

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 921 014**

51 Int. Cl.:

<b>H01B 3/44</b>	(2006.01)
<b>C08F 210/02</b>	(2006.01)
<b>C08F 2/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/08</b>	(2006.01)
<b>G02B 6/44</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2018 PCT/EP2018/058842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2018 WO18185274**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2018 E 18714536 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2022 EP 3607566**

54 Título: **Composición de cubierta de cable**

30 Prioridad:

**06.04.2017 EP 17165257**

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

**16.08.2022**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)  
Trabrennstrasse 6-8  
1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**HJÄRTFORS, ANNA;  
LIU, YI;  
SUMERIN, VICTOR y  
THORMAN, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**ES 2 921 014 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

Composición de cubierta de cable

## 5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición de cubierta de cable, al proceso para preparar dicha composición y a su utilización como capa de cubierta exterior para un cable, preferentemente un cable de comunicación.

10

## ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Los cables, entre los que se incluyen cables de alimentación para alta, media o baja tensión, y cables de comunicación, tales como cables de fibra óptica, coaxiales y de par trenzado, comprenden, en general, un núcleo rodeado por una vaina que consiste en una o más capas.

15

La capa más externa a menudo se denomina cubierta o capa de cubierta y, hoy en día, está fabricada de material polimérico, preferentemente, de copolímero de etileno. El material de cubierta debe cumplir una serie de requisitos de propiedades, que pueden variar según la aplicación prevista.

20

Las propiedades importantes de las composiciones de cubierta de cables son la buena procesabilidad, es decir, debe ser fácil procesar el material dentro de un amplio intervalo de temperaturas, baja contracción, resistencia mecánica elevada, acabado superficial elevado, así como una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR, *environmental stress cracking resistance*) elevada. Sin embargo, a menudo se obtienen buenas propiedades en un aspecto a costa de propiedades peores en algunos otros aspectos. La funcionalidad del cable de fibra óptica (FOC, *fiber optic cable*) es especialmente sensible a la contracción. A medida que se buscan construcciones cada vez más pequeñas, los requisitos de contracción se vuelven cada vez más estrictos.

25

Un FOC de alta densidad actual comercializado es Borstar®HE6067, que es una composición de cubierta de polietileno bimodal de alta densidad conocida por su bajo contracción y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, todavía existe la necesidad de disminuir aún más la contracción a la vez que se mantienen una dureza y una ESCR razonables. Si bien aumentar el MFR<sub>2</sub> de las composiciones y, al mismo tiempo, compensar la pérdida de la ESCR proporciona composiciones con mejor contracción, que presentan una ESCR elevada, todavía existe la necesidad de mejorar aún más la resistencia a la abrasión. Concretamente, existe la necesidad de dar a conocer composiciones de cubierta que tengan una mejor resistencia a la abrasión que el Borstar®HE6067, manteniendo al mismo tiempo la misma ESCR y, posiblemente, con una contracción reducida.

30

35

La Patente US6,329,054 B1 da a conocer una composición de vaina de cable que consiste en una mezcla polimérica de olefina multimodal que muestra una ESCR mejorada y una contracción reducida.

40

Las Patentes US 2006/241256 A1 y EP 2889323 A1 dan a conocer composiciones de cubierta de cable que comprenden copolímeros de olefina multimodales.

45

## CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

La presente invención da a conocer una composición de cubierta de cable que comprende un copolímero de olefina multimodal, en la que dicho copolímero de olefina multimodal tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 1,5-10,0 g/10 min y comprende una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular, en la que la composición tiene una ESCR, como mínimo, de 2.000 horas y en la que los valores numéricos del índice de desgaste del cable y el MFR<sub>2</sub> de la composición (g/10 min) siguen la correlación:

50

$$\text{Índice de desgaste} \leq 15,500 + 0,900 * \text{MFR}_2 \text{ de la composición}$$

Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal tiene un MFR<sub>2</sub> de 1,6-8,0 g/10 min, más preferentemente, de 2,5-8,0 g/10 min, y/o el MFR<sub>2</sub> del homopolímero o copolímero de bajo peso molecular es de 25,0-200,0 g/10 min. Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal tiene un Mw de 55000-105000, más preferentemente, de 55000-95000.

55

Aún más preferentemente, el MFR<sub>2</sub> del homopolímero o copolímero de bajo peso molecular es 40,0-150,0 g/10 min, más preferentemente, 40,0-100 g/10 min.

60

La composición de la presente invención tiene, preferentemente, una contracción de cable del 0,70 % o menos y/o una presión de extrusión del cable de 144 bar o inferior.

65

Además, la composición tiene, preferentemente, una Eta 300 de 500 Pa·s o inferior.

El copolímero de olefina multimodal en la composición es, preferentemente, una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de etileno de alto peso molecular y un comonómero seleccionado de la lista que consiste en 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

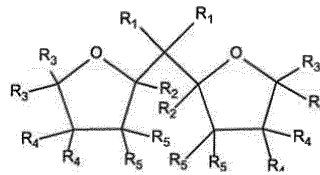
De manera más conveniente, la mezcla de copolímeros de olefina multimodal es una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular de etileno y 1-buteno.

Según una realización, la composición puede comprender, además, una carga conductora en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente, del 0,05 al 3 % en peso de la composición total. De manera conveniente, la carga conductora es negro de humo.

Según otra realización, la composición consiste esencialmente en el copolímero de olefina multimodal.

La presente invención se refiere también a un cable que comprende la composición, tal como se ha descrito en las variantes anteriores, teniendo dicho cable una contracción del 0,70 % o inferior y un índice de desgaste del cable de 17,0 o inferior. Preferentemente, dicho cable es un cable de fibra óptica.

La presente invención se refiere, además, a un proceso para preparar la composición de cubierta del cable, tal como se ha descrito anteriormente, en el que la polimerización del copolímero de olefina multimodal comprende dos etapas principales de polimerización en presencia de un catalizador soportado de  $MgCl_2$  preparado según un procedimiento, que comprende las etapas de: a) proporcionar partículas portadoras sólidas del aducto  $MgCl_2 \cdot mROH$ ; b) pretratar las partículas portadoras sólidas de la etapa a) con un compuesto de metal del Grupo 13; c) tratar las partículas portadoras sólidas pretratadas de la etapa b) con un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6; d) recuperar el componente catalizador sólido; en el que las partículas portadoras sólidas se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas de portadoras sólidas en la etapa c)



Fórmula (I)

y en el que en la fórmula (I),  $R_1$  a  $R_5$  son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquileo  $C_3$ - $C_8$ , o dos o más de los  $R_1$  a  $R_5$  pueden formar un anillo, los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados, y R en el aducto  $MgCl_2 \cdot mROH$  es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es de 0 a 6.

