de etileno, propileno y de copolímeros de estas olefinas, estando dicho polímero en forma de polvo, de gránulos o de partículas micronizadas en dicha base a temperatura ambiente. En algunas realizaciones, la base es un aceite mineral. El documento JP2006/291022 divulga un cable que comprende un polietileno de baja densidad y óxido de magnesio que se trata en la superficie con un vinilsilano y se muele después mediante un molino de chorro. Estos componentes se amasan mediante una extrusora de doble tornillo de modo que la carga en la composición aislante tiene un tamaño de partícula promedio de 200 nm o inferior a fin de preparar una composición aislante. La composición aislante resultante tiene una resistividad volumétrica y una resistencia a la ruptura con corriente directa mayores que las composiciones aislantes convencionales.

Existe una continua necesidad en el campo de los polímeros de encontrar polímeros que sean adecuados para aplicaciones poliméricas exigentes, tales como aplicaciones de alambres y cables con elevados requerimientos y estrictas regulaciones.

Objetos de la invención

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un cable alternativo, particularmente un cable eléctrico con propiedades muy ventajosas útil para aplicaciones de cables de corriente alterna (AC) y de corriente directa (DC), preferentemente para aplicaciones de cables de DC.

La invención se refiere también a un cable producido mediante dicho procedimiento.

A continuación se describen y se definen con más detalle la invención y objetos adicionales de la misma.

Figuras

La Figura 1 describe el cable modelo de tres capas usado con un espesor del aislamiento de 1,5 mm utilizado en el Método de determinación de la conductividad DC 4.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un cable que comprende:

(I) en un procedimiento de alta presión

(a) comprimir etileno y, opcionalmente, uno o más monómeros a presión en un compresor, en el que se usa un lubricante para compresores de aceite mineral para la lubricación,

(b) polimerizar etileno opcionalmente junto con uno o más comonómeros en una zona de polimerización para obtener un polietileno de baja densidad (LDPE) seleccionado entre un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE de etileno con uno o más comonómeros, en el que el homopolímero LDPE o el copolímero LDPE de etileno puede ser opcionalmente insaturado,

(c) separar el LDPE obtenido de los productos sin reaccionar y recuperar el LDPE separado en una zona de recuperación;

(II) aplicar sobre un conductor al menos una capa semiconductor que comprende una composición semiconductor que comprende negro de carbón y una capa de aislamiento que comprende una composición polimérica que comprende dicho LDPE, en cualquier orden;

caracterizado por que la composición polimérica de la capa de aislamiento tiene una conductividad eléctrica de 150 fS/m o inferior, cuando se mide a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio en una muestra en forma de placa de 1 mm de espesor no desgasificada que consiste en una composición polimérica reticulada de acuerdo con el Método de conductividad DC (1).

La conductividad eléctrica ventajosa de la composición polimérica de la capa de aislamiento, que contribuye a las propiedades eléctricas ventajosas del cable de la invención, se caracteriza y se expresa en el presente documento usando el Método de conductividad DC (1) tal como se describe más adelante con el subtítulo "Métodos de determinación de la conductividad DC" en el apartado "Métodos de determinación". Las realizaciones preferentes de la invención se definen con definiciones de la conductividad adicionales de acuerdo con el Método de conductividad DC (2) a (4) tal como se describe con el subtítulo "Métodos de determinación de la conductividad DC". El Método de conductividad DC (1) (definición (i)) anterior y el Método (2) siguiente describen la conductividad eléctrica de la composición polimérica de la capa de aislamiento medida en una muestra en forma de placa reticulada. El Método de conductividad DC (3) (definición (ii)) y el Método de conductividad DC (4) siguiente caracterizan la propiedad de conductividad eléctrica de la composición polimérica reticulada de la capa de aislamiento del cable medida en un cable modelo en presencia de una capa semiconductor del cable. Los Métodos (3) y (4) indican la propiedad de fuga de la corriente eléctrica de la capa de aislamiento del cable.

La composición polimérica de la capa de aislamiento se denomina también en el presente documento "composición de polímeros" o "composición del polímero". El polímero LDPE de la composición polimérica de la capa de aislamiento se denomina también en el presente documento "LDPE". El cable de la invención se denomina también en el presente documento de forma abreviada "cable". La composición semiconductor de la capa semiconductor del cable se denomina también en el presente documento "composición semiconductor".

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

La conductividad eléctrica inesperadamente baja conferida por la composición polimérica del cable es muy ventajosa para cables eléctricos, preferentemente para cables eléctricos de corriente directa (DC). La invención es particularmente ventajosa para cables eléctricos de DC.

La composición polimérica es producida en un procedimiento de alta presión (HP). Como es bien sabido, el sistema reactor de alta presión comprende normalmente una zona de compresión para

a) comprimir uno o más monómeros de partida en uno o más compresores que son conocidos también como hipercompresores, una zona de polimerización para

b) polimerizar el monómero o monómeros en uno o más reactores de polimerización y una zona de recuperación para

c) separar los productos sin reaccionar en uno o más separadores y para recuperar el polímero separado. Asimismo, la zona de recuperación del sistema reactor de HP comprende normalmente una sección de mezcla y granulación, tal como una extrusora de granulación, tras el separador o separadores, para recuperar el polímero separado en forma de gránulos. El procedimiento se describe más detalladamente a continuación.

Se ha descubierto ahora de forma sorprendente que cuando en un sistema reactor de HP para comprimir el monómero o monómeros de partida se usa un lubricante para compresores que comprende un aceite mineral para la lubricación de los cilindros, el LDPE resultante presenta entonces propiedades eléctricas muy ventajosas tal como una conductividad eléctrica reducida que contribuye a las excelentes propiedades eléctricas del cable. Esto es inesperado ya que los aceites minerales se usan convencionalmente para producir polímeros para la industria médica y alimentaria en las que preocupan los aspectos sobre la salud, no la conductividad reducida requerida para las aplicaciones de W&C.

El "lubricante para compresores" significa en el presente documento un lubricante usado en el compresor o compresores, es decir, en el hipercompresor o hipercompresores, para la lubricación de los cilindros.

5 Las expresiones "obtenible mediante el procedimiento" o "producido mediante el procedimiento" se usan indistintamente en el presente documento y significan la categoría de "el producto por el procedimiento", es decir, que el producto tiene una característica técnica que es debida al procedimiento de preparación.

El cable de la invención tiene una conductividad eléctrica reducida.

10 Conductividad eléctrica "reducida" o "baja", tal como se usan indistintamente en el presente documento, significan que el valor obtenido en el método de conductividad DC es bajo, es decir, pequeño.

15 Los cables eléctricos, especialmente los cables de media tensión, alta tensión y extra alta tensión, normalmente y, preferentemente, comprenden dos capas semiconductoras y una capa de aislamiento.

20 Preferentemente, el cable comprende un conductor rodeado por una capa semiconductora interna, una capa de aislamiento y, opcionalmente, y preferentemente, una capa semiconductora externa, en este orden. Más preferentemente, al menos la capa semiconductora interna comprende la composición semiconductora. Preferentemente, también la capa semiconductora externa comprende la composición semiconductora.

25 Para el experto en la técnica es evidente que el cable puede comprender opcionalmente una o más capas diferentes que comprenden una o más pantallas, una capa o capas de envoltura u otra capa o capas protectoras, capas que se usan convencionalmente en el campo de W&C.

La composición semiconductora comprende preferentemente una poliolefina (2) y dicho negro de carbón.

30 La capa de aislamiento del cable es preferentemente reticulable. Asimismo, al menos la capa semiconductora interna del cable es opcionalmente, y preferentemente, reticulable. La capa semiconductora externa preferente del cable puede ser reticulable o no reticulable, dependiendo de la aplicación final. Asimismo, la capa semiconductora externa del cable, si está presente, puede estar unida o puede ser despegable, términos cuyo significado es bien conocido en la técnica. Preferentemente, la capa semiconductora externa opcional y preferente está unida y es reticulable.

35 La composición polimérica y/o semiconductora del cable puede comprender un componente o componentes adicionales, tales como un componente o componentes poliméricos adicionales y/o uno o más aditivos. Igualmente, la composición polimérica con la conductividad eléctrica definida anteriormente o posteriormente o la composición semiconductora, o ambas, pueden estar reticuladas.

40 De acuerdo con esto, el cable comprende capas hechas de una composición semiconductora y una composición polimérica. Estas composiciones preferentemente son reticulables. "Reticulable" significa que la capa del cable se puede reticular antes del uso en la aplicación final del mismo. En la reacción de reticulación de un polímero se forman principalmente reticulaciones (puentes) interpoliméricas. La reticulación se puede llevar a cabo mediante reacción de radicales libres usando una radiación o, preferentemente, usando un agente de reticulación que normalmente es un agente generador de radicales libres, o mediante la incorporación de grupos reticulables en el componente o componentes poliméricos, tal como es conocido en la técnica. Asimismo, la etapa de reticulación de una o ambas composiciones, polimérica y semiconductora, se lleva a cabo normalmente después de la formación del cable. Es preferente que al menos la composición polimérica de la capa de aislamiento se reticule antes del uso final del cable.

45 50 El agente de reticulación generador de radicales libres puede ser un agente de reticulación formador de radicales que contiene al menos un enlace -O-O- o al menos un enlace -N=N-. Más preferentemente, el agente de reticulación es un peróxido, mediante el cual la reticulación se lleva a cabo preferentemente usando una tecnología de reticulación con peróxidos bien conocida que se basa en la reticulación mediante radicales libres y está bien descrita en el campo. El peróxido puede ser cualquier peróxido adecuado, por ejemplo, los usados convencionalmente en el campo.

55 60 Tal como se ha mencionado anteriormente, la reticulación se puede conseguir también mediante la incorporación de grupos reticulables, preferentemente grupos silano hidrolizables, en el componente o componentes poliméricos de cualquiera de las composiciones semiconductora y/o polimérica. Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en el LDPE mediante copolimerización, por ejemplo, de monómeros etileno con comonómeros que contienen grupos silano o mediante injerto con compuestos que contienen grupos silano, es decir, mediante modificación química del LDPE con la adición de grupos silano principalmente en una reacción por radicales. Tales comonómeros y compuestos que contienen grupos silano son bien conocidos en el campo y están disponibles en el mercado por ejemplo. Los grupos silano hidrolizables, por tanto, se reticulan normalmente mediante hidrólisis y posterior condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y H₂O de una forma conocida en la técnica. Asimismo, la técnica de reticulación de silano es bien conocida en la técnica. Si se usan grupos de reticulación de

silano, estos se usan normalmente en una composición semiconductoras.

Preferentemente, la composición polimérica reticulable de la capa de aislamiento comprende un agente o agentes de reticulación, preferentemente un agente o agentes generadores de radicales libres, más preferentemente un peróxido. De acuerdo con esto, la reticulación de al menos la capa de aislamiento y, opcionalmente, y preferentemente, de al menos una capa semiconductoras, se lleva a cabo preferentemente mediante reacción por radicales libres usando uno o más agentes generadores de radicales libres, preferentemente un peróxido o peróxidos.

10 Cuando se usa el peróxido preferente como agente de reticulación, el agente de reticulación se usa entonces preferentemente en una cantidad inferior al 10 % p/p, más preferentemente en una cantidad de entre un 0,2 y un 8 % p/p, aún más preferentemente en una cantidad de un 0,2 a un 3 % p/p, siendo lo más preferente en una cantidad de un 0,3 a un 2,5 % p/p, con respecto al peso total de la composición que se va a reticular.

15 El agente reticulante preferente es un peróxido. Ejemplos no limitantes son peróxidos orgánicos, tales como el peróxido de di-terc-amilo, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di(terc-butilo), peróxido de dicumilo, 4,4-bis(terc-butilperoxi)-valerato de butilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, bis(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 entre 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di(terc-butilo), o mezclas de los mismos. Lo más preferente es que el peróxido sea el peróxido de dicumilo.

25 Preferentemente, el cable se caracteriza por que la composición polimérica tiene (i) una conductividad eléctrica de 140 fS/m o inferior, preferentemente de 130 fS/m o inferior, preferentemente de 120 fS/m o inferior, preferentemente de 100 fS/m o inferior, preferentemente de 0,01 a 90 fS/m, más preferentemente de 0,05 a 90 fS/m, más preferentemente de 0,1 a 80 fS/m, más preferentemente de 0,5 a 75 fS/m, cuando se mide a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio en una muestra en forma de placa de 1 mm de espesor no desgasificada que consiste en una composición polimérica reticulada de acuerdo con el Método de conductividad DC (1), tal como se describe en el apartado "Métodos de determinación". En esta realización, la composición polimérica tiene también preferentemente (ia) una conductividad eléctrica de 140 fS/m o inferior, preferentemente de 130 fS/m o inferior, preferentemente de 60 fS/m o inferior, preferentemente de 0,01 a 50 fS/m, más preferentemente de 0,05 a 40 fS/m, más preferentemente de 0,1 a 30 fS/m, cuando se mide a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio en una muestra en forma de placa de 1 mm de espesor desgasificada que consiste en una composición polimérica reticulada de acuerdo con el Método de conductividad DC (1), tal como se describe en el apartado "Métodos de determinación".

40 En las realizaciones reticuladas preferentes, la conductividad eléctrica conferida por la capa de aislamiento es sorprendentemente baja incluso sin eliminar los subproductos volátiles después de la reticulación, es decir, sin desgasificar. De acuerdo con esto, si se desea la etapa de desgasificación durante la producción del cable se puede acortar.