Preferentemente, las dos etapas principales de polimerización son una combinación de reactor de bucle/reactor de fase gaseosa o reactor de fase gaseosa/reactor de fase gaseosa. El proceso puede incluir, además, una etapa de prepolimerización.

La presente invención se refiere también a la utilización del catalizador soportado de  $MgCl_2$ , preparado según el procedimiento descrito anteriormente (dado a conocer también en la Patente WO2016097193), en la preparación de la composición de cubierta de cable, tal como se ha descrito en las variantes anteriores.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención da a conocer una composición de cubierta de cable que comprende un copolímero de olefina multimodal, en la que dicho copolímero de olefina multimodal tiene una densidad de 0,935-0,960  $g/cm^3$  y un  $MFR_2$  de 1,5-10,0 g/10 min y comprende una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular, en la que la composición tiene una ESCR, como mínimo, de 2.000 horas y en la que los valores numéricos del índice de desgaste del cable y el  $MFR_2$  de la composición (g/10 min) siguen la correlación:

$$\text{Índice de desgaste} \leq 15,500 + 0,900 * MFR_2 \text{ de la composición.}$$

Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal tiene un  $MFR_2$  de 2,2-10,0 g/10 min, más preferentemente, de 2,5-8,0 g/10 min.

Preferentemente, la densidad no es superior a 0,950  $g/cm^3$ .

Además, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención tiene, preferentemente, un MFR<sub>5</sub> superior a 8,0-25,0 g/10 min, preferentemente, de 9,0-25,0 g/10 min.

5 Adicionalmente, el copolímero de olefina multimodal tiene, preferentemente, un Mw de 55000-95000 o, incluso más preferentemente, de 65000-91000. Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal tiene un Mn de 6500-11000 o, de manera ventajosa, de 7000-10500. Además, el copolímero de olefina multimodal tiene, preferentemente, una MWD de 7-12.

10 Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención tiene un MFR<sub>5</sub> de 8,0-25,0 g/10 min, un Mw de 55000-95000, un Mn de 6500-11000 y una MWD de 7-12.

Aún más preferentemente, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención tiene un MFR<sub>5</sub> de 9,0-25,0 g/10 min, un Mw de 65000-91000, un Mn de 7000-10500 y una MWD de 7-12.

15 El copolímero de olefina multimodal en la composición de la presente invención es, preferentemente, una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero o copolímero, preferentemente, un homopolímero, de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular; en el que el homopolímero de etileno de bajo peso molecular tiene un peso molecular más bajo que el copolímero de alto peso molecular.

20 Preferentemente, el homopolímero o copolímero de bajo peso molecular es un homopolímero o copolímero de etileno, preferentemente, un homopolímero de etileno y el copolímero de alto peso molecular es un copolímero de etileno y un comonómero.

25 Los comonómeros utilizados habitualmente son olefinas que tienen hasta 12 átomos de carbono, tales como  $\alpha$ -olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, buteno, 4-metil-1-penteno, hexeno, octeno, deceno, etc. Según la presente invención, el comonómero se selecciona de la lista que consiste en 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

30 De manera más conveniente, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención es una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular de etileno y 1-buteno.

35 Si un polímero consiste en un solo tipo de monómeros, entonces se denomina homopolímero, mientras que un polímero que consiste en más de un tipo de monómeros se denomina copolímero. Sin embargo, según la presente invención, el término homopolímero abarca polímeros que consisten principalmente en un tipo de monómero, pero que pueden contener, además, comonómeros en cantidades del 0,09 % molar o inferior.

40 Preferentemente, el homopolímero o copolímero de bajo peso molecular tiene un MFR<sub>2</sub> de 25,0-200,0, preferentemente, de 40,0-100,0 g/10 min.

La densidad del homopolímero o copolímero de bajo peso molecular es, de manera conveniente, de 0,930-0,975 g/cm<sup>3</sup>.

45 El copolímero de alto peso molecular tiene, preferentemente, una densidad de 0,880-0,930 g/cm<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 0,001-1,0 g/10 min, preferentemente, entre 0,003 y 0,8 g/10 min.

50 Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención tiene un MFR<sub>5</sub> de 8,0-25,0 g/10 min; y el copolímero de olefina es una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero o copolímero, de manera preferente, un homopolímero, de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular, en el que el homopolímero o copolímero de bajo peso molecular tiene una densidad de 0,930-0,975 g/cm<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 25,0-200,0 g/10 min, preferentemente, de 40,0-100,0 g/10 min.

55 Es bien conocido por un experto en la materia cómo producir polímeros de olefina multimodales, en particular bimodales, o polímeros de etileno multimodales, en dos o más reactores, preferentemente conectados en serie. Todas y cada una de las etapas de polimerización se pueden realizar en fase líquida, suspensión o fase gaseosa.

60 En la producción, por ejemplo, de un homopolímero o copolímero bimodal, se produce normalmente un primer polímero en un primer reactor en ciertas condiciones con respecto a la composición monomérica, presión de hidrógeno gaseoso, temperatura, presión, y así sucesivamente. Después de la polimerización en el primer reactor, la mezcla de reacción que incluye el polímero producido se alimenta a un segundo reactor, en el que tiene lugar una polimerización posterior en otras condiciones.

65 Habitualmente, en el primer reactor se produce un primer polímero de índice de fluidez elevado (bajo peso molecular) y con una adición moderada o pequeña de comonómero, o sin dicha adición, mientras que en el segundo reactor se produce un segundo polímero de índice de fluidez bajo (peso molecular elevado) y con una mayor adición

de comonomero. Sin embargo, el orden de estas etapas se puede invertir. Además, se puede utilizar un reactor adicional para producir el polímero de bajo peso molecular o el de alto peso molecular o ambos.

5 Según la presente invención, las principales etapas de polimerización se llevan a cabo, preferentemente, como una combinación de polimerización en suspensión/polimerización en fase gaseosa o polimerización en fase gaseosa/polimerización en fase gaseosa. La polimerización en suspensión se realiza, preferentemente en un reactor denominado de bucle.