45 En una realización preferente de la invención, la composición polimérica de la capa de aislamiento se caracteriza por: (ii) una conductividad eléctrica de 1300 fS/m o inferior, cuando se determina en una muestra de cable modelo con la composición polimérica como capa de aislamiento con un espesor de 5,5 mm y con la composición semiconductoras como capas semiconductoras, y cuando se mide a 70 °C y 27 kV/mm de campo eléctrico medio de acuerdo con el Método de conductividad DC (3) tal como se describe en el apartado "Métodos de determinación". Más preferentemente, la composición polimérica de la capa de aislamiento se caracteriza por (ii) una conductividad eléctrica de 1000 fS/m o inferior, preferentemente de 700 fS/m o inferior, preferentemente de 500 fS/m o inferior, más preferentemente de 0,01 a 400 fS/m, cuando se determina en una muestra de cable modelo con la composición polimérica como capa de aislamiento con un espesor de 5,5 mm y con la composición semiconductoras como capa semiconductoras, y cuando se mide a 70 °C y 27 kV/mm de campo eléctrico medio de acuerdo con el Método de conductividad DC (3) tal como se describe en el apartado "Métodos de determinación".

55 Más preferentemente, la composición polimérica tiene una conductividad eléctrica de 0,27 fS/m o inferior, preferentemente de 0,25 fS/m o inferior, más preferentemente de 0,001 a 0,23 fS/m, cuando se mide a 20 °C y 40 kV/mm de campo eléctrico medio en una muestra en forma de placa de 0,5 mm de espesor desgasificada que consiste en una composición polimérica reticulada de acuerdo con el Método de conductividad DC (2) tal como se describe en el apartado "Métodos de determinación".

60 Aún más preferentemente, la composición polimérica del cable se caracteriza por una conductividad eléctrica de 0,15 fS/m o inferior, preferentemente de 0,14 fS/m o inferior, preferentemente de 0,001 fS/m a 0,13 fS/m, cuando se determina en una muestra de cable modelo con la composición polimérica como capa de aislamiento con un espesor de 1,5 mm y con la composición semiconductoras como capa semiconductoras, y cuando se mide a 20 °C y 40 kV/mm de campo eléctrico medio de acuerdo con el Método de conductividad DC (4) tal como se describe en el apartado "Métodos de determinación".

De acuerdo con esto, las propiedades eléctricas definidas usando los anteriores métodos (1) a (4) se miden usando una muestra de la composición polimérica de la capa de aislamiento después de reticular la misma con un agente de reticulación. La cantidad de agente de reticulación puede variar. Preferentemente, en estos métodos de ensayo se usa un peróxido y la cantidad de peróxido puede variar entre un 0,3 y un 2,5 % p/p con respecto al peso total de la composición que se va a reticular. La preparación de la muestra respectiva de la composición polimérica reticulada se describe a continuación en el apartado "Métodos de determinación". Es evidente que la composición polimérica no reticulada de la capa de aislamiento tiene también la baja conductividad eléctrica ventajosa, los métodos de determinación dados se usan solamente como un medio para caracterizar y definir la propiedad de conductividad eléctrica de la composición polimérica y, por tanto, del cable.

Además del agente o agentes de reticulación, como aditivos opcionales, la composición semiconductor y/o polimérica puede contener otro aditivo o aditivos, tales como antioxidantes, estabilizantes, aditivos retardantes de arborescencias de agua, coadyuvantes de procesamiento, retardantes de quemadura, desactivadores de metales, impulsores de la reticulación, aditivos retardantes de la llama, neutralizadores de ácidos o iones, cargas inorgánicas, estabilizantes de la tensión o cualquier mezcla de los mismos. Como ejemplos no limitantes de antioxidantes, se pueden mencionar, por ejemplo, fenoles con impedimento estérico o con semiimpedimento estérico, aminas aromáticas, aminas alifáticas con impedimento estérico, fosfitos o fosfonitos orgánicos, compuestos tio, y mezclas de los mismos.

En una realización más preferente del cable, la composición polimérica de la capa de aislamiento comprende un agente o agentes generadores de radicales libres y uno o más antioxidantes tal como se define anteriormente, por ello como ejemplos no limitantes de los compuestos tio se pueden mencionar, por ejemplo:

1. antioxidantes fenólicos que comprenden azufre, preferentemente seleccionados entre tiobisfenoles, siendo el más preferente el 4,4'-tiobis (2-terc-butil-5-metilfenol) (número CAS: 96-69-5), 2,2'-tiobis (6-t-butil-4-metilfenol), 4,4'-tiobis(2-metil-6-t-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de tiodietileno, o 4,6-bis(octiltio-metil)-o-cresol (número CAS: 110553-27-0) o derivados de los mismos; o cualquier mezcla de los mismos,
2. otros compuestos tio tales como tio-dipropionato de di-estearilo o compuestos similares con diversas longitudes de las cadenas de carbono; o mezclas de los mismos,
3. o cualquier mezcla de 1) y 2).

El Grupo 1) mencionado anteriormente es el antioxidante o antioxidantes preferentes para la composición polimérica de la capa de aislamiento.

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

En una realización preferente adicional del cable, la composición polimérica de la capa de aislamiento comprende un agente o agentes generadores de radicales libres, uno o más antioxidantes y uno o más retardantes de quemadura.

El retardante de quemadura (*scotch retarder* o SR) es un tipo de aditivo bien conocido en el campo y puede, entre otros, prevenir la reticulación prematura. Como es conocido también, los SR pueden contribuir igualmente al nivel de insaturación de la composición polimérica. Como ejemplos de retardantes de quemadura se pueden mencionar compuestos alílicos tales como dímeros de monómeros alfa-metil alqueno aromáticos, preferentemente 2,4-di-fenil-4-metil-1-penteno, difeniletlenos sustituidos o no sustituidos, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, ésteres y éteres que contienen vinilo monofuncional, hidrocarburos monocíclicos que tienen al menos dos o más dobles enlaces, o mezclas de los mismos. Preferentemente, la cantidad de un retardante de quemadura está en el intervalo del 0,005 al 2,0 % p/p, más preferentemente en el intervalo del 0,005 al 1,5 % p/p, basado en el peso de la composición polimérica. Intervalos preferentes adicionales son, por ejemplo, del 0,01 al 0,8 % p/p, del 0,03 al 0,75 % p/p, del 0,03 al 0,70 % p/p o del 0,04 al 0,60 % p/p, basado en el peso de la composición polimérica. El SR preferente de la composición polimérica es el 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (número CAS 6362-80-7).

El cable preferente es preferentemente un cable eléctrico de AC o DC, preferentemente un cable eléctrico de DC, más preferentemente un cable eléctrico de DC de media tensión (MV), de alta tensión (HV) o de extra alta tensión (EHV), más preferentemente un cable eléctrico HV DC o EHV DC.

Es evidente que las siguientes realizaciones adicionales, subgrupos y propiedades adicionales preferentes de las composiciones poliméricas, y componentes de las mismas, y de las capas del cable son definiciones independientes y generalizables que se pueden usar en cualquier combinación para definir adicionalmente el cable.

LDPE de la composición polimérica de la capa de aislamiento

El significado del polímero LDPE es bien conocido y está bien documentado en la bibliografía. Aunque el término LDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad, se entiende que el término no limita el intervalo de

densidades, sino que cubre los polietilenos HP similares al LDPE con densidades bajas, medias y altas. El término LDPE describe y distingue únicamente la naturaleza del polietileno HP con características representativas, tal como una arquitectura de ramificaciones diferente, en comparación con el PE producido en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas.

El LDPE es un homopolímero de etileno de baja densidad (denominado en el presente documento homopolímero LDPE) o un copolímero de baja densidad de etileno con uno o más comonómeros (denominado en el presente documento copolímero LDPE). El uno o más comonómeros del copolímero LDPE se seleccionan preferentemente entre comonómeros polares, comonómeros no polares o una mezcla de comonómeros polares y comonómeros no polares, tal como se define anteriormente o posteriormente. Además, dicho homopolímero LDPE o copolímero LDPE puede ser opcionalmente insaturado.

Como comonómero polar para el copolímero LDPE se pueden usar un comonómero o comonómeros que contienen un grupo o grupos hidroxilo, un grupo o grupos alcoxi, un grupo o grupos carbonilo, un grupo o grupos carboxilo, un grupo o grupos éter o un grupo o grupos éster, o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, se usan un comonómero o comonómeros que contienen un grupo o grupos carboxilo y/o éster como dicho comonómero polar. Aún más preferentemente, el comonómero o comonómeros polares del copolímero LDPE se seleccionan entre los grupos de los acrilatos, metacrilatos o acetatos, o cualquier mezcla de los mismos.

Si está presente en dicho copolímero LDPE, el comonómero o comonómeros polares se seleccionan preferentemente entre el grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, dichos comonómeros polares se seleccionan entre acrilatos de alquilo C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo C₁ a C₆ o acetato de vinilo. Aún más preferentemente, dicho copolímero LDPE polar es un copolímero de etileno con un 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 o comonómeros no polares para el copolímero LDPE se pueden usar un comonómero o comonómeros distintos de los comonómeros polares definidos anteriormente. Preferentemente, los comonómeros no polares son distintos de los comonómeros que contienen un grupo o grupos hidroxilo, un grupo o grupos alcoxi, un grupo o grupos carbonilo, un grupo o grupos carboxilo, un grupo o grupos éter o un grupo o grupos éster. Un grupo de comonómeros no polares preferentes comprende, preferentemente consiste en, un comonómero o comonómeros monoinsaturados (= un doble enlace), preferentemente olefinas, preferentemente alfa-olefinas, más preferentemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; un comonómero o comonómeros poliinsaturados (= más de un doble enlace); un comonómero o comonómeros que contienen un grupo silano; o cualquier mezcla de los mismos. El comonómero o comonómeros poliinsaturados se describen con más detalle a continuación, con relación a los copolímeros LDPE insaturados.

Si el polímero LDPE es un copolímero, este comprende preferentemente de un 0,001 a un 50 % p/p, más preferentemente de un 0,05 a un 40 % p/p, aún más preferentemente menos de un 35 % p/p, aún más preferentemente menos de un 30 % p/p, más preferentemente menos de un 25 % p/p, de uno o más comonómeros.

El componente LDPE del mismo puede ser opcionalmente insaturado, es decir, el polímero LDPE puede comprender dobles enlaces carbono-carbono. El término "insaturado" significa en el presente documento que la composición polimérica, preferentemente el polímero LDPE, contiene dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono en una cantidad total de al menos 0,4/1000 átomos de carbono.

Como es bien conocido, se puede proporcionar la insaturación a la composición polimérica, entre otros, por medio del LDPE, un compuesto o compuestos de bajo peso molecular (Mw), tales como un aditivo o aditivos impulsores de la reticulación o retardantes de quemadura, o cualquier combinación de los mismos. La cantidad total de dobles enlaces significa en el presente documento los dobles enlaces determinados a partir de la fuente o fuentes conocidas y añadidos deliberadamente para contribuir a la insaturación. Si se seleccionan dos o más de las anteriores fuentes de dobles enlaces para proporcionar la insaturación, la cantidad total de dobles enlaces en la composición polimérica representa la suma de los dobles enlaces presentes en las fuentes de dobles enlaces. Es evidente que se usa un compuesto modelo característico para la calibración de cada fuente seleccionada a fin de permitir la determinación cuantitativa por infrarrojos (FTIR).

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

Si la composición polimérica es insaturada antes de la reticulación, entonces es preferente que la insaturación se origine al menos a partir de un componente de LDPE insaturado. Cuando el comonómero o comonómeros poliinsaturados están presentes en el polímero LDPE, como dicho LDPE insaturado, el polímero LDPE es un copolímero de LDPE insaturado.

En una realización preferente la expresión "cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono" se define a partir del LDPE insaturado, y se refiere, si no se especifica otra cosa, a la cantidad combinada de dobles enlaces que se originan a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos *trans*-vinileno, si están presentes. Naturalmente, el

LDPE insaturado no contiene necesariamente todos los tres tipos anteriores de doble enlaces. Sin embargo, cualquiera de los tres tipos, cuando está presente, se calcula con respecto a la "cantidad total de dobles enlace carbono-carbono". La cantidad de cada tipo de doble enlace se mide tal como se indica en el apartado "Métodos de determinación".

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

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

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

35 Si el polímero LPDE es insaturado, este tiene preferentemente una cantidad total de dobles enlace carbono-carbono, que se originan a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos *trans*-vinileno, si están presentes, de más de 0,5/1000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad de dobles enlace carbono-carbono presentes en el LDPE no está limitado y puede ser preferentemente inferior a 5,0/1000 átomos de carbono, preferentemente inferior a 3,0/1000 átomos de carbono.

40 En algunas realizaciones, en las que, por ejemplo, se desea un mayor nivel de reticulación de la capa de aislamiento reticulada final, la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono, que se originan a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos *trans*-vinileno, si están presentes, en el LDPE insaturado, es preferentemente superior a 0,50/1000 átomos de carbono, preferentemente superior a 0,60/1000 átomos de carbono.

45 Si se desea, el mayor contenido de dobles enlaces combinado con la presencia preferente de un agente de reticulación, preferentemente un peróxido, proporcionan al cable un equilibrio ventajoso entre las propiedades eléctricas y mecánicas, combinadas preferentemente con buena resistencia al calor y a la deformación.

50 De acuerdo con esto, el LDPE es preferentemente insaturado y contiene al menos grupos vinilo y la cantidad total de grupos vinilo es preferentemente superior a 0,05/1000 átomos de carbono, aún más preferentemente superior a 0,08/1000 átomos de carbono, y siendo lo más preferente superior a 0,11/1000 átomos de carbono. Preferentemente, la cantidad total de grupos vinilo es inferior a 4,0/1000 átomos de carbono. Más preferentemente, el LDPE antes de la reticulación, contiene grupos vinilo en una cantidad total superior a 0,20/1000 átomos de carbono, aún más preferentemente superior a 0,30/1000 átomos de carbono y siendo lo más preferente superior a 0,40/1000 átomos de carbono. En algunas realizaciones exigentes, preferentemente en cables eléctricos, más preferentemente en cables eléctricos de DC, al menos una capa, preferentemente la capa de aislamiento, comprende polímero LDPE, preferentemente copolímero LDPE, que contiene grupos vinilo en una cantidad total superior a 0,50/1000 átomos de carbono.