10 La composición se produce, preferentemente, en dos o tres etapas principales de polimerización en una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa. Es especialmente preferente que la composición se produzca en tres etapas principales de polimerización, en cuyo caso las dos primeras etapas se realizan como polimerización en suspensión en reactores de bucle, en los que se produce un homopolímero, y la tercera etapa se realice como polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa en el que se produce un copolímero.

15 Las etapas principales de polimerización pueden estar precedidas por una prepolimerización, que puede servir para polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a baja temperatura y/o baja concentración de monómero. Mediante la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final.

20 La polimerización en diversos reactores de polimerización sucesivos se realiza, preferentemente con la ayuda de un catalizador, tal como el que se ha descrito en la Patente WO2016/097193.

25 El catalizador es un catalizador soportado de  $MgCl_2$  preparado según un procedimiento que comprende las etapas de a) proporcionar partículas portadoras sólidas del aducto  $MgCl_2 \cdot mROH$ ; b) pretratar las partículas de portadoras sólidas de la etapa a) con un compuesto de metal del Grupo 13; c) tratar las partículas soportadas sólidas pretratadas de la etapa b) con un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6; d) recuperar el componente catalizador sólido; en el que las partículas portadoras sólidas se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo, antes de tratar las partículas portadoras sólidas en la etapa c) y en el que en la fórmula (I),  $R_1$  a  $R_5$  son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquilo  $C_3$ - $C_8$ , o dos o más de  $R_1$  a  $R_5$  pueden formar un anillo, los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados, y R en el aducto  $MgCl_2 \cdot mROH$  es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es 0 a 6.

35 Se utiliza normalmente dihaluro de magnesio como material de partida para fabricar un portador. El portador sólido utilizado en la presente invención es un portador en el que el alcohol se coordina con dihaluro de Mg, preferentemente  $MgCl_2$ . El  $MgCl_2$  se mezcla con un alcohol (ROH) y se forma el portador sólido  $MgCl_2 \cdot mROH$ , según procedimientos bien conocidos. Los materiales portadores de  $MgCl_2 \cdot mROH$  esféricos y granulares son adecuados para su utilización en la presente invención. El alcohol es preferentemente etanol. En  $MgCl_2 \cdot mROH$ , m es de 0 a 6, más preferentemente, de 1 a 4, especialmente, de 2,7 a 3,3.

40  $MgCl_2 \cdot mROH$  está disponible de fuentes comerciales o se puede preparar mediante procedimientos descritos en la técnica. Las partículas portadoras sólidas de la presente invención pueden consistir en  $MgCl_2 \cdot mROH$ .

45 Preferentemente, el compuesto de metal del Grupo 13 utilizado en la etapa b) es un compuesto de aluminio. Los compuestos de aluminio preferentes son cloruros de dialquialuminio o compuestos de trialquialuminio, por ejemplo, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y trietilaluminio o mezclas de los mismos. De la manera más preferente, el compuesto de aluminio es un compuesto de trialquialuminio, especialmente, un compuesto de trietilaluminio.

50 Preferentemente, el compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es un compuesto de metal de transición del Grupo 4 o un compuesto de vanadio y, más preferentemente, es un compuesto de titanio. De manera particularmente preferente, el compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno. Entre los compuestos de titanio adecuados se incluyen monocloruros de trialcoxítitanio, dicloruro de dialcoxítitanio, tricloruro de alcoxítitanio y tetracloruro de titanio. Preferentemente, se utiliza tetracloruro de titanio.

55 En la fórmula (I), entre los ejemplos de grupos alquilo  $C_1$  a  $C_8$  lineales o ramificados preferentes se encuentran los grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo y hexilo. Entre los ejemplos de grupos alquilo  $C_3$ - $C_8$  preferentes se encuentran los grupos pentileno y butileno. Preferentemente, los dos  $R_1$  son iguales y son grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$  lineales, más preferentemente, metilo o etilo.  $R_2$  a  $R_5$  son iguales o diferentes y, preferentemente, son H o grupos alquilo  $C_1$  a  $C_2$ , o dos o más de residuos  $R_2$  a  $R_5$  pueden formar un anillo. De la manera más preferente, todos los  $R_2$  a  $R_5$  son H.

65 Además, los anillos que contienen oxígeno están, preferentemente, ambos saturados o parcialmente insaturados o insaturados. Más preferentemente, los anillos que contienen oxígeno están ambos saturados. Entre los ejemplos de compuestos orgánicos internos preferentes se encuentran 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, 2,2-di(2-furan)propano e isómeros o mezclas de los mismos. De la manera más preferente, se utiliza 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP)

## ES 2 921 014 T3

con los isómeros del mismo. DTHFP es habitualmente una mezcla diastereoisomérica 1:1 mol/mol de D,L-(rac)-DTHFP y meso-DTHFP.

5 La proporción molar del compuesto orgánico interno de fórmula (I)/el aducto  $MgCl_2 \cdot mROH$  añadido a la mezcla de catalizadores está en el intervalo de 0,02 a 0,20 mol/mol, preferentemente, de 0,05 a 0,15 mol/mol.

10 El compuesto de Al se puede añadir al portador sólido antes o después de añadir el compuesto orgánico interno o se puede añadir al portador de manera simultánea con el compuesto orgánico interno. De la manera más preferente, en cualquier caso, m es de 2,7 a 3,3, ROH es etanol, el compuesto de aluminio es un compuesto de trialkilaluminio, tal como trietilaluminio, y como donante interno se utiliza 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano o 2,2-di-(2-furan)propano, especialmente 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, o isómeros o mezclas de los mismos.

15 El componente catalizador sólido final tendrá una proporción mol/mol de Mg/Ti de 1 a 10, preferentemente, de 2 a 8, especialmente, de 3 a 7, una proporción mol/mol de Al/Ti de 0,01 a 1, preferentemente de 0,1 a 0,5 y una proporción mol/mol de Cl/Ti de 5 a 20, preferentemente, de 10 a 17.

20 El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros de los reactores, las diferentes curvas de distribución de pesos moleculares de estos polímeros forman conjuntamente una curva de distribución de pesos moleculares que tiene un máximo amplio o dos máximos, es decir, el producto final es una mezcla polimérica bimodal.

25 Según la presente invención, es preferente que la cantidad de polímero de olefina que tiene un índice de fluidez elevado (peso molecular bajo) represente, como mínimo, el 30 % en peso, pero no más del 65 % en peso del polímero total, preferentemente, el 35-62 % en peso del polímero total. Preferentemente, la cantidad de polímero de olefina que tiene un índice de fluidez bajo (peso molecular elevado) representa, como mínimo, el 35 % en peso, pero no más del 70 % en peso del polímero total, preferentemente, el 38-65 % en peso del polímero total.

30 Según una realización, la composición puede comprender, además, una carga conductora en una cantidad de hasta el 5 % en peso o hasta el 3 % en peso de la composición total. La carga es, de manera conveniente, negro de humo. Preferentemente, el negro de humo se añade a la composición en un lote maestro ("master-batch") sobre un soporte polimérico.

35 Según otra realización, la composición consiste esencialmente en el copolímero de olefina multimodal. En este caso, el copolímero de olefina multimodal representa, como mínimo, el 98 % en peso de la composición total.

En las dos realizaciones mencionadas anteriormente, pueden estar presentes pequeñas cantidades de antioxidantes y/o secuestrantes de ácidos, hasta el 2 % en peso, preferentemente, en total, del 0,01 al 1 % en peso de la composición total.

40 Los antioxidantes adecuados pueden ser N,N'-bis(3(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionil)hidrazina y 4,4'-tiobis(2-t-butil-5-metilfenol). Los antioxidantes preferentes son tetrakis(3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato de pentaeritrito y fosfato de tris(2,4-di-t-butilfenilo).

45 Los secuestrantes de ácidos adecuados son los conocidos por un experto en la materia. Un secuestrante de ácido preferente es el estearato de calcio.

50 Preferentemente, la composición de cubierta de cable de la presente invención tiene una contracción del cable del 0,70 % o inferior, preferentemente, del 0,60 % o inferior. La contracción es habitualmente del 0,40-0,70 % o, preferentemente, del 0,40-0,60 %.

El índice de desgaste del cable es de 17,0 o inferior, habitualmente de 14,5 a 17,0.

55 La composición tiene, preferentemente, una presión de extrusión del cable de 144 bar o inferior, habitualmente de 144-100 bar.

La composición tiene, preferentemente, una Eta 300 de 500 Pa·s o inferior, habitualmente de 500-250 Pa·s, preferentemente, de 480-300 Pa·s.

60 Preferentemente, la composición de cubierta del cable tiene una ESCR, como mínimo, de 2.000 horas. La ESCR de la composición puede tener un límite superior de 20.000 horas.

65 Preferentemente, la composición de cubierta de cable de la presente invención comprende un copolímero de olefina multimodal, que tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 1,5-10,0 g/10 min, en la que el MFR<sub>2</sub> del homopolímero o copolímero de bajo peso molecular es de 25,0-200,0 g/10 min y tiene un índice de desgaste del cable de 14,5-17,0. Preferentemente, la composición de cubierta de cable tiene, además, una contracción del cable del 0,40-0,70 %, preferentemente, del 0,40-0,60 %. Aún más preferentemente, también tiene una Eta 300 de

250-500 Pa·s y/o una presión de extrusión del cable de 100-144 bar.

5 Aún más preferentemente, la composición de cubierta de cable de la presente invención comprende un copolímero de olefina multimodal, que tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 2,5-8,0 g/10 min, en el que el MFR<sub>2</sub> del homopolímero o copolímero de bajo peso molecular es de 40,0-100,0 g/10 min, y tiene un índice de desgaste del cable de 14,5-17,0 y una contracción del cable del 0,40-0,70 %, preferentemente, del 0,40-0,60 %. Preferentemente, la composición también tiene una Eta 300 de 250-500 Pa·s y/o una presión de extrusión del cable de 100-144 bar.

10 La utilización de mezclas de polímeros olefínicos multimodales del tipo descrito anteriormente da como resultado composiciones para cubiertas de cables de la presente invención que tienen propiedades superiores a las composiciones convencionales para cubiertas de cables, especialmente con respecto a la contracción, la ESCR, la procesabilidad y la resistencia a la abrasión. En particular, la contracción reducida de la composición de cubierta de cable de la presente invención, en combinación con la ESCR excelente, las propiedades de procesabilidad y la  
15 resistencia a la abrasión, es una gran ventaja.

La composición de cubierta de cable, según la presente invención, se puede utilizar para fabricar vainas exteriores para cables, que incluyen cables de alimentación y cables de comunicación. Entre los cables de alimentación, cuyas vainas exteriores se pueden fabricar de manera ventajosa a partir de la composición de cubierta de cable, según la  
20 presente invención, se pueden mencionar los cables de alta tensión, los cables de media tensión y los cables de baja tensión.

Entre los cables de comunicación, cuyas vainas exteriores se pueden fabricar de manera ventajosa a partir de la composición de cubierta de cable, según la presente invención, se pueden mencionar los cables de par trenzado, los  
25 cables coaxiales y los cables ópticos, preferentemente, los cables de fibra óptica.

### Procedimientos de ensayo

#### MFR

30 El MFR de un polímero se determina según la norma ISO 1133-1 a 190 °C. La carga bajo la cual se realiza la medición se indica como un subíndice. De este modo, el MFR bajo la carga de 2,16 kg se denota como MFR<sub>2</sub>. El índice de fluidez MFR<sub>21</sub> se determina correspondientemente a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg y MFR<sub>5</sub> bajo una carga de 5 kg. El índice de fluidez, que se indica en g/10 min, es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la  
35 procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero.

Cabe señalar aquí que en la producción de dos o más componentes poliméricos en reactores conectados en serie, sólo en el caso del componente producido en la primera etapa del reactor y en el caso del producto final, el índice de fluidez, la densidad y las demás propiedades se pueden medir directamente en el material retirado. Las propiedades  
40 correspondientes de los componentes poliméricos producidos en las etapas del reactor que siguen a la primera etapa solo pueden determinarse indirectamente basándose en los valores correspondientes de los materiales introducidos y descargados desde las respectivas etapas del reactor.