60 Preferentemente, el LDPE es un homopolímero LDPE insaturado o un copolímero LDPE insaturado de etileno con uno o más comonómeros, que es preferentemente al menos un comonómero poliinsaturado, preferentemente un dieno tal como se ha definido anteriormente y, opcionalmente, con otro u otros comonómeros, y tiene la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono, que se originan a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos *trans*-vinileno, si están presentes, tal como se ha definido anteriormente, preferentemente tiene la cantidad total de grupos vinilo tal como se ha definido anteriormente. Dicho polímero LDPE insaturado es muy útil para una capa de

aislamiento de un cable eléctrico, preferentemente de un cable eléctrico de DC.

Normalmente y, preferentemente en aplicaciones de W&C, la densidad del polímero LDPE es superior a 860 kg/m³. Preferentemente la densidad del 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 LDPE es preferentemente de 0,01 a 50 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 20 g/10 min, y siendo lo más preferente de 0,2 a 10 g/10 min.

Lubricante para compresores

El lubricante para compresores usado en el procedimiento de polimerización para producir el LDPE de la composición polimérica comprende un aceite mineral que es un producto del petróleo conocido. Los aceites minerales tienen un significado bien conocido y se usan, entre otros, para lubricación en lubricantes comerciales. Las expresiones "lubricante para compresores que comprende un aceite mineral" y "lubricantes para compresores basados en un aceite mineral" se usan indistintamente en el presente documento.

El aceite mineral puede ser un aceite mineral sintético que se produce sintéticamente o un aceite mineral obtenible a partir de procedimientos de refinería de petróleo crudo.

Normalmente, el aceite mineral, conocido también como petróleo líquido, es un subproducto de la destilación de petróleo para producir gasolina y otros productos basados en petróleo a partir de petróleo crudo. El aceite mineral del lubricante para compresores de la invención es preferentemente un aceite parafínico. Dicho aceite parafínico se deriva de materias primas de hidrocarburos basadas en el petróleo.

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

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

Como se sabe, el aceite mineral, preferentemente el aceite mineral blanco del lubricante para compresores preferente, contiene hidrocarburos parafínicos.

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

- En una realización preferente, el aceite mineral, preferentemente el aceite mineral blanco, del lubricante para compresores tiene una viscosidad de al menos $8,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a 100 °C;
- En una segunda realización preferente, el aceite mineral, preferentemente el aceite mineral blanco, del lubricante para compresores contiene un 5 % en peso (% p/p) o menos de hidrocarburos con menos de 25 átomos de carbono;
- En una tercera realización preferente, los hidrocarburos del aceite mineral, preferentemente del aceite mineral blanco, del lubricante para compresores tienen un peso molecular promedio (Mw) de 480 o más.

Las expresiones y términos "cantidad de hidrocarburos", "viscosidad" y "Mw" preferentemente están de acuerdo con la anterior Directiva europea 2002/72/EC del 6 de agosto de 2002.

Es preferente que el lubricante para compresores esté de acuerdo con cada una de las tres realizaciones 1-3.

El lubricante para compresores de la invención más preferente cumple los requisitos determinados para el aceite mineral blanco según la Directiva europea 2002/72/EC de 6 de agosto de 2002, Anexo V, para plásticos utilizados en contacto con alimentos. La directiva se publicó, por ejemplo, en L 220/18 EN *Official Journal of the European Communities* 15.8.2002. De acuerdo con ella, el aceite mineral más preferente es el aceite mineral blanco que cumple dicha Directiva europea 2002/72/EC de 6 de agosto de 2002, Anexo V. Asimismo, es preferente que el lubricante para compresores cumpla dicha Directiva europea 2002/72/EC de 6 de agosto de 2002.

El lubricante para compresores de la invención puede ser un lubricante para compresores disponible en el mercado o que puede ser producido mediante medios convencionales, y es preferentemente un lubricante comercial usado en

procedimientos de polimerización a alta presión para producir plásticos para aplicaciones médicas o alimentarias. Ejemplos no exhaustivos de lubricantes para compresores disponibles en el mercado preferentes son, por ejemplo, el lubricante para compresores Exxcolub Serie R para la producción de polietileno utilizado en contacto con alimentos y suministrado, entre otros, por ExxonMobil, Shell Corena para producir polietileno para uso farmacéutico y suministrado por Shell, o CL-1000-SONO- EU suministrado por Sonneborn.

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

Es preferente que cualquier aceite mineral presente en la composición polimérica se origine a partir del lubricante para compresores usado en el equipo de procesado durante el procedimiento de polimerización del LDPE. En consecuencia, es preferente no añadir aceite mineral a la composición polimérica o al LDPE después de la polimerización de los mismos.

Las trazas del aceite mineral procedentes del lubricante para compresores y presentes, si las hay, en el LDPE producido, representarían normalmente una cantidad máxima de hasta un 0,4 % p/p basado en la cantidad de LDPE. El límite dado es el máximo absoluto basado en el cálculo en el peor de los casos, en el que todo el lubricante para compresores perdido (fuga promedio) iría al LDPE final. Este peor de los casos es improbable y normalmente el LDPE resultante contiene claramente menores niveles del aceite mineral.

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

Procedimiento

El procedimiento de alta presión (HP) produce el LDPE de la composición polimérica. De acuerdo con ello, el LDPE se produce preferentemente a alta presión mediante polimerización iniciada con radicales libres (denominada "polimerización por radicales a alta presión"). El polímero LDPE obtenible mediante el procedimiento preferentemente confiere las propiedades eléctricas ventajosas tal como se definen anteriormente o posteriormente. La polimerización a alta presión (HP) y el ajuste de las condiciones del procedimiento para adaptar posteriormente las otras propiedades del LDPE, dependiendo de la aplicación final deseada, son bien conocidos y descritos en la bibliografía, y pueden ser usados fácilmente por el experto en la técnica.

Etapas de compresión a) del procedimiento de la invención:

Se alimenta etileno, con uno o más comonómeros opcionales, a uno o más compresores en la zona de compresores para comprimir el monómero o monómeros hasta la presión de polimerización deseada y permitir el tratamiento de grandes cantidades de monómero o monómeros a temperatura controlada. Los compresores normales, es decir, hipercompresores para el procedimiento pueden ser compresores de pistón o compresores de diafragma. La zona de compresores comprende habitualmente varios compresores que pueden trabajar en serie o en paralelo. El lubricante para compresores de la invención se usa para la lubricación de los cilindros en al menos uno, preferentemente en todos los hipercompresores, presentes en la zona de compresores. La etapa de compresión a) comprende normalmente 2-7 etapas de compresión, frecuentemente con zonas de refrigeración intermedias. La temperatura es normalmente baja, usualmente en el intervalo de temperaturas inferiores a 200 °C, preferentemente inferiores a 100 °C. Se puede añadir cualquier monómero reciclado, preferentemente etileno, y un comonómero o comonómeros opcionales en puntos posibles dependiendo de la presión.

Etapas de polimerización b) del procedimiento:

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

Reactor tubular:

La mezcla de reacción se alimenta al reactor tubular. El reactor tubular se puede hacer funcionar como un sistema de alimentación única (conocido también como de alimentación frontal), en el que el flujo total de monómero procedente de la zona de compresores 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 el que, por ejemplo, el monómero o

monómeros, el comonomero o comonomeros opcionales o el componente o componentes adicionales (tal como uno o más CTA) procedentes de la zona de compresión, por separado o en cualquier combinación, se dividen en dos o más corrientes y la alimentación o alimentaciones divididas se introducen en el reactor tubular en las diferentes zonas de reacción a lo largo del reactor. Por ejemplo, un 10-90 % de la cantidad total de monómero se alimenta a la primera zona de reacción y el otro 90-10 % de la cantidad de monómero restante, se divide después opcionalmente y cada división se inyecta en diferentes sitios a lo largo del reactor. Igualmente, la alimentación del iniciador o iniciadores se puede dividir en dos o más corrientes. Asimismo, en un sistema de alimentación múltiple las corrientes divididas de monómero (/comonomero) y/o el componente o componentes adicionales opcionales, tal como un CTA, y, respectivamente, las corrientes divididas del iniciador o iniciadores pueden tener los mismos o diferentes componentes o concentraciones de los componentes, o ambos.

El sistema de alimentación única para el monómero y el comonomero o comonomeros opcionales es preferente en el reactor tubular para producir el LDPE.

La primera parte del reactor tubular es para ajustar la temperatura de la alimentación de monómero, preferentemente etileno, y el comonomero o comonomeros opcionales; la temperatura normal es inferior a 200 °C, tal como de 100-200 °C. A continuación, se añade el iniciador de radicales. Como iniciador de radicales se puede usar cualquier compuesto o una mezcla de los mismos que se descompone en radicales a una elevada temperatura. Los iniciadores de radicales que se pueden usar, tales como peróxidos, están disponibles en el mercado. La reacción de polimerización es exotérmica. Puede haber varios puntos de inyección del iniciador de radicales, por ejemplo, 1-5 puntos, a lo largo del reactor proporcionados normalmente con bombas de inyección separadas. Como ya se ha mencionado también el etileno, y el comonomero o comonomeros opcionales se añaden al frente y opcionalmente la alimentación o alimentaciones de monómero se pueden dividir para la adición del monómero y/o el comonomero o comonomeros opcionales, en cualquier momento del procedimiento, en cualquier zona del reactor tubular y desde uno o más puntos de inyección, por ejemplo, 1-5 puntos, con o sin compresores separados.

Además, uno o más CTA se usan preferentemente en el procedimiento de polimerización del LDPE. Los CTA preferentes se pueden seleccionar entre 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 entre i) uno o más compuestos que no contienen un grupo polar seleccionado entre grupos nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (HC=O), carbonilo, carboxilo, éter o éster, o mezclas de los mismos. El CTA no polar se selecciona preferentemente entre uno o más hidrocarburos de cadena lineal, ramificada o cíclica, no aromáticos que contienen opcionalmente un heteroátomo tal como O, N, S, Si o P. Más preferentemente, el uno o más CTA no polares se seleccionan entre una o más alfa-olefinas cíclicas con de 5 a 12 átomos de carbono o una o más alfa-olefinas de cadena lineal o ramificada con de 3 a 12 átomos de carbono, más preferentemente entre una o más alfa-olefinas de cadena lineal o ramificada con de 3 a 6 átomos de carbono. El CTA no polar preferente es el propileno.

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

i) uno o más compuestos que comprenden uno o más grupos polares seleccionados entre grupos nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (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 uno o más CTA polares tienen hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 10 átomos de carbono, preferentemente hasta 8 átomos de carbono. Una opción preferente incluye uno o más alcanos de cadena lineal o ramificada que tienen hasta 12 átomos de carbono (por ejemplo, hasta 8 átomos de carbono) y que tienen al menos un grupo nitrilo (CN), sulfuro, hidroxilo, alcoxi, aldehído (HC=O), carbonilo, carboxilo o éster.

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

La cantidad del uno o más CTA preferentes no está limitada y puede ser adaptada por el experto en la técnica dentro de los límites de la invención, dependiendo de las propiedades finales deseadas del polímero final. De acuerdo con ello, el agente o agentes de transferencia de cadena preferentes se pueden añadir en cualquier punto de inyección del reactor a la mezcla polimérica. La adición de uno o más CTA se puede efectuar desde uno o más puntos de inyección en cualquier momento durante la polimerización.

En el caso de que se lleve a cabo la polimerización del LDPE en presencia de una mezcla de CTA que comprende uno o más CTA polares tal como se ha definido anteriormente y uno o más CTA no polares tal como se ha definido anteriormente, la relación de alimentación en % en peso de CTA polar con respecto al CTA no polar es preferentemente

5 de un 1 a un 99 % p/p de CTA polar y
de un 1 a un 99 % p/p de CTA no polar, basado en la cantidad combinada de la alimentación de CTA polar y CTA no polar al reactor.

10 La adición de monómero, comonómero o comonómeros y uno o más CTA opcionales puede incluir, y normalmente incluye, una o más alimentaciones nuevas y recicladas.

El reactor se enfría de forma continua, por ejemplo, con agua o vapor. La temperatura más elevada se denomina temperatura máxima y la temperatura de inicio de la reacción se denomina temperatura de iniciación.

15 Las temperaturas adecuadas varían hasta 400 °C, preferentemente de 80 a 350 °C y la presión de 70 MPa (700 bar), preferentemente de 100 a 400 MPa (1000 a 4000 bar), más preferentemente de 100 a 350 MPa (1000 a 3500 bar). La presión se puede medir al menos después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura se puede medir en varios puntos durante todas las etapas. La alta temperatura y la alta presión por lo general aumentan la producción. El uso de diversos perfiles de temperatura seleccionados por el experto en la
20 técnica permitirá el control de la estructura de la cadena polimérica, es decir, las ramificaciones de cadena larga y/o las ramificaciones de cadena corta, la densidad, el factor de ramificación, la distribución de comonómeros, el MFR, la viscosidad, la distribución de pesos moleculares, etc.

25 El reactor termina convencionalmente en una válvula denominada válvula de control de producción. La válvula regula la presión del reactor y despresuriza la mezcla de reacción desde la presión de reacción hasta la presión de separación.

Etapa de recuperación c) del procedimiento:

30 Separación:

La presión se reduce normalmente desde aproximadamente 10 a 45 MPa (100 a 450 bar) y la mezcla de reacción se alimenta a un tanque separador en el que la mayor parte de los productos sin reaccionar, con frecuencia gaseosos, se retiran de la corriente polimérica. Los productos sin reaccionar comprenden, por ejemplo, monómero o el
35 comonómero o comonómeros opcionales, y se recuperan la mayor parte de los componentes sin reaccionar. La corriente polimérica se separa después opcionalmente a baja presión, normalmente inferior a 0,1 MPa (1 bar), en un segundo tanque separador en el que se recuperan más productos sin reaccionar. Normalmente, los compuestos de bajo peso molecular, es decir, las ceras, se retiran del gas. El gas se enfría y se limpia usualmente antes del reciclado.