45 El MFR<sub>2</sub> del componente de bajo peso molecular es el que se mide en el componente producido en la primera etapa del reactor de bucle, incluso cuando está presente una etapa de prepolimerización. En particular, con referencia a los ejemplos, MFR<sub>2</sub> A21 es el MFR<sub>2</sub> de la mezcla polimérica A1+A21; MFR<sub>2</sub> A2 es el MFR<sub>2</sub> de la mezcla polimérica de A1+A21+A2.

50 El MFR<sub>2</sub> de la composición se mide en los gránulos obtenidos, tal como se describe en el párrafo "Composición" a continuación.

#### Densidad

55 La densidad del polímero se mide según el procedimiento A de la norma ISO 1183-1:2004 en una probeta moldeada por compresión preparada según la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se expresa en kg/m<sup>3</sup>.

#### ESCR

60 Por el término ESCR (resistencia al agrietamiento por estrés ambiental) se entiende la resistencia del polímero a la formación de grietas bajo la acción de estrés mecánico y un reactivo en forma de surfactante. La ESCR se determina según el procedimiento B de la norma IEC 60811-406. El reactivo utilizado es Igepal CO 630 al 10 % en peso en agua. Los materiales se prepararon según las instrucciones de HOPE, tal como se describe a continuación: Los materiales se prensaron a 165 °C hasta un grosor de 1,75 - 2,00 mm. La muesca tenía una profundidad de 0,30  
65 - 0,40 mm.

**Eta 300**

5 La caracterización de la masa fundida de los polímeros mediante mediciones de cizalladura dinámica cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizan en un reómetro rotacional controlado por la tensión Anton Paar MCR501, equipado con geometría de placas paralelas de 25 mm. Las mediciones se realizan sobre placas moldeadas por compresión utilizando atmósfera de nitrógeno y estableciendo una deformación dentro del régimen viscoelástico lineal. Los ensayos de cizallamiento oscilatorio se realizan a una temperatura de 190 °C aplicando un intervalo de frecuencias entre 0,01 y 628 rad/s y fijando un espaciado de 1,3 mm.

10 En un experimento de cizallamiento dinámico, la probeta se somete a una deformación homogénea a una deformación por cizallamiento o tensión de cizallamiento variable sinusoidal (modo controlado de deformación y de tensión, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la probeta se somete a una deformación sinusoidal que se puede expresar mediante

15 
$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de tensión sinusoidal resultante se puede indicar mediante

20 
$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

en la que

25  $\sigma_0$  y  $\gamma_0$  son las amplitudes de tensión y deformación, respectivamente,

$\omega$  es la frecuencia angular,

$\delta$  es el cambio de fase (ángulo de pérdida entre la tensión aplicada y la respuesta de deformación ),

30 t es el tiempo.

Los resultados de los ensayos dinámicos se expresan normalmente por medio de diversas funciones reológicas diferentes, a saber, el módulo de almacenamiento al cizallamiento  $G'$ , el módulo de pérdida al cizallamiento,  $G''$ , el módulo de cizallamiento complejo,  $G^*$ , la viscosidad compleja al cizallamiento,  $\eta^*$ , la viscosidad dinámica al cizallamiento,  $\eta'$ , el componente fuera de fase de la viscosidad compleja al cizallamiento  $\eta''$  y la tangente de pérdidas,  $\tan \delta$ , que se puede expresar de la siguiente manera:

35 
$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (8)$$

40 Los valores de módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), módulo complejo ( $G^*$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) se obtienen en función de la frecuencia ( $\omega$ ). Por lo tanto, por ejemplo Eta0,05 se utiliza como abreviatura de viscosidad compleja a la frecuencia de 0,05 rad/s o Eta300 se utiliza como abreviatura de viscosidad compleja a la frecuencia de 300 rad/s.

45

**Contenido de carga**

La cantidad de negro de humo se mide mediante la combustión del material en un horno tubular en atmósfera de nitrógeno. La muestra se pesa antes y después de la combustión. La temperatura de combustión es de 550 °C. El resultado se basa en una medición. El procedimiento es según la norma ASTM D1603.

**Contenido de comonomero**

Se utiliza la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

Los espectros cuantitativos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se registran en estado fundido utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funciona a 500,13 y 125,76 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Todos los espectros se registran utilizando un cabezal de sonda giratorio en ángulo mágico (MAS, *magic-angle spinning*) de 7 mm optimizado para  $^{13}\text{C}$  a 150 °C, utilizando gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos. Se empaquetan aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de zirconio de 7 mm de diámetro exterior y se hacen girar a 4 kHz. Esta configuración se elige principalmente por la elevada sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación precisa (Klimke et al, *Macromol. Chem. Phys* 2006; 207: 382; Parkinson et al., *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 2128; Castignolles et al, *M., Polymer* 50 (2009) 2373).

Se utiliza la excitación estándar de un solo pulso utilizando el NOE transitorio con breves retrasos de reciclado de 3 segundos (Pollard et al, *Macromolecules* 2004; 37:813; Klimke et al, *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207: 382) y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT (Filip et al, *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239; Griffin et al, *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198). Se adquieren un total de 1024 (1k) transitorios por espectro. Esta configuración se elige debido a su elevada sensibilidad hacia contenidos bajos de comonomero.

Los espectros cuantitativos de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se procesan, se integran y se determinan las propiedades cuantitativas mediante programas de automatización de análisis espectral personalizados. Todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la señal del metileno mayoritaria ( $\delta+$ ) a 30,00 ppm (J. Randall, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201).

Se observan señales características correspondientes a la incorporación de 1-buteno (J. Randall, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys* 1989, C29, 201) y todos los contenidos se calcularon con respecto a todos los demás monómeros presentes en el polímero.

Se observan señales características resultantes de la incorporación aislada de 1-buteno, es decir, secuencias de comonomero EEBEE. La incorporación aislada de 1-buteno se cuantifica utilizando la integral de la señal a 39,84 ppm asignada a los sitios \*B2, que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$B = I^*_{B2}$$

Cuando se observan señales características resultantes de la incorporación consecutiva de 1-buteno, es decir, secuencias de comonomero EBBE, dicha incorporación consecutiva de 1-buteno se cuantifica utilizando la integral de la señal a 39,4 ppm asignada a los sitios  $\alpha\alpha B2B2$ , que representan el número de sitios de notificación por comonomero:

$$BB = 2 * I_{\alpha\alpha B2B2}$$

Cuando se observan también señales características resultantes de la incorporación no consecutiva de 1-buteno, es decir, secuencias del comonomero EBEBE, dicha incorporación no consecutiva de 1-buteno se cuantifica utilizando la integral de la señal a 24,7 ppm asignada a los sitios  $\beta\beta B2B2$ , que representan el número de sitios de notificación por comonomero:

$$BEB = 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

Debido a la superposición de los sitios \*B2 y \* $\beta B2B2$  de 1-buteno incorporado aislado (EEBEE) e incorporado de forma no consecutiva (EBEBE), respectivamente, la cantidad total de incorporación aislada de 1-buteno se corrige basándose en la cantidad de 1-buteno no consecutivo presente:

$$B = I^*_{B2} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

Sin otras señales indicativas de otras secuencias de comonomero, es decir, iniciación de la cadena de buteno, el contenido total de comonomero de 1-buteno observado se calcula basándose únicamente en la cantidad de secuencias de comonomeros de 1-buteno aislado (EEBEE), consecutivo (EBBE) y no consecutivo (EBEBE):

## ES 2 921 014 T3

$$B_{\text{total}} = B + BB + BEB$$

5 Se observan señales características resultantes de grupos terminales saturados. El contenido de dichos grupos terminales saturados se cuantifica utilizando el promedio de la integral de las señales a 22,84 y 32,23 ppm asignadas a los sitios 2s y 3s, respectivamente:

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

10 El contenido relativo de etileno se cuantifica utilizando la integral de las señales de metileno mayoritarias ( $\delta+$ ) a 30,00 ppm:

$$E = (1/2) * I_{\delta+}$$

15 El contenido total de comonomero de etileno se calcula basándose en las señales de metileno mayoritarias y teniendo en cuenta las unidades de etileno presentes en otras secuencias de comonomero o grupos terminales observados:

$$E_{\text{total}} = E + (5/2) * B + (7/2) * BB + (9/2) * BEB + (3/2) * S$$

20 La fracción molar total de 1-buteno en el polímero se calcula entonces como:

$$fB = B_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}})$$

25 La incorporación total de comonomero de 1-buteno en porcentaje molar se calcula a partir de la fracción molar de la manera habitual:

$$B [\% \text{ molar}] = 100 * fB$$

30 La incorporación total de comonomero de 1-buteno en porcentaje en peso se calcula a partir de la fracción molar de la manera estándar:

$$B [\% \text{ en peso}] = 100 * (fB * 56,11) / ((fB * 56,11) + ((1 - fB) * 28,05))$$

### Mw, Mn

35 Los pesos moleculares promedio (Mw y Mn), la distribución de pesos moleculares (MWD) y su amplitud, descrita por el índice de polidispersidad, PDI = Mw/Mn (en el que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*) según las normas ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-12  
40 utilizando las siguientes fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i / M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i * M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

45 Para un intervalo de volumen de elución constante  $\Delta V_i$ , en el que  $A_i$  y  $M_i$  son el área de corte del pico cromatográfico y el peso molecular (MW, *molecular weight*) de la poliolefina, asociados respectivamente con el volumen de elución,  $V_i$ , en el que N es igual al número de puntos de datos obtenidos del cromatograma entre los límites de integración.

50 Se utiliza un instrumento GPC de alta temperatura, equipado con un detector infrarrojo (IR) (IR4 o IR5 de PolymerChar (Valencia, España) o un refractómetro diferencial (RI) de Agilent Technologies, equipado con 3 columnas Agilent-Plgel Olexis y 1 columna Agilent-Plgel Olexis Guard. Como disolvente y fase móvil se utiliza 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con 250 mg/l de 2,6-diterc-butil-4-metilfenol. El sistema cromatográfico funciona a 160 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectan 200  $\mu$ l de solución de muestra por análisis. La recopilación de datos se realiza utilizando el software Agilent Cirrus versión 3.3 o el software de control PolymerChar GPC-IR.  
55

El conjunto de columnas se calibra mediante calibración universal (según la norma ISO 16014-2:2003) con 19

patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Los patrones de PS se disuelven a temperatura ambiente durante varias horas. La conversión del peso molecular máximo de poliestireno a pesos moleculares de poliolefina se consigue utilizando la ecuación de Mark Houwink y las siguientes constantes de Mark Houwink:

5

$$K_{PS} = 19 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g} \quad \alpha_{PS} = 0,655$$

$$K_{PE} = 39 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g} \quad \alpha_{PE} = 0,725$$

10

$$K_{PP} = 19 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g} \quad \alpha_{PP} = 0,725$$

Se utiliza un ajuste polinomial de tercer orden para ajustar los datos de la calibración.

15

Todas las muestras se preparan en el intervalo de concentración de 0,5 - 1 mg/ml y se disuelven a 160 °C durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE con agitación suave continua.

Tal como es conocido en la técnica, el peso molecular promedio en peso de una mezcla se puede calcular si se conocen los pesos moleculares de sus componentes según:

20

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

en la que  $Mw_b$  es el peso molecular promedio en peso de la mezcla,  $w_i$  es la fracción en peso del componente "i" en la mezcla y  $Mw_i$  es el peso molecular promedio en peso del componente "i".

25

El peso molecular promedio en número se puede calcular utilizando la regla de mezcla:

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

30

en la que  $Mn_b$  es el peso molecular promedio en número de la mezcla,  $w_i$  es la fracción en peso del componente "i" en la mezcla y  $Mn_i$  es el peso molecular promedio en número del componente "i".

#### Módulo de flexión

35

El ensayo de flexión se lleva a cabo según el procedimiento de la norma ISO 178 mediante la utilización de probetas de ensayo moldeadas por compresión fabricadas según la norma EN ISO 1872-2. El módulo de flexión se determina a una velocidad de cruceta de 2 mm/min.

#### Resistencia a la tracción y deformación por tracción

40

El ensayo de tracción se mide según la norma ISO 527. La velocidad de cruceta para ensayar la resistencia a la tracción y los alargamientos es de 50 mm/min. Se utilizan probetas de ensayo fabricadas tal como se describe en la norma EN ISO 1872-2, tipo de probeta: 5A con respecto a la norma ISO 527-2.

#### Dureza Shore D

45

La dureza shore D (1 s) se determina según la norma ISO 868 en una probeta moldeada con un grosor de 4 mm. La dureza Shore se determina después de 1 segundo después de que el pie de presión esté en contacto firme con la probeta de ensayo. La probeta se moldea según la norma EN ISO 1872-2.