40 Recuperación del polímero separado:

Tras la separación, el polímero obtenido normalmente está en forma de mezcla fundida polimérica que se mezcla y se granula normalmente en una sección de granulación, tal como una extrusora de granulación, dispuesta en
45 conexión con el sistema del reactor de HP. Opcionalmente, el aditivo o aditivos, tal como uno o más antioxidantes, se pueden añadir a este mezclador de una manera conocida para dar como resultado la composición polimérica.

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

Por lo que se refiere a las propiedades del poliméricas, por ejemplo el MFR, del polímero LDPE polimerizado, las propiedades se pueden ajustar utilizando, por ejemplo, un agente de transferencia de cadena durante la
55 polimerización, o ajustando la temperatura o la presión de reacción (que también influyen en cierta medida sobre el nivel de insaturación).

Cuando se prepara un copolímero LDPE insaturado de etileno, se puede ajustar después, como es bien conocido, el contenido de dobles enlaces C-C mediante la polimerización del etileno, por ejemplo, en presencia de uno o más
60 comonómeros poliinsaturados, agentes de transferencia de cadena, condiciones de procedimiento, 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 la cantidad de dobles enlaces C-C deseadas para el copolímero LDPE insaturado. Entre otros, el documento WO 9308222 describe una polimerización por radicales a alta presión del etileno con monómeros poliinsaturados, tales como α,ω -alcadienos, a fin de incrementar la saturación de un copolímero de etileno. Por
65 tanto, el doble enlace o los dobles enlaces sin reaccionar proporcionan así, entre otros, grupos laterales vinilo a la

cadena polimérica formada en el sitio, en la que se había incorporado el comonomero poliinsaturado mediante polimerización. Como resultado, la insaturación se puede distribuir uniformemente a lo largo de la cadena polimérica en una forma de copolimerización aleatoria. Asimismo, por ejemplo, el documento WO 9635732 describe una polimerización por radicales a alta presión del etileno y un determinado tipo de α,ω -divinilosiloxanos poliinsaturados. Además, como es conocido se puede usar, por ejemplo, el propileno como agente de transferencia de cadena para proporcionar dichos dobles enlaces.

Composición polimérica de la capa de aislamiento

La composición polimérica comprende normalmente al menos un 50 % p/p, preferentemente al menos un 60 % p/p, más preferentemente al menos un 70 % p/p, más preferentemente al menos un 75 % p/p, más preferentemente de un 80 a un 100 % p/p y, más preferentemente, de un 85 a un 100 % p/p del LDPE basado en el peso total del componente o componentes poliméricos presentes en la composición polimérica. La composición polimérica preferente consiste en LDPE como único componente polimérico. La expresión significa que la composición polimérica no contiene componentes poliméricos adicionales, sino que el LDPE es el único componente polimérico. Sin embargo, en el presente documento se ha de entender que la composición polimérica puede comprender otro componente o componentes distintos a los componentes poliméricos, tal como un aditivo o aditivos que se pueden añadir opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en la denominada mezcla madre.

La composición polimérica de la capa de aislamiento con una ventajosa conductividad eléctrica reducida puede comprender un componente o componentes adicionales, preferentemente uno aditivo o aditivos utilizados convencionalmente para aplicaciones W&C, tales como un agente o agentes de reticulación, preferentemente en presencia de al menos un peróxido y/o uno antioxidante o antioxidantes. Las cantidades usadas de aditivos son convencionales y bien conocidas para el experto en la técnica, por ejemplo, como ya se ha descrito anteriormente en el apartado "Descripción de la invención".

La composición polimérica preferente comprende uno peróxido o peróxidos, y el antioxidante o antioxidantes opcionales y, opcionalmente, un retardante o retardantes de quemadura. Ejemplos preferentes del peróxido o peróxidos, del antioxidante o antioxidantes opcionales y del retardante o retardantes de quemadura opcionales se enumeran en el apartado "Descripción de la invención".

La composición polimérica preferente consiste en el LDPE, que puede ser opcionalmente insaturado, como único componente polimérico. El LDPE más preferente de la composición polimérica es un homopolímero o un copolímero de LDPE insaturado.

Composición semiconductor de la capa semiconductor

De acuerdo con ello, la composición semiconductor usada para producir la capa semiconductor comprende negro de carbón y preferentemente una poliolefina (2).

La poliolefina (2) puede ser cualquier poliolefina adecuada para la capa semiconductor. Preferentemente, la poliolefina (2) es un homopolímero o copolímero de olefina que contiene uno o más comonomeros, más preferentemente un polietileno, que se puede preparar en un procedimiento de baja presión o en un procedimiento de alta presión.

Cuando la poliolefina (2), preferentemente polietileno, se prepara en un procedimiento de baja presión, esta se produce normalmente usando un catalizador de coordinación, preferentemente seleccionado entre un catalizador de Ziegler Natta, un catalizador de sitio único, que comprende un catalizador de metalloceno y un catalizador no de metalloceno, y un catalizador de Cr, o cualquier mezcla de los mismos. El polietileno producido en un procedimiento de baja presión puede tener cualquier densidad, por ejemplo, puede ser un polietileno lineal de muy baja densidad (VLDPE), un copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) de etileno con uno o más comonomeros, un polietileno de media densidad (MDPE) o un polietileno de alta densidad (HDPE). El polietileno de baja presión puede ser unimodal o multimodal con respecto a una o más de la distribución de pesos moleculares, la distribución de comonomeros o la distribución de densidades. Cuando el PE de baja presión es multimodal con respecto a la distribución de pesos moleculares, este tiene al menos dos componentes poliméricos que son diferentes, preferentemente con un peso molecular promedio en peso menor (LMW) y un peso molecular promedio en peso mayor (HMW). Un PE de baja presión unimodal se prepara normalmente usando una polimerización en una sola etapa, por ejemplo, una polimerización en solución, en suspensión o en fase gaseosa, de una forma bien conocida en la técnica. Un PE de baja presión multimodal (bimodal, por ejemplo) se puede producir mediante mezcla mecánica de dos o más componentes poliméricos preparados por separado o bien mediante mezcla *in situ* en un procedimiento de polimerización multietapa durante el procedimiento de preparación de los componentes poliméricos. Tanto la mezcla mecánica como la mezcla *in situ* son bien conocidas en el campo.

Cuando la poliolefina (2), preferentemente polietileno, se produce en un procedimiento de alta presión, la poliolefina preferente es un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE de etileno con uno o más comonomeros. En algunas realizaciones, el homopolímero y el copolímero de LDPE puede ser insaturado. Ejemplos de polímeros LDPE

adecuados y los principios generales para su polimerización se describen anteriormente con relación a la poliolefina de la composición polimérica de la capa de aislamiento, aunque sin limitarse a ningún lubricante específico en el compresor o compresores durante la etapa de compresión a) del procedimiento. Para la producción de (co)polímeros de etileno mediante polimerización por radicales a alta presión se puede hacer referencia a la *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6 (1986), págs. 383-410 y a la *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure", de R. Klimesch, D. Littmann y F.-O. Mähling, págs. 7181-7184.

Las propiedades semiconductoras proceden del negro de carbón añadido a la poliolefina (2). Así, la cantidad de negro de carbón es al menos tal que se obtiene una composición semiconductora. Dependiendo del uso deseado, la conductividad del negro de carbón y la conductividad de la composición, la cantidad de negro de carbón puede variar.

Preferentemente, la composición polimérica comprende de un 10 a un 50 % p/p de negro de carbón, basado en el peso de la composición semiconductora.

En otras realizaciones, el límite inferior de la cantidad de negro de carbón es del 10 % p/p, preferentemente del 20 % p/p, más preferentemente del 25 % p/p, basado en el peso de la composición semiconductora. El límite superior de la cantidad de negro de carbón es preferentemente del 50 % p/p, preferentemente del 45 % p/p, más preferentemente del 41 % p/p, basado en el peso de la composición semiconductora.

Se puede usar cualquier negro de carbón que sea conductor de la electricidad. Preferentemente, el negro de carbón puede tener un área superficial BET de nitrógeno de 5 a 400 m²/g, preferentemente de 10 a 300 m²/g, más preferentemente de 30 a 200 m²/g, cuando se determina de acuerdo con la norma ASTM D3037-93. Asimismo, preferentemente el negro de carbón tiene una o más de las siguientes propiedades: i) un tamaño de partícula primaria de al menos 5 nm, que se define como el diámetro de partícula promedio en número de acuerdo con el procedimiento D de la norma ASTM D3849-95a, ii) un número de absorción de yodo (IAN) de al menos 10 mg/g, preferentemente de 10 a 300 mg/g, más preferentemente de 30 a 200 mg/g, cuando se determina de acuerdo con la norma ASTM D-1510-07; y/o iii) un número de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) (= número de aceite) de al menos 30 cm³/100 g, preferentemente de 60 a 300 cm³/100 g, preferentemente de 70 a 250 cm³/100 g, más preferentemente de 80 a 200 cm³/100 g, preferentemente de 90 a 180 cm³/100 g, cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2414-06a.

Más preferentemente el negro de carbón tiene una o más de las siguientes propiedades: a) un tamaño de partícula primaria de al menos 5 nm, que se define como el diámetro de partícula promedio en número de acuerdo con la norma ASTM D3849-95a, b) un número de absorción de yodo de al menos 30 mg/g de acuerdo con la norma ASTM D1510, c) un número de absorción de aceite de al menos 30 ml/100 g, que se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2414. Ejemplos no limitantes de negros de carbón preferentes incluyen negros de carbón de horno y negros de acetileno.

Un grupo de negros de horno preferentes tienen un tamaño de partícula primaria de 28 nm o inferior. El tamaño medio de partícula primaria se define como el diámetro de partícula promedio en número medido de acuerdo con la norma ASTM D3849-95a. Negros de horno particularmente adecuados de esta categoría preferentemente tienen un número de yodo de entre 60 y 300 mg/g de acuerdo con la norma ASTM D1510. Es más preferente que el número de absorción de aceite (de esta categoría) esté entre 50 y 225 ml/100 g, preferentemente entre 50 y 200 ml/100 g, y se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2414.

Otro grupo de negros de horno igualmente preferentes tienen un tamaño de partícula primaria superior a 28 nm. El tamaño medio de partícula primaria se define como el diámetro de partícula promedio en número de acuerdo con la norma ASTM D3849-95a. Negros de horno particularmente adecuados de esta categoría preferentemente tienen un número de yodo de entre 30 y 200 mg/g de acuerdo con la norma ASTM D1510. Es más preferente que el número de absorción de aceite (de esta categoría) esté entre 80 y 300 ml/100 g medido de acuerdo con la norma ASTM D 2414.

Otros negros de carbón adecuados se pueden preparar mediante cualquier otro método o pueden ser tratados posteriormente. Negros de carbón adecuados para capas semiconductoras de cables se caracterizan preferentemente por su limpieza. Por tanto, los negros de carbón preferentes tienen un contenido de cenizas inferior al 0,2 % p/p medido de acuerdo con la norma ASTM D1506, un residuo en un tamiz de 325 mallas inferior a 30 ppm de acuerdo con la norma ASTM D1514 y tienen menos de un 1 % p/p de azufre total de acuerdo con la norma ASTM D1619.

"Negro de carbón de horno" es un término generalmente reconocido para el tipo de negro de carbón bien conocido que se produce en un reactor de tipo horno. Como ejemplos de negros de carbón, los procedimientos de preparación de los mimos y los reactores, se puede hacer referencia, entre otros, a los documentos EP629222 de Cabot, US 4 391 789, US 3 922 335 y US 3 401 020. Como ejemplo de calidades comerciales del negro de carbón descrito en la norma ASTM D 1765-98b, se pueden mencionar, entre otros, N351, N293 y N550.

Los negros de carbón de horno distinguen convencionalmente de los negros de carbón de acetileno, que son otro

tipo preferente de negros de carbón preferentes para la composición semiconductor. Los negros de carbón de acetileno se producen en un proceso de negro de acetileno mediante reacción de acetileno e hidrocarburos insaturados, por ejemplo, tal como se describe en el documento US 4 340 577. Los negros de acetileno particularmente preferentes pueden tener un tamaño de partícula superior a 20 nm, preferentemente de 20 a 80 nm. El tamaño medio de partícula primaria se define como el diámetro de partícula promedio en número de acuerdo con la norma ASTM D3849-95a. Negros de acetileno particularmente adecuados de esta categoría tienen un número de yodo de entre 30 y 300 mg/g, más preferentemente entre 30 y 150 mg/g, de acuerdo con la norma ASTM D1510. Es más preferente que el número de absorción de aceite (de esta categoría) esté entre 80 y 300 ml/100 g, preferentemente entre 100 y 280 ml/100 g, y se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2414. "Negro de acetileno" es un término reconocido generalmente y es bien conocido y suministrado, por ejemplo, por Denka.

La composición semiconductor puede contener un componente o componentes adicionales, tales como un aditivo o aditivos convencionales en cantidades convencionales usados en las aplicaciones de W&C. Ejemplos normales de aditivos se describen anteriormente en el apartado "Descripción de la invención".

Preferentemente, la composición semiconductor tiene una resistividad volumétrica de acuerdo con la norma ISO3915, medida a 90 °C, inferior a 500 000 Ohm cm, más preferentemente inferior a 100 000 Ohm cm, incluso más preferentemente inferior a 50 000 Ohm cm. La resistividad volumétrica es inversamente proporcional a la conductividad eléctrica, es decir, cuanto menor es la resistividad, mayor es la conductividad.

Usos finales y aplicaciones finales de la invención

Tal como se ha mencionado anteriormente, la nueva composición polimérica de la capa de aislamiento del cable es muy útil en una amplia variedad de aplicaciones de W&C, más preferentemente en una o más capas de un cable eléctrico.

Un cable eléctrico se define como un cable que transfiere energía funcionando a cualquier tensión, normalmente funcionando a tensiones superiores a 1 kV. La tensión aplicada al cable eléctrico puede ser alterna (AC), directa (DC), o transitoria (impulso). Los cables eléctricos operan a tensiones superiores a un valor de 6 kV a 36 kV (cables de media tensión (MV), y a tensiones superiores a 36 kV, conocidos como cables de alta tensión (HV) y cables de extra alta tensión (EHV), operando dichos cables EHV, como es bien conocido, a tensiones muy elevadas. Los términos tienen significados bien conocidos e indican el nivel de operación de tales cables. Para cables HV DC y EHV DC la tensión de operación se define en el presente documento como la tensión eléctrica entre tierra y el conductor del cable de alta tensión. El cable eléctrico HV DC y el cable eléctrico EHV DC pueden operar, por ejemplo, a tensiones de 40 kV o superiores, incluso a tensiones de 50 kV o superiores. Los cables eléctricos EHV DC operan en intervalos de muy alta tensión, por ejemplo, de hasta 800 kV, aunque sin limitarse al mismo.

La composición polimérica con propiedades de conductividad DC ventajosas es también muy adecuada para cables eléctricos de corriente directa (DC) que operan a cualquier tensión, preferentemente superior a 36 kV, tales como los cables HV DC o EHV DC, tal como se ha definido anteriormente.

Además de una conductividad eléctrica reducida, la composición polimérica también tiene preferentemente muy buenas propiedades de carga espacial que son ventajosas para cables eléctricos, particularmente para cables eléctricos de DC.

De acuerdo con una realización preferente, el cable es un cable eléctrico, preferentemente un cable eléctrico de DC, que comprende al menos una capa semiconductor tal como se ha definido anteriormente que comprende, preferentemente consiste en, una composición semiconductor que contiene un negro de carbón (CB) seleccionado entre un negro de horno y un negro de acetileno, y una capa de aislamiento que comprende, preferentemente consiste en, la composición polimérica tal como se ha definido anteriormente. Más preferentemente, el cable, preferentemente el cable eléctrico, más preferentemente el cable eléctrico de DC, comprende dicha al menos una capa semiconductor tal como se ha definido anteriormente como capa semiconductor interna y dicha capa de aislamiento tal como se ha definido anteriormente y, adicionalmente, una capa semiconductor externa, en este orden, opcionalmente rodeada por una o más capas tales como una pantalla o pantallas, una capa o capas de envoltura u otra capa o capas protectoras, como es bien conocido en el campo. En esta realización, la capa semiconductor externa preferentemente comprende, preferentemente consiste en, una composición semiconductor tal como se ha definido anteriormente. La composición semiconductor de la capa semiconductor externa puede ser idéntica o distinta a la composición semiconductor de la capa semiconductor interna.

Preferentemente, al menos la composición polimérica de la capa de aislamiento es reticulable. Más preferentemente, también al menos la composición semiconductor de la capa semiconductor es reticulable.

El procedimiento de producción del cable de la invención se lleva a cabo preferentemente

- (a) proporcionando una composición semiconductor de la invención tal como se define anteriormente o posteriormente en las reivindicaciones, y mezclando, preferentemente mezclando en estado fundido en una

extrusora, la composición semiconductora opcionalmente junto con un componente o componentes adicionales, tales como un componente o componentes poliméricos adicionales y/o un aditivo o aditivos,

(b) proporcionando una composición polimérica tal como se define anteriormente o posteriormente en las reivindicaciones, y mezclando, preferentemente mezclando en estado fundido en una extrusora, la composición polimérica opcionalmente junto con un componente o componentes adicionales, tales como un componente o componentes poliméricos adicionales y/o un aditivo o aditivos,

(c) aplicando sobre un conductor, preferentemente mediante (co)extrusión,

- una mezcla fundida de la composición semiconductora obtenida en la etapa (a) para formar una capa semiconductora, preferentemente al menos la capa semiconductora interna,

- una mezcla fundida de la composición polimérica obtenida en la etapa (b) para formar la capa de aislamiento; y

(d) opcionalmente reticulando al menos una capa del cable obtenido.

Una realización más preferente proporciona un procedimiento para producir el cable eléctrico de la invención, preferentemente un cable eléctrico de DC, que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductora interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductora externa, en este orden, comprendiendo el procedimiento las etapas de

(a) proporcionar una composición semiconductora tal como se define anteriormente o posteriormente en las reivindicaciones, y mezclar en estado fundido la composición semiconductora preferentemente en presencia de un aditivo o aditivos seleccionados al menos entre uno o más agentes de reticulación y, opcionalmente, entre uno o más antioxidantes,

(b) proporcionar una composición polimérica y mezclar en estado fundido la composición polimérica preferentemente en presencia de un aditivo o aditivos seleccionados al menos entre uno o más agentes de reticulación y, preferentemente, entre uno o más antioxidantes,

(c) aplicar sobre un conductor, preferentemente mediante (co)extrusión,

- una mezcla fundida de la composición semiconductora obtenida en la etapa (a) para formar al menos la capa semiconductora interna y, preferentemente, la capa semiconductora externa,

- una mezcla fundida de la composición polimérica obtenida en la etapa (b) para formar la capa de aislamiento; y

(d) opcionalmente reticular al menos una capa del cable obtenido en condiciones de reticulación.

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

El término "(co)extrusión" significa en el presente documento que en el caso de dos o más capas dichas capas se pueden extruir en etapas separadas, o al menos dos o la totalidad de dichas capas se pueden coextruir en una misma etapa de extrusión, como es bien conocido en la técnica. El término "(co)extrusión" también significa en el presente documento que la totalidad o parte de la capa o capas se forman de manera simultánea utilizando uno o más cabezales de extrusión. Por ejemplo, se puede utilizar la triple extrusión para formar tres capas de cable.

Preferentemente, dicha parte o la totalidad de la composición polimérica, preferentemente al menos el LDPE, está en forma de polvo, granos o gránulos cuando se proporciona al procedimiento de producción del cable. Los gránulos pueden ser de cualquier forma y tamaño y se pueden producir mediante cualquier dispositivo de granulación convencional, tal como una extrusora de granulación.

Como es bien conocido, la composición semiconductora y/o la composición polimérica se pueden producir antes o durante el procedimiento de producción del cable. Además, la composición semiconductora y la composición polimérica pueden comprender cada una independientemente una parte o la totalidad del componente o componentes de las mismas, antes de introducirlos en la etapa de mezcla en estado fundido a) y b) del procedimiento de producción del cable.

De acuerdo con una realización, la composición polimérica comprende dicho componente o componentes adicionales. En esta realización se puede añadir parte o la totalidad de dicho componente o componentes adicionales, por ejemplo,

1) mediante mezcla en estado fundido con el LDPE, que puede estar en una forma según se obtiene del procedimiento de polimerización, y la mezcla fundida obtenida se granula después y/o

2) mediante mezcla de los gránulos de LDPE cuyos gránulos contienen ya parte de dicho componente o componentes adicionales. En esta opción 2) parte o la totalidad del componente o componentes adicionales se puede mezclar en estado fundido junto con los gránulos y la mezcla fundida se granula después; y/o parte o la

totalidad del componente o componentes adicionales se puede impregnar en los gránulos sólidos.

En una segunda realización alternativa, la composición polimérica se puede preparar en conexión con la línea de producción de cable, por ejemplo, proporcionando el LDPE, preferentemente en forma de gránulos que pueden comprender opcionalmente parte del componente o componentes adicionales, y combinándolo con la totalidad o el resto del componente o componentes adicionales en la etapa de mezcla b) para proporcionar una mezcla en estado fundido para la etapa c) del procedimiento de la invención. En el caso de que los gránulos de LDPE contengan parte del componente o componentes adicionales, los gránulos se pueden preparar tal como se describe en la primera realización anterior.

El componente o componentes adicionales se seleccionan al menos entre uno o más aditivos, preferentemente al menos entre un agente o agentes generadores de radicales libres, más preferentemente entre un peróxido o peróxidos, opcionalmente y, preferentemente, entre un antioxidante o antioxidantes y, opcionalmente, entre un retardante o retardantes de quemadura, tal como se ha mencionado anteriormente.

En la realización preferente, la composición polimérica se proporciona al procedimiento de producción del cable en forma de gránulos preformados.

Análogamente, la composición semiconductora preferentemente se proporciona a la etapa a) en forma de gránulos que comprenden al menos la poliolefina (2), preferentemente también el negro de carbón y, opcionalmente, parte o la totalidad del componente o componentes adicionales, si están presentes. Dichos gránulos se pueden producir tal como se ha descrito anteriormente en la primera realización alternativa para preparar la composición polimérica. Como realización igualmente alternativa, la composición semiconductora se puede preparar durante el procedimiento de producción del cable en la etapa de mezcla a) proporcionando la poliolefina (2), y cualquiera o todos del negro de carbón y, opcionalmente, el componente o componentes adicionales en la etapa de mezcla a) para proporcionar una mezcla en estado fundido para la etapa c) del procedimiento de la invención. En esta realización, la semiconductora comprende preferentemente la poliolefina (2), el negro de carbón y dicho componente o componentes adicionales, en la que la poliolefina (2) se proporciona en la etapa a) en forma de gránulos que contienen adicionalmente al menos el negro de carbón y, opcionalmente, parte del componente o componentes adicionales. Después se añaden el resto o la totalidad del componente o componentes adicionales a la etapa a) y se mezclan en estado fundido con dichos gránulos. En el caso de que los gránulos de la poliolefina (2) contengan el negro de carbón y/o el componente o componentes adicionales, los gránulos se pueden preparar tal como se describe en la primera realización anterior para la preparación de la composición polimérica. El componente o componentes adicionales opcionales de la composición semiconductora se seleccionan preferentemente entre un agente o agentes generadores de radicales libres, más preferentemente entre un peróxido o peróxidos y, opcionalmente y, preferentemente, entre un antioxidante o antioxidantes.

La etapa de mezcla a) y/o b) de la composición polimérica y la composición semiconductora proporcionadas se lleva a cabo preferentemente en la extrusora del cable. La etapa a) y/o b) pueden comprender opcionalmente una etapa de mezcla separada, por ejemplo, en una mezcladora, que precede a la extrusora del cable. La mezcla en la mezcladora separada precedente se puede llevar a cabo mezclando con o sin calentamiento externo (calentamiento con una fuente externa) del componente o componentes. Cualquier componente o componentes adicionales de la composición polimérica y/o la composición semiconductora, si están presentes y se añaden durante el procedimiento de producción del cable, se puede añadir en cualquier etapa y en cualquier punto a la extrusora del cable, o a la mezcladora separada opcional que precede a la extrusora del cable. La adición del aditivo o aditivos se puede efectuar simultáneamente o separadamente como tales, preferentemente en forma líquida, o en una mezcla madre bien conocida, en cualquier fase durante la etapa de mezcla (a) y/o (b).

Es preferente que la mezcla en estado fundido de la composición polimérica obtenida en la etapa b) de mezcla en estado fundido consista en LDPE como único componente polimérico. El aditivo o aditivos opcionales y preferentes se pueden añadir a la composición polimérica como tales o en forma de una mezcla con un polímero portador, es decir, en forma de la denominada mezcla madre.

Más preferentemente, la mezcla de la composición semiconductora obtenida en la etapa (a) y la mezcla de la composición polimérica obtenida en la etapa (b) es una mezcla fundida producida al menos en una extrusora.

En una realización preferente del procedimiento de producción del cable, se produce un cable reticulado tal como se ha definido anteriormente, en el que al menos la composición polimérica de la capa de aislamiento es reticulable y se reticula en la etapa d) en condiciones de reticulación. En una realización más preferente, se produce un cable eléctrico reticulado, preferentemente un cable eléctrico de DC reticulado, que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna, que comprende, preferentemente consiste en, la composición semiconductor, una capa de aislamiento que comprende, preferentemente consiste en, la composición polimérica y, opcionalmente, y preferentemente, una capa semiconductor externa que comprende, preferentemente consiste en, la composición semiconductor,

en la que (d) una o más de la composición polimérica de la capa de aislamiento, la composición semiconductor de la capa semiconductor interna y la composición semiconductor de la capa semiconductor externa, del cable

5 obtenido, preferentemente al menos la composición polimérica de la capa de aislamiento, más preferentemente la composición polimérica de la capa de aislamiento y al menos una, preferentemente las dos, de la composición semiconductor de la capa semiconductor interna y la composición semiconductor de la capa semiconductor externa, se reticulan en condiciones de reticulación. La etapa de reticulación (d) se lleva a cabo en presencia de un agente o agentes de reticulación, preferentemente un agente o agentes generadores de radicales libres, más preferentemente un peróxido o peróxidos y en condiciones de reticulación.

10 Las condiciones de reticulación en la etapa (d) del procedimiento de producción del cable significan preferentemente una temperatura elevada. La reticulación se puede llevar a cabo a una temperatura elevada que se selecciona, como es bien sabido, dependiendo del tipo de agente de reticulación. Por ejemplo, son normales temperaturas por encima de 150 °C, tal como de 160 a 350 °C, si bien no se limitan a las mismas.

15 El espesor de la capa de aislamiento del cable eléctrico, preferentemente del cable eléctrico de DC, más preferentemente el cable eléctrico HV DC o EHV DC, es normalmente de 2 mm o superior, preferentemente de al menos 3 mm, preferentemente de al menos 5 a 100 mm, cuando se mide en una sección transversal de la capa de aislamiento del cable.