50

#### Extrusión del cable

55

La extrusión del cable se realiza sobre una línea de cable Nokia-Maillefer. La extrusora tiene cinco zonas de temperatura con temperaturas de 170/175/180/190/190 °C y el cabezal de la extrusora tiene tres zonas con temperaturas de 210/210/210 °C. El husillo de la extrusora es un husillo de barrera de diseño Elise. La boquilla es de tipo semitubo con un diámetro de 5,9 mm y el diámetro exterior del cable es de 5 mm. El compuesto se extruye sobre un conductor de aluminio sólido de 3 mm de diámetro para investigar las propiedades de extrusión. La velocidad de la línea es de 75 m/min. Para cada material se registra la presión en el filtro y el consumo de corriente de la extrusora.

### Contracción de cable

La contracción de la composición se determina con las muestras de cable obtenidas a partir de la extrusión del cable. Los cables se acondicionan en la sala constante, como mínimo, 24 horas antes del corte de las muestras. Las condiciones en la sala constante son  $23 \pm 2$  °C y  $50 \pm 5$  % de humedad. Las muestras se cortan a 400 mm a una distancia mínima de 2 m de los extremos del cable. Se acondicionan posteriormente en la sala constante durante 24 horas, después de lo cual se colocan en un horno sobre un lecho de talco a 100 °C durante 24 horas. Después de retirar la muestra del horno, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y, a continuación, se mide. La contracción se calcula según la siguiente fórmula:

$$\frac{[(L_{\text{Antes}} - L_{\text{Después}})/L_{\text{Antes}}] \times 100 \%}{\text{, en la que L es la longitud.}}$$

### Índice de desgaste

El índice de desgaste se mide según la norma ASTM D 4060. El grosor de la placa es de 2 mm, la rueda abrasiva es CS-17 y la carga es de 1.000 g. El resultado se muestra después de 5.000 ciclos.

### Ejemplos

El ejemplo comparativo 1 (EC1) es el producto comercial Borstar®HE6067. Se prepara utilizando el catalizador (I) (Lynx 200), que es un catalizador Ziegler-Natta disponible en el mercado fabricado y suministrado por BASF.

El ejemplo comparativo 2 (EC2) se prepara según las mismas etapas del proceso descritas en relación con los ejemplos comparativos 3 a 6 (EC3-EC6) y los ejemplos de la presente invención (E11 y E12) con la única excepción de que se utiliza el catalizador (I) en lugar del catalizador (II).

### Catalizador (II)

El catalizador, denominado catalizador (II), se describe en la Patente WO2016/097193 y se prepara según las siguientes etapas:

#### Preparación del material de soporte pretratado

Un reactor de acero inoxidable de 160 dm<sup>3</sup> con camisa y equipado con un elemento mezclador helicoidal se presuriza con N<sub>2</sub> hasta 2,0 barg y se despresuriza hasta 0,2 barg hasta que el nivel de O<sub>2</sub> es inferior a 3 ppm. A continuación, el recipiente se carga con heptano (20,5 kg) y 2,2-di(tetrahidrofuril)propano (0,512 kg; 2,81 mol; DTHFP). La mezcla obtenida se agita durante 20 minutos a 40 rpm. Se añade al reactor el portador MgCl<sub>2</sub>\*3EtOH (6,5 kg; DTHFP/Mg = 0,1 mol/mol; 27,5 mol de Mg; 10,18 % en peso de Mg, d<sub>10</sub> = 9,5 μm d<sub>50</sub> = 17,3 μm y d<sub>90</sub> = 28,5 μm, en forma granular) con agitación. Esta suspensión se enfría hasta, aproximadamente, -20 °C y se añade en alícuotas la solución al 33 % en peso de trietilaluminio (29,4 kg, 84,3 mol de Al; Al/EtOH = 1,0 mol/mol) en heptano durante 2,5 horas mientras se mantiene la temperatura por debajo de 10 °C. Después de la adición de TEA, la mezcla de reacción se calienta gradualmente hasta 80 °C durante un período de 2,4 horas y se mantiene a esta temperatura durante 20 minutos adicionales a 40 rpm. Se deja reposar la suspensión durante 10 minutos y se eliminan las aguas madres a través de un filtro de red de 10 μm en el fondo del reactor durante 15 minutos. El recipiente se carga con tolueno caliente (43 kg) y, a continuación, se agita a 40 rpm durante 38 minutos a 55-70 °C. Se deja reposar la suspensión durante 10 minutos a 50-55 °C y se elimina el líquido a través de un filtro de red de 10 μm en el fondo del reactor durante 15 minutos.

#### Preparación del catalizador

El recipiente que contiene el material de soporte pretratado se carga con tolueno (43 kg) y, a continuación, se enfría hasta, aproximadamente, 30 °C. Se añade TiCl<sub>4</sub> puro (5,17 kg, 27,5 mol; Ti/Mg = 1,0 mol/mol). La suspensión obtenida se calienta hasta, aproximadamente, 90 °C durante un período de 2 horas y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora adicional con agitación a 40 rpm. Se deja reposar la suspensión durante 10 minutos a, aproximadamente, 90 °C y se eliminan las aguas madres a través de un filtro de red de 10 μm en el fondo del reactor durante 15 minutos. El material sólido obtenido se lava dos veces con tolueno (43 kg cada vez) a ≈90 °C y una vez con heptano (34 kg) a ~40 °C. Estas tres etapas de lavado utilizan la misma secuencia de eventos: añadir el disolvente precalentado (90 o 40 °C), a continuación, agitar a 40 rpm durante 30 minutos, dejar que el sólido repose durante 10 minutos y, a continuación, eliminar el líquido a través de un filtro de red de 10 μm en el fondo del reactor durante 15 minutos.

El catalizador obtenido se mezcla con 20 kg de aceite blanco y se seca 4 horas a 40-50 °C con flujo de nitrógeno (2 kg/h) y vacío (-1 barg). El catalizador se extrae del reactor y el reactor se lava con otros 20 kg de aceite y se saca al mismo tambor. El rendimiento de catalizador seco es de 3,60 kg (82,2 % basado en Mg).