Métodos de determinación

20 A menos que se indique lo contrario en la descripción o en la parte experimental, se utilizaron los siguientes métodos para la determinación de las propiedades.
% p/p: % en peso

Índice de fluidez

25 El índice de fluidez (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es un indicativo de la fluidez y, por tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190 °C para polietilenos y se puede determinar a cargas diferentes tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

30 Densidad

La densidad se midió de acuerdo con la norma ISO 1183-2. La preparación de la muestra se efectuó de acuerdo con la norma ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

35 Peso molecular

Los M_z, M_w, M_n, y MWD se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) para polímeros de bajo peso molecular como es conocido en el campo.

40 Contenidos de comonomeros

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

45 El contenido de comonomeros se determinó mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C cuantitativa tras asignación básica (J. Randall *JMS -Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29(2&3), 201-317 (1989)). Los parámetros experimentales se ajustaron para asegurar la medición de los espectros cuantitativos para esta tarea específica.

50 Específicamente, se empleó la espectroscopia RMN en solución utilizando un espectrómetro Bruker Avance III 400. Se prepararon muestras homogéneas disolviendo aproximadamente 0,200 g de polímero en 2,5 ml de tetracloroetano deuterado en tubos de ensayo de 10 mm utilizando un horno de tubo giratorio con bloqueo térmico a 140 °C. Se obtuvieron espectros de RMN de ¹³C de un único pulso desacoplados de protón con NOE (activado por energía) utilizando los siguientes parámetros de adquisición: un ángulo de rotación de 90 grados, 4 barridos simulados, 4096 transitorios en un tiempo de adquisición de 1,6 s, una anchura espectral de 20 kHz, una temperatura de 125 °C, un esquema de WALTZ de dos niveles para el desacoplamiento de protón y un retardo de relajación de 3,0 s. El FID resultante se procesó usando los siguientes parámetros de procesamiento: llenado de ceros a 32k puntos de datos y apodización usando una función de ventana gaussiana; cero automático y corrección de fase de primer orden y corrección automática de la línea basal, utilizando un polinomio de quinto orden limitado a la región de interés.

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

65 b) Contenido de comonomero de comonomeros polares en polietileno de baja densidad (1) Polímeros que contienen > 6 % p/p de unidades de comonomero polar

El contenido de comonomero (% p/p) se determinó de manera conocida basándose en una determinación por espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con una espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. A continuación, se da un ejemplo de la determinación del contenido de comonomeros polares de etileno-acrilato de etilo, etileno-acrilato de butilo y etileno-acrilato de metilo. Se prepararon muestras de película de los polímeros para la medición por FTIR: se usó un espesor de 0,5-0,7 mm para etileno-acrilato de butilo y etileno-acrilato de etilo y un espesor de 0,10 mm para etileno-acrilato de metilo en una cantidad de > 6 % p/p. Se comprimieron las películas utilizando una prensa para películas Specac a 150 °C, aproximadamente a 5 toneladas, durante 1-2 minutos, y después se enfrió con agua fría de una manera no controlada. Se midió el espesor exacto de las muestras de película obtenidas.

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

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

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

Quantificación del contenido de copolímero en polímeros mediante espectroscopia RMN

El contenido de comonomeros se determinó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa tras 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 asegurar la medición de los espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger and S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Las cantidades se calcularon utilizando relaciones corregidas simples de las integrales de señal de sitios representativos de una forma conocida en la técnica.

(2) Polímeros que contienen un 6 % p/p o menos de unidades de comonomero polar

El contenido de comonomero (% p/p) se determinó de manera conocida basándose en una determinación por espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con una espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. A continuación, se da un ejemplo de la determinación del contenido de comonomeros polares de etileno-acrilato de butilo y etileno-acrilato de metilo. Para la medición FTIR se prepararon muestras de película con un espesor de 0,05-0,12 mm tal como se describe anteriormente en el método 1). Se midió el espesor exacto de las muestras de película obtenidas.

Después del análisis con FTIR, se dibujaron las líneas basales en el modo de absorbancia para analizar los picos. Al pico de máxima absorbancia para el pico del comonomero (por ejemplo, para el acrilato de metilo a 1164 cm^{-1} y el acrilato de butilo a 1165 cm^{-1}) se le restó el valor de absorbancia de la línea basal a 1850 cm^{-1} ($A_{\text{comonomero polar}} - A_{1850}$). A continuación, al pico de máxima absorbancia para el pico de polietileno a 2660 cm^{-1} se le restó el valor de absorbancia de la línea basal a 1850 cm^{-1} ($A_{2660} - A_{1850}$). Después se calculó la relación entre ($A_{\text{comonomero}} - A_{1850}$) y ($A_{2660} - A_{1850}$). El procedimiento de calibración por espectroscopia RMN se realizó de manera convencional, que está bien documentada en la bibliografía, tal como se describe anteriormente en el método 1).

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

Métodos de determinación de la conductividad DC

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

Las placas se moldean por compresión a partir de gránulos de la composición polimérica de ensayo. Las placas finales tienen un espesor de 1 mm y un diámetro de 330 mm.

Las placas se moldean por compresión a 130 °C durante 12 min mientras se aumenta gradualmente la presión de 2 a 20 MPa. Seguidamente se aumenta la temperatura y alcanza 180 °C al cabo de 5 min. La temperatura se mantiene entonces constante a 180 °C durante 15 min, tiempo durante el cual la placa llega a reticularse por

completo por medio del peróxido presente en la composición polimérica de ensayo. Por último se disminuye la temperatura usando la velocidad de enfriamiento de 15 °C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente cuando se libera la presión. Inmediatamente después de liberar la presión, las placas se envuelven en papel metálico a fin de evitar la pérdida de sustancias volátiles (usadas para la determinación no desgasificada).

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

10 Se conecta una fuente de alta tensión al electrodo superior, a fin de aplicar una tensión a la muestra de ensayo. Se mide la corriente resultante a través de la muestra con un electrómetro. La celda de medición es un sistema de tres electrodos con electrodos de latón. Los electrodos de latón están equipados con tuberías calefactoras conectadas a un circulador calefactor, a fin de facilitar las mediciones a temperatura elevada y proporcionar una temperatura uniforme a la muestra de ensayo. El diámetro del electrodo de medición es de 100 mm. Se colocan rebordes de caucho de silicona entre los bordes del electrodo de latón y la muestra de ensayo, para evitar descargas desde los bordes redondos de los electrodos.

15 La tensión aplicada era de 30 kV DC que significa un campo eléctrico medio de 30 kV/mm. La temperatura era de 70 °C. Se registró la corriente que pasaba por la placa a lo largo de todos los experimentos que duraron 24 horas. La corriente al cabo de 24 horas se usó para calcular la conductividad del aislamiento.

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

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

30 Preparación de muestras en forma de placa:

35 Se moldearon por compresión gránulos de la composición polimérica de ensayo usando las siguientes condiciones: En primer lugar se fundieron los gránulos a 120 °C durante 1 min a 2 MPa (20 bar). A continuación, se elevó la temperatura a 180 °C al mismo tiempo que se aumentaba la presión a 20 MPa (200 bar). Las placas se llegaron a reticular por completo por medio del peróxido presente en la composición polimérica. El tiempo total de reticulación fue de 12 min, incluyendo el tiempo para elevar la temperatura de 120 a 180 °C. Después de finalizar la reticulación, las placas se enfriaron hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min todavía a presión. Después de retirarlas de la prensa, las placas frías se desgasificaron en un horno a 70 °C durante 72 h a 1 atm. El espesor final de las placas era de 0,5 mm.

40 Medición de la corriente de conducción:

45 La medición de la corriente de conducción se realiza mediante una celda de tres terminales, en nitrógeno a una presión de 0,3 MPa (3 bar) y una temperatura de 20 °C. Se someten a ensayo las muestras con electrodos revestidos de oro obtenidos por pulverización catódica en frío. El electrodo de baja tensión tiene un diámetro de 25 mm (el área de medición es, por tanto, de 490 mm²). Se sitúa un electrodo de guarda alrededor, aunque separado, del electrodo de baja tensión. El electrodo de alta tensión tiene un diámetro de 50 mm, la misma dimensión que el diámetro externo del electrodo de guarda.

50 Una tensión DC (U) igual al estrés eléctrico medio deseado (E) x el espesor del aislamiento medido (d) se aplica al electrodo de alta tensión. El estrés eléctrico medio deseado E en este caso es de 40 kV/mm. La corriente que pasa a través de la cinta entre el electrodo de alta tensión y el de baja tensión se mide con un electrómetro. Las mediciones finalizan cuando la corriente alcanza el nivel de estado estacionario, normalmente después de 24-48 horas. La conductividad σ comunicada se calcula a partir de la corriente de estado estacionario (I) mediante la ecuación

$$55 \quad \sigma = I*d/(A*U)$$

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

60 Método de conductividad DC 3: Conductividad eléctrica de una muestra de cable modelo de 5,5 mm con la composición polimérica de ensayo reticulada como capa de aislamiento y la composición semiconductor de ensayo reticulada como capa semiconductor y medida a 70 °C y 27 kV/mm de campo eléctrico medio.

65 Preparación del cable modelo:

Se produjo un núcleo de cable de tres capas utilizando una construcción 1+2 en una línea CCV a escala piloto. El conductor estaba hecho de aluminio y tenía un área de 50 mm². Las capas semiconductoras interna y externa consistían en la misma composición semiconductor de ensayo que comprende un agente de reticulación que, en la parte experimental siguiente, era un peróxido. La capa semiconductor interna tenía 1,0 mm de espesor, la capa de aislamiento 5,5 mm de espesor y la capa semiconductor externa 0,8 mm de espesor. La velocidad de línea usada para la fabricación de los núcleos de cable era de 2 m/min. Esta línea CCV tiene dos zonas de calentamiento para el curado en seco (reticulación en atmósfera de nitrógeno), cada una de 3 m, y las temperaturas utilizadas en estas dos zonas eran de 450 y 400 °C, respectivamente. La sección de enfriamiento tenía 12,8 m de longitud y el cable se enfrió con agua manteniendo una temperatura de aproximadamente 25-30 °C. Inmediatamente después de la producción, el núcleo del cable se envolvió firmemente con papel de aluminio (0,15 mm de espesor) para mantener los subproductos del peróxido dentro del núcleo del cable.

Las muestras de cable se almacenaron a temperatura ambiente durante ocho semanas hasta que fueron tratadas térmicamente en un horno durante 72 h a 70 °C. Los núcleos de cable estaban cubiertos con el papel de Al durante el tiempo total, también durante el tratamiento térmico y durante las mediciones eléctricas.

Medición de la corriente de conducción:

Las mediciones se llevaron a cabo en un horno a 70 °C usando una celda de tres terminales en la que se aplicó una tensión DC de 150 kV al conductor y el papel de aluminio se conectó al electrodo de baja tensión. Esto corresponde a 27 kV/mm de campo eléctrico medio (la relación entre la tensión aplicada y el espesor del aislamiento). El circuito de ensayo consistía en un generador de alta tensión, un divisor de tensión aislado con aire, el cable de ensayo y sus terminaciones y un medidor de corriente y su amplificador. Se incluyen también dispositivos de protección para el caso de fallos en el circuito de ensayo. El medidor de corriente se conecta a la pantalla externa del cable en cada extremo del cable y a tierra. Los electrodos de guarda se usaron para evitar que las corrientes de fuga sobre las terminaciones alteraran las mediciones. La distancia entre los electrodos del cable (la zona de medición) era de 53 m y esta sección del cable se colocó dentro del horno mientras que los extremos del cable se situaron fuera del horno.

La conductividad eléctrica se calcula a partir de la corriente de conducción (corriente de fuga) después de 24 h de aplicación de una tensión usando las ecuaciones 1 y 2

Se ha calculado la conductividad σ (S/m) usando la fórmula

$$\sigma = \frac{\ln\left(\frac{D}{d}\right)}{2\pi LR} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$R = U/I = \text{Tensión aplicada (V)} / \text{corriente de fuga (A)} \quad \text{Ecuación 2}$$

- L: longitud de la zona de medición (53 m)
- U: Tensión aplicada (150 kV)
- D y d: El diámetro externo e interno del aislamiento.

Método de conductividad DC 4: Conductividad eléctrica de una muestra de cable modelo de 1,5 mm con la composición polimérica de ensayo reticulada como capa de aislamiento y la composición semiconductor de ensayo reticulada como capa semiconductor y medida a 20 °C y 40 kV/mm de campo eléctrico medio.

Preparación del cable modelo:

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

Los cables se desgasificaron a 80 °C en un horno ventilado a presión atmosférica durante ocho días. Los cables se

cortaron después en muestras de 1 m de longitud con 10 cm de longitud activa (zona de medición) en el centro donde está presente la capa semiconductora externa. La capa semiconductora externa en los extremos de 45 cm de la muestra se retira mediante una herramienta de corte.

5 La vista esquemática de los cables modelo de tres capas con un espesor del aislamiento de 1,5 mm usados en el método 4 se ilustra en la Figura 1.

Mediciones de la corriente de conducción:

10 Las mediciones de la corriente de conducción se efectúan en una celda de tres terminales en la que el conductor actúa como electrodo de alta tensión. El electrodo de baja tensión es un papel de aluminio que cubre el semiconductor externo en la parte activa. Se introducen electrodos de guarda mediante el papel de aluminio que recubre el aislamiento en ambas caras de la zona de mediciones. Los huecos entre el electrodo de baja tensión y los electrodos de guarda son de 5 cm.

15 La tensión aplicada es de 60 kV DC y la temperatura de 20 °C. Las mediciones finalizan cuando la corriente alcanza el nivel de estado estacionario, normalmente después de 24 horas. La corriente de estado estacionario (corriente de fuga) se usa en los cálculos.

Se ha calculado la conductividad σ (S/m) usando la fórmula

20
$$\sigma = \frac{\ln\left(\frac{D}{d}\right)}{2\pi LR}$$

y $R = U/I =$ Tensión aplicada (V) / corriente de fuga (A)

Tabla. Datos usados para el cálculo de la conductividad en muestras de cable modelo

	Parámetro	Valor
L	Longitud del cable (m)	0,1
d	Diámetro interno del aislamiento (mm)	2,8
D	Diámetro externo del aislamiento (mm)	5,8
U	Tensión aplicada (kV)	60

25 Método de conductividad DC 5: Conductividad eléctrica de una muestra de cable modelo de 1,5 mm con la composición polimérica de ensayo reticulada como capa de aislamiento y la composición semiconductora de ensayo reticulada como capa semiconductora y medida a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio.

30 Preparación del cable modelo:

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

45 Los cables no se desgasificaron antes de realizar las mediciones de la corriente de conducción. Para evitar que se produjera una desgasificación no deseada de los cables, estos se cubrieron con papel de aluminio hasta que se realizaron las mediciones. Los cables se cortaron después en muestras de 3 m de longitud con 100 cm de longitud activa (zona de medición) en el centro donde está presente la capa semiconductora externa. La capa semiconductora externa en los extremos de 100 cm de la muestra se retira mediante una herramienta de pelado. La vista esquemática de los cables modelo de tres capas con un espesor del aislamiento de 1,5 mm usados en el método 5 se ilustra en la Figura 1.

50 Mediciones de la corriente de conducción:

Las mediciones de la corriente de conducción se efectúan en una celda de tres terminales en la que el conductor actúa como electrodo de alta tensión. El electrodo de baja tensión es un papel de aluminio que cubre el semiconductor externo en la parte activa. Se introducen electrodos de guarda mediante el papel de aluminio que recubre el aislamiento en ambas caras de la zona de mediciones. Los huecos entre el electrodo de baja tensión y los electrodos de guarda son de 5 cm.

La tensión aplicada es de 45 kV DC (30 kV/mm de campo eléctrico medio) y la temperatura de 70 °C. Las mediciones finalizan después de 24 horas y la conductividad se mide como el promedio entre 23-24 h. La corriente de estado estacionario (corriente de fuga) se usa en los cálculos.

Se ha calculado la conductividad σ (S/m) usando la fórmula

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

y $R = U/I =$ Tensión aplicada (V) / corriente de fuga (A)

Tabla. Datos usados para el cálculo de la conductividad en muestras de cable modelo

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

Método de conductividad DC 6: Conductividad eléctrica medida a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio en una muestra en forma de placa de 1 mm de espesor no desgasificada o desgasificada que consiste en una composición polimérica reticulada.

Las placas se moldean por compresión a partir de gránulos de la composición polimérica de ensayo. Las placas finales tienen un espesor de $1 \pm 10 \%$ mm y 195×195 mm². El espesor se mide en 5 localizaciones diferentes sobre las placas.

Las placas se moldean por compresión a 130 °C durante 600 s a 2 MPa (20 bar). A continuación, se eleva la temperatura y alcanza 180 °C al cabo de 170 s al mismo tiempo que se aumenta la presión a 20 MPa (200 bar). La temperatura se mantiene entonces constante a 180 °C durante 1000 s, tiempo durante el cual la placa llega a reticularse por completo por medio del peróxido presente en la composición polimérica de ensayo. Por último se disminuye la temperatura usando la velocidad de enfriamiento de 15 °C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente cuando se libera la presión. El espesor de la placa se determina inmediatamente después del moldeo por compresión y después esta se coloca en la celda de ensayo descrita anteriormente para la medición de la conductividad.

Se conecta una fuente de alta tensión al electrodo superior, a fin de aplicar una tensión a la muestra de ensayo. Se mide la corriente resultante a través de la muestra con un electrómetro. La celda de medición es un sistema de tres electrodos con electrodos de latón. La celda se instala en un horno de calentamiento, a fin de facilitar las mediciones a temperatura elevada y proporcionar una temperatura uniforme a la muestra de ensayo. El diámetro del electrodo de medición es de 100 mm. Se colocan rebordes de caucho de silicona entre los bordes del electrodo de latón y la muestra de ensayo, para evitar descargas desde los bordes redondos de los electrodos.

La tensión aplicada HV DC se reguló de acuerdo con el espesor de la placa medida hasta alcanzar un campo eléctrico medio de 30 kV/mm. La temperatura era de 70 °C. Se registró la corriente que pasaba por la placa a lo largo de todos los experimentos que duraron 24 horas. La corriente al cabo de 24 horas se usó para calcular la conductividad del aislamiento.

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

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

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

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

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

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

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

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

1) Composiciones poliméricas que comprenden homopolímeros y copolímeros de polietileno, excepto copolímeros de polietileno con > 0,4 % p/p de comonómeros polares

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

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

30 Para homopolímeros o copolímeros de polietileno con < 0,4 % p/p de comonómeros polares se aplicó una corrección lineal de la línea de base de entre aproximadamente 980 y 840 cm^{-1} .

2) Composiciones poliméricas que comprenden copolímeros de polietileno con > 0,4 % p/p de comonómeros polares

35 Para homopolímeros o copolímeros de polietileno con > 0,4 % p/p de comonómeros polares se cuantificaron dos tipos de grupos funcionales que contienen C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno calibrado con respecto a un compuesto modelo diferente dando como resultado coeficientes de extinción individuales:

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

EBA:

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

EMA:

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

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

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

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

60 Se determinaron los coeficientes de extinción molar de acuerdo con el procedimiento dado en las normas ASTM D3124-98 y ASTM D6248-98. Se obtuvieron espectros de infrarrojos en solución utilizando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) equipado con una celda líquida con longitud de trayectoria de $0,1 \text{ mm}$ a una resolución de 4 cm^{-1} .

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

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

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

5 Se utilizaron al menos tres disoluciones de 0,18 mol.l⁻¹ en disulfuro de carbono (CS₂) y se determinó el valor medio de los coeficientes de extinción molar.

10 Parte experimental

Preparación de las poliolefinas de los ejemplos de las composiciones poliméricas de la capa de aislamiento de la presente invención y de los ejemplos de referencia

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

20 Ejemplo de la invención 1:

Se comprimió etileno con CTA reciclado en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio, para alcanzar la presión de reacción inicial de aproximadamente 257,6 MPa (2576 bar). El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 toneladas/hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 4,9 litros/hora de propionaldehído (PA, número CAS: 123-38-6) junto con aproximadamente 25 119 kg de propileno/hora como agentes de transferencia de cadena para mantener un MFR de 2,1 g/10 min. La mezcla comprimida se calentó hasta 166 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontal con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1200 metros. Una mezcla de iniciadores de radicales de peróxido disponibles en el mercado disuelta en isododecano se inyectó justo después del precalentador, en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara temperaturas máximas de aproximadamente 276 °C después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 30 221 °C. Las siguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción máximas fueron de 271 °C y 261 °C, respectivamente, con un enfriamiento intermedio a 225 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retroceso, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

35 Ejemplo de la invención 2:

Se comprimió etileno con CTA reciclado en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio, para alcanzar la presión de reacción inicial de aproximadamente 252,3 MPa (2523 bar). El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 toneladas/hora. En el área del compresor se añadieron 40 aproximadamente 4,5 litros/hora de propionaldehído junto con aproximadamente 118 kg de propileno/hora como agentes de transferencia de cadena para mantener un MFR de 2,0 g/10 min. En este punto se añadió 1,7-octadieno al reactor en una cantidad de 23 kg/h. La mezcla comprimida se calentó hasta 160 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontal con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1200 metros. Una mezcla de iniciadores de radicales de peróxido 45 disponibles en el mercado disuelta en isododecano se inyectó justo después del precalentador, en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara temperaturas máximas de aproximadamente 272 °C después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 205 °C. Las siguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción máximas fueron de 270 °C y 253 °C, respectivamente, con un enfriamiento intermedio a 218 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retroceso, se enfrió y el polímero se separó del gas sin 50 reaccionar.

Ejemplo de la invención 3:

Se comprimió etileno con CTA reciclado en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio, para alcanzar la presión de reacción inicial de aproximadamente 259,2 MPa (2592 bar). El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 toneladas/hora. En el área del compresor se añadieron 55 aproximadamente 4,9 litros/hora de propionaldehído junto con aproximadamente 77 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 de alimentación frontal con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1200 metros. Una mezcla de iniciadores de radicales de peróxido disponibles en el mercado disuelta en isododecano se inyectó justo después del precalentador, en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara temperaturas 60 máximas de aproximadamente 281 °C después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 208 °C. Las siguientes 2ª y 3ª temperaturas de reacción máximas fueron de 282 °C y 262 °C, respectivamente, con un enfriamiento intermedio a 217 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retroceso, se enfrió y el 65

polímero se separó del gas sin reaccionar.

Ejemplo de la invención 4:

5 Se comprimió etileno con CTA reciclado en un precompresor de 5 etapas y un hipercompresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio, para alcanzar la presión de reacción inicial de aproximadamente 277,1 MPa (2771 bar). El rendimiento total del compresor fue de aproximadamente 30 toneladas/hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 5,3 litros/hora de propionaldehído junto con aproximadamente 86 kg de propileno/hora como agentes de transferencia de cadena para mantener un MFR de 0,7 g/10 min. La mezcla comprimida se calentó hasta 10 171 °C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontal con un diámetro interno de aproximadamente 40 mm y una longitud total de 1200 metros. Una mezcla de iniciadores de radicales de peróxido disponibles en el mercado disuelta en isododecano se inyectó justo después del precalentador, en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara temperaturas máximas de aproximadamente 281 °C después de lo cual se enfrió hasta aproximadamente 203 °C. Las siguientes 15 2ª y 3ª temperaturas de reacción máximas fueron de 273 °C y 265 °C, respectivamente, con un enfriamiento intermedio a 226 °C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de retroceso, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

Ejemplo de referencia 1:

20 Se licuó etileno purificado mediante compresión y enfriamiento a una presión de 9 MPa (90 bar) y una temperatura de -30 °C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. Se añadieron el CTA (metil etil cetona (MEK)), aire y un iniciador de radicales de peróxido comercial disuelto en un disolvente a las dos corrientes de etileno líquido en cantidades individuales. En este punto se añadió 1,7-octadieno al reactor en una 25 cantidad de 24 kg/h. Las dos mezclas se bombearon por separado a través de un conjunto de 4 multiplicadores de presión para alcanzar presiones de 220-230 MPa (2200-2300 bar) y temperaturas de salida de aproximadamente 40 °C. Estas dos corrientes se alimentaron respectivamente por el frente (zona 1) (50 %) y por el lateral (zona 2) (50 %) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros internos y longitudes de las dos zonas del reactor eran de 32 mm y 200 m para la zona 1 y de 38 mm y 400 m para la zona 2. Se añadió MEK en 30 cantidades de 205 kg/h a la corriente frontal para mantener un MFR₂ de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento hasta alcanzar una temperatura suficiente para iniciar la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas máximas de 253 °C y 290 °C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción hasta una temperatura de iniciación de la segunda zona de 168 °C. Se añadió aire y una solución de 35 peróxido a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas máximas deseadas. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

Ejemplo de referencia 2:

40 Se licuó etileno purificado mediante compresión y enfriamiento a una presión de 9 MPa (90 bar) y una temperatura de -30 °C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. Se añadieron el CTA (metil etil cetona (MEK)), aire y un iniciador de radicales de peróxido comercial disuelto en un disolvente a las dos corrientes de etileno líquido en cantidades individuales. Las dos mezclas se bombearon por separado a través 45 de un conjunto de 4 multiplicadores de presión para alcanzar presiones de 210-230 MPa (2100-2300 bar) y temperaturas de salida de aproximadamente 40 °C. Estas dos corrientes se alimentaron respectivamente por el frente (zona 1) (50 %) y por el lateral (zona 2) (50 %) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros internos y longitudes de las dos zonas del reactor eran de 32 mm y 200 m para la zona 1 y de 38 mm y 400 m para la zona 2. Se añadió MEK en cantidades de aproximadamente 216 kg/h a la corriente frontal para 50 mantener un MFR₂ de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento hasta alcanzar una temperatura suficiente para iniciar la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas máximas de aproximadamente 250 °C y 318 °C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción hasta una temperatura de iniciación de la segunda zona de 165-170 °C. Se añadió aire y una solución de peróxido a las dos corrientes en 55 cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas máximas deseadas. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

Ejemplo de referencia 3:

60 Se licuó etileno purificado mediante compresión y enfriamiento a una presión de 9 MPa (90 bar) y una temperatura de -30 °C y se dividió en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. Se añadieron el CTA (metil etil cetona (MEK)), aire y un iniciador de radicales de peróxido comercial disuelto en un disolvente a las dos corrientes de etileno líquido en cantidades individuales. Las dos mezclas se bombearon por separado a través 65 de un conjunto de 4 multiplicadores de presión para alcanzar presiones de 210-230 MPa (2100-2300 bar) y temperaturas de salida de aproximadamente 40 °C. Estas dos corrientes se alimentaron respectivamente por el frente (zona 1) (50 %) y por el lateral (zona 2) (50 %) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida.

Los diámetros internos y longitudes de las dos zonas del reactor eran de 32 mm y 200 m para la zona 1 y de 38 mm y 400 m para la zona 2. Se añadió MEK en cantidades de aproximadamente 201 kg/h a la corriente frontal para mantener un MFR₂ de aproximadamente 0,75 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento hasta alcanzar una temperatura suficiente para iniciar la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas máximas de aproximadamente 251 °C y 316 °C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción hasta una temperatura de iniciación de la segunda zona de 185-190 °C. Se añadió aire y una solución de peróxido a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas máximas deseadas. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

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

Semicon 1: LE0500, calidad comercial de Borealis con negro de carbón de acetileno, densidad de 1120 kg/cm³, resistividad volumétrica DC a 23 °C inferior a 100 Ωcm y a 90 °C inferior a 1000 Ωcm (ISO3915), Ensayo de alargamiento en caliente (200 °C, 0,20 MPa, IEC 60811-2-1): alargamiento bajo carga: 25 %, deformación permanente: 0 %.

Semicon 2: LE0550, calidad comercial de Borealis con negro de carbón de acetileno, densidad de 1100 kg/cm³, resistividad volumétrica DC a 23 °C inferior a 100 Ωcm y a 90 °C inferior a 1000 Ωcm (ISO3915), Ensayo de alargamiento en caliente (200 °C, 0,20 MPa, IEC 60811-2-1): alargamiento bajo carga: 25 %, deformación permanente: 0 %. Elastógrafo Göttfert: 1,2 Nm.

Semicon 3: LE0592, calidad comercial de Borealis con negro de carbón de horno, densidad de 1135 kg/cm³, resistividad volumétrica DC a 23 °C inferior a 100 Ωcm y a 90 °C inferior a 1000 Ωcm (ISO3915). Ensayo de alargamiento en caliente (200 °C, 0,20 MPa, IEC 60811-2-1): alargamiento bajo carga: 25 %, deformación permanente: 0 %. Elastógrafo Göttfert: 1,14-1,38 Nm

Resultados experimentales:

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

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

MEK = metil etil cetona

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

Tabla 1. Resumen y componentes de las composiciones poliméricas de la capa de aislamiento

Composición polimérica	Lubricante para compresores usado en el procedimiento de polimerización	Comonomero	AO (% p/p)	mmol de peróxido -O-O-/kg de composición polimérica, (% p/p)	ADD (% p/p)
Ejemplo de referencia 1	PAG	1,7-octadieno	0,08	49,9 (1,35)	0,35
Ejemplo de referencia 2	PAG	Sin comonomero	0,19	77,7 (2,10)	-
Ejemplo de referencia 3	PAG	Sin comonomero	0,19	70,2 (1,9)	-
Ejemplo de la invención 1	Aceite mineral	Sin comonomero	0,19	66,6 (1,80)	-
Ejemplo de la invención 2	Aceite mineral	1,7-octadieno	0,08	42,5 (1,15)	0,29
Ejemplo de la invención 3	Aceite mineral	Sin comonomero	0,19	74,0 (2,0)	-
Ejemplo de la invención 4	Aceite mineral	Sin comonomero	0,07	48,8 (1,32)	0,26
AO: 4,4'-tiobis (2-terc-butil-5-metilfenol) (n.º CAS 96-69-5)					
Peróxido: Peróxido de dicumilo (n.º CAS 80-43-3)					
ADD (aditivo): 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (n.º CAS 6362-80-7)					

Tabla 2. Propiedades de los componentes de poliolefina de la composición polimérica

Propiedades de la resina de base	Ej. inv. 1	Ej. inv. 2	Ej. inv. 3	Ej. inv. 4	Ej. ref. 1	Ej. ref. 2	Ej. ref. 3
MFR 2,16 kg, 190 °C [g/10 min]	2,1	2,0	1,9	0,7	2,0	2,0	0,75
Densidad [kg/m ³]	922	920	921	922	922	922	922
Vinilo [C = C/1000C]	0,37	0,56	0,25	0,26	0,25	0,11	0,11
Vinilideno [C = C/1000C]	0,17	0,19	0,20	0,16	0,26	0,22	0,22
Trans-vinileno [C = C/1000C]	0,04	0,07	0,04	0,04	0,06	0,05	0,04

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

Subproductos en la muestra	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de la invención 2
No desgasificada	166 (fS/m)	67 (fS/m)
Desgasificada	77 (fS/m)	14 (fS/m)

5

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

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

10 Tabla 5. Composiciones de los cables y resultados de los ensayos para cables modelo de 5,5 mm medidos a 70 °C y 27 kV/mm de campo eléctrico medio. (Método de conductividad DC 3)

Composición polimérica de la capa de aislamiento de la muestra de cable modelo	Lubricante para compresores usado en el procedimiento de polimerización de la composición polimérica de la capa de aislamiento de la muestra de cable modelo	Composición semiconductor de la capa semiconductor interna y externa de la muestra de cable modelo	Conductividad medida en una muestra de cable modelo (fS/m)
Ejemplo de referencia 1	PAG	Semicon 2: negro de acetileno (LE0550)	1381
Ejemplo de la invención 2	Aceite mineral	Semicon 2: negro de acetileno (LE0550)	295

Tabla 6. Composiciones de los cables y resultados de los ensayos para cables modelo de 1,5 mm medidos a 20 °C y 40 kV/mm de campo eléctrico medio. (Método de conductividad DC 4)

Composición polimérica de la capa de aislamiento de la muestra de cable modelo	Lubricante para compresores usado en el procedimiento de polimerización de la composición polimérica de la capa de aislamiento de la muestra de cable modelo	Composición semiconductor de la capa semiconductor interna y externa de la muestra de cable modelo	Conductividad medida en una muestra de cable modelo (fS/m)
Ejemplo de referencia 1	PAG	Semicon 1: negro de acetileno (LE0500)	0,17
Ejemplo de la invención 2	Aceite mineral	Semicon 1: negro de acetileno (LE0500)	0,058
Ejemplo de la invención 2	Aceite mineral	Semicon 2: negro de acetileno (LE0550)	0,12
Ejemplo de la invención 2	Aceite mineral	Semicon 3: negro de horno (LE0592)	0,10
Ejemplo de referencia 2	PAG	Semicon 1: negro de acetileno (LE0500)	0,23
Ejemplo de la invención 3	Aceite mineral	Semicon 1: negro de acetileno (LE0500)	0,077

15

Tabla 7. Composiciones de los cables y resultados de los ensayos para cables modelo de 1,5 mm medidos a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio. (Método de conductividad DC 5)

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

5 Tabla 8. Conductividad (fS/m) de placas moldeadas por compresión de 1 mm de la composición polimérica reticulada del aislamiento medida a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio (Método de conductividad DC 6)

Subproductos en la muestra	Ejemplo de referencia 3 (fS/m)	Ejemplo de la invención 4 (fS/m)
No desgasificada	160,1 (fS/m)	65,6 (fS/m)

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un cable que comprende:

- 5 (I) en un procedimiento de alta presión
- (a) comprimir etileno y, opcionalmente, uno o más monómeros a presión en un compresor, en el que se usa un lubricante para compresores de aceite mineral para la lubricación,
- 10 (b) polimerizar etileno opcionalmente junto con uno o más comonómeros en una zona de polimerización para obtener un polietileno de baja densidad (LDPE) seleccionado entre un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE de etileno con uno o más comonómeros, en el que el homopolímero LDPE o el copolímero LDPE de etileno puede ser opcionalmente insaturado,
- (c) separar el LDPE obtenido de los productos sin reaccionar y recuperar el LDPE separado en una zona de recuperación;
- 15 (II) aplicar sobre un conductor al menos una capa semiconductor que comprende una composición semiconductor que comprende negro de carbón y una capa de aislamiento que comprende una composición polimérica que comprende dicho LDPE, en cualquier orden;
- 20 caracterizado por que la composición polimérica de la capa de aislamiento tiene una conductividad eléctrica de 150 fS/m o inferior, cuando se mide a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio en una muestra en forma de placa de 1 mm de espesor no desgasificada que consiste en una composición polimérica reticulada de acuerdo con el Método de conductividad DC (1).
- 25 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición polimérica de la capa de aislamiento tiene (i) una conductividad eléctrica de 140 fS/m o inferior, preferentemente de 130 fS/m o inferior, preferentemente de 120 fS/m o inferior, preferentemente de 100 fS/m o inferior, preferentemente de 0,01 a 90 fS/m, cuando se mide a 70 °C y 30 kV/mm de campo eléctrico medio en una muestra en forma de placa de 1 mm de espesor no desgasificada que consiste en una composición polimérica reticulada de acuerdo con el método de
- 30 conductividad DC (1).
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que (ii) la composición polimérica de la capa de aislamiento se caracteriza por una conductividad eléctrica de 1300 fS/m o inferior, cuando se determina en una muestra de cable modelo con la composición polimérica como capa de aislamiento con un espesor de 5,5 mm y con la composición semiconductor como capa semiconductor, y se mide a 70 °C y 27 kV/mm de campo eléctrico medio de acuerdo con el método de conductividad DC (3).
- 35 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica de la capa de aislamiento se caracteriza por
- 40 (ii) una conductividad eléctrica de 1000 fS/m o inferior, preferentemente de 700 fS/m o inferior, preferentemente de 500 fS/m o inferior, más preferentemente de 0,01 a 400 fS/m, cuando se determina en una muestra de cable modelo con la composición polimérica como capa de aislamiento con un espesor de 5,5 mm y con la composición semiconductor como capa semiconductor, y se mide a 70 °C y 27 kV/mm de campo eléctrico medio de acuerdo con el método de conductividad DC (3).
- 45 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos la composición polimérica de la capa de aislamiento es reticulable y contiene un agente de reticulación.
- 50 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica de la capa de aislamiento se reticula en presencia de un agente de reticulación antes del uso final del cable.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica de la capa de aislamiento contiene un aditivo o aditivos adicionales que comprenden uno o más
- 55 antioxidantes y, opcionalmente, uno o más retardantes de quemadura, o cualquier mezcla de los mismos, preferentemente al menos un antioxidante.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el antioxidante o antioxidantes se seleccionan entre fenoles con impedimento estérico o con semiimpedimento estérico, aminas aromáticas, aminas alifáticas con impedimento estérico, fosfitos o fosfonitos orgánicos, compuestos tio, y mezclas de los mismos, preferentemente entre compuestos tio que comprenden antioxidantes fenólicos que contienen azufre, preferentemente seleccionados entre tiobisfenoles;
- 60 y en el que el retardante o retardantes de quemadura opcionales se seleccionan entre compuestos alílicos tales como dímeros de monómeros alfa-metil alqueno aromáticos, preferentemente 2,4-di-fenil-4-metil-1-penteno, difeniletlenos sustituidos o no sustituidos, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, ésteres y éteres que contienen vinilo
- 65

monofuncional, hidrocarburos monocíclicos que tienen al menos dos o más dobles enlaces, o mezclas de los mismos.

9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el negro de carbón de la capa semiconductora se selecciona entre un negro de carbón conductor, preferentemente entre un negro de carbón con una o más, preferentemente la totalidad, de las siguientes propiedades: i) un tamaño de partícula primaria de al menos 5 nm, que se define como el diámetro de partícula promedio en número de acuerdo con el procedimiento D de la norma ASTM D3849-95a, ii) un número de absorción de yodo (IAN) de al menos 10 mg/g, preferentemente de 10 a 300 mg/g, cuando se determina de acuerdo con la norma ASTM D-1510-07; o iii) un número de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) (= número de aceite) de al menos 30 cm³/100 g, preferentemente de 60 a 300 cm³/100 g, cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2414-06a.

10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite mineral es un aceite mineral blanco que cumple los requisitos determinados para el aceite mineral blanco según la Directiva europea 2002/72/EC de 6 de agosto de 2002, Anexo V, para plásticos utilizados en contacto con alimentos.

11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el LDPE es un polietileno de baja densidad (LDPE) insaturado seleccionado entre un homopolímero LDPE insaturado o un copolímero LDPE insaturado de etileno con uno o más comonómeros.

12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cable es un cable eléctrico, preferentemente un cable eléctrico de corriente directa (DC), que comprende una capa semiconductora adicional que comprende una composición semiconductora con negro de carbón, es decir, es un cable que comprende un conductor rodeado por al menos una capa semiconductora interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductora externa, en este orden.

13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa semiconductora interna comprende dicha al menos una capa semiconductora y la capa semiconductora adicional es la capa semiconductora externa.

14. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13 que comprende las etapas de

(a) proporcionar dicha composición semiconductora y mezclar, preferentemente mezclar en estado fundido en una extrusora, la composición semiconductora opcionalmente junto con un componente o componentes adicionales tales como un componente o componentes poliméricos adicionales, y/o un aditivo o aditivos,

(b) proporcionar dicha composición polimérica de la capa de aislamiento y mezclar, preferentemente mezclar en estado fundido en una extrusora, la composición polimérica opcionalmente junto con un componente o componentes adicionales tales como un componente o componentes poliméricos adicionales, y/o un aditivo o aditivos,

(c) aplicar sobre un conductor, preferentemente mediante (co)extrusión,

- una mezcla fundida de la composición semiconductora obtenida en la etapa (a) para formar una capa semiconductora, preferentemente al menos la capa semiconductora interna,

- una mezcla fundida de la composición polimérica obtenida en la etapa (b) para formar la capa de aislamiento; y

(d) opcionalmente reticular al menos una capa del cable obtenido.

15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 14 para producir un cable eléctrico definido en las reivindicaciones 1 a 14, preferentemente un cable eléctrico de DC, que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductora interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductora externa, en este orden, comprendiendo el procedimiento las etapas de

(a) proporcionar dicha composición semiconductora y mezclar en estado fundido la composición semiconductora preferentemente en presencia de un aditivo o aditivos seleccionados al menos entre uno o más agentes de reticulación y, preferentemente, entre uno o más antioxidantes,

(b) proporcionar dicha composición polimérica de la capa de aislamiento y mezclar en estado fundido la composición polimérica preferentemente en presencia de un aditivo o aditivos seleccionados al menos entre uno o más agentes de reticulación y, preferentemente, entre uno o más antioxidantes,

(c) aplicar sobre un conductor, preferentemente mediante (co)extrusión,

- una mezcla fundida de la composición semiconductora obtenida en la etapa (a) para formar al menos la capa semiconductora interna y, preferentemente, la capa semiconductora externa,

- una mezcla fundida de la composición polimérica obtenida en la etapa (b) para formar la capa de aislamiento, y

(d) opcionalmente reticular al menos una capa del cable obtenido en condiciones de reticulación.

16. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 14-15, comprendiendo el procedimiento la etapa (d) de reticulación de al menos la capa de aislamiento.

5

17. Un cable reticulado obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 16.