**Polimerización**

5 En una planta de polimerización que consiste en un reactor de prepolimerización, dos reactores de bucle conectados en serie a un reactor de fase gaseosa, mediante la utilización de uno de los catalizadores especificados anteriormente, se obtienen de la siguiente manera copolímeros de etileno bimodales para los ejemplos comparativos EC2-EC4 y el ejemplo de la presente invención EI1:

Prepolimerización (A1)

10 El objetivo principal del reactor de prepolimerización es asegurar una buena morfología del producto final. En el reactor de prepolimerización, el catalizador se recubre de un polímero que evita que la partícula de catalizador se rompa en pedazos más pequeños cuando entra en el reactor de bucle. Esto minimiza las partículas finas en el producto final y asegura una buena morfología. También se puede utilizar para moderar la actividad del catalizador y optimizar las propiedades del producto.

15

Primer reactor de bucle (A21)

20 En este reactor, se produce una parte del homopolímero de etileno mediante polimerización de etileno en presencia de hidrógeno. En la tabla 1 se proporcionan la proporción molar de hidrógeno con respecto al tipo de catalizador de etileno y otras condiciones del proceso. En el primer reactor de bucle no se alimenta copolímero al reactor. La cantidad menor de copolímero que se indica en las tablas permanece desde la prepolimerización.

En la tabla 1 se proporcionan también los valores de  $MFR_2$  de los homopolímeros de etileno resultantes ( $MFR_2$  A21).

25 Segundo reactor de bucle (A2)

30 En este reactor, se produce más homopolímero de etileno mediante polimerización de etileno en presencia de hidrógeno. En la tabla 1 se proporcionan las condiciones del proceso. En el segundo reactor de bucle no se alimenta copolímero a la reacción. La cantidad menor de copolímero que se indica en las tablas permanece desde la prepolimerización.

En la tabla 1 se proporcionan también los valores resultantes de  $MFR_2$  del homopolímero de etileno ( $MFR_2$  A2).

35 Reactor de fase gaseosa (A3)

40 En este reactor, se producen copolímeros de etileno mediante la polimerización de etileno y 1-buteno que se añade activamente al reactor. En la tabla 1 se proporcionan las condiciones del proceso, así como la relación en peso entre el homopolímero y el copolímero. El copolímero resultante de etileno y 1-buteno está presente en forma de una mezcla íntima con el homopolímero de etileno de los reactores de bucle. En la tabla 1 se proporcionan los valores resultantes de la densidad del copolímero de etileno,  $MFR_2$ ,  $MFR_5$  (densidad del mezclador A3,  $MFR_2$  y  $MFR_5$ ).

**Combinación**

45 A continuación, la mezcla polimérica se combina con negro de humo, dos antioxidantes y un secuestrante de ácidos.

El negro de humo se proporciona en forma de lote maestro ("master-batch"), CB MB, que es una composición que consiste en el 60,39 % de HDPE, el 0,11 % de tetrakis(3-(3',5'-di-t-butil-4 -hidroxifenil)propionato de pentaeritritilo (antioxidante) y el 39,5 % de negro de humo.

50 El antioxidante 1 es tetrakis(3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritilo. El antioxidante 2 es fosfato de tris(2,4-di-t-butilfenilo).

El secuestrante de ácido es el estearato de calcio.

55 La cantidad de cada componente, que se proporciona en la tabla 1, se expresa en % en peso de la composición total.

60 Las partículas de polímero se mezclan con aditivos y se extruyen en gránulos, tal como se conoce en la técnica. Preferentemente, se utiliza una extrusora de doble husillo contrarrotante para la etapa de extrusión. Estas extrusoras son fabricadas, por ejemplo, por Kobe y Japan Steel Works. Un ejemplo adecuado de dichas extrusoras se describe en la Patente EP-A-1600276. Normalmente, durante la extrusión la entrada de energía específica (SEI, *specific energy input*) está dentro del intervalo de 100 a 200 kWh/ton.

**Resultados**

65 La tabla 2 muestra muchas propiedades presentadas por las composiciones comparativas y de la presente invención

5 o por los cables correspondientes. Al comparar las tablas, resulta evidente que la composición de cubierta de cable de la presente invención muestra propiedades mejoradas en lo que respecta a la contracción y la resistencia a la abrasión en combinación con otras propiedades mecánicas excelentes. Además, se mejora la procesabilidad de las composiciones de cubierta de cable de la presente invención, lo cual se puede deducir de los valores de MFR<sub>2</sub>, MFR<sub>5</sub>, Eta300, presión de extrusión del cable y valores de corriente.

10 En particular, las composiciones de la presente invención tienen una mejor procesabilidad y una contracción más reducida que el producto comercial Borstar®HE6067 (EC1). Las propiedades mecánicas se mantienen a niveles comparables.

Dado que la contracción y la presión de extrusión del cable para EI2 se midieron en una ocasión diferente, las muestras EC3 y EI1 se volvieron a procesar también en esa ocasión. Los valores para estos valores de repetición para EC3 y EI1 se indican entre paréntesis en la tabla 2.

15 Si bien se aumenta el MFR<sub>2</sub> de las composiciones con respecto a EC1 y EC2, y al mismo tiempo se compensa la pérdida de ESCR mediante la utilización del catalizador II, se han proporcionado composiciones (EC4-EC6) con una contracción mejorada que presentan una elevada ESCR, la resistencia a la abrasión se puede mejorar aún más cuando el MFR<sub>2</sub> de la composición satisface la siguiente correlación:

20 
$$\text{Índice de desgaste} \leq 15,500 + 0,900 * \text{MFR}_2 \text{ de la composición}$$

Por tanto, se demuestra una combinación ventajosa de propiedades para las composiciones de la presente invención.

Tabla 1

	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6	EI1	EI2
Catalizador	(I)	(I)	(II)	(II)	(II)	(II)	(II)	(II)
División A1 %		2,0	2,7	2,7	2,8	3,0	3,0	3,1
Alimentación de C4 A1 g/h		50,7	49,9	14,0	1,9	50,0	50,0	50,0
Alimentación de H2 A1 g/h		1	10	10	10	10	10	10
Alimentación catalizador g/h		2,2	12,5	13,1	12,0	12,0	10,4	11,9
Alimentación de cocatalizador g/h		5	24,0	25,0	31,0	24,5	23,0	24,5
H2/C2 A21 mol/kmol		857,9	724,0	795,6	562,3	674,2	201,8	606,3
C4/C2 A21 mol/kmol			6,2	1,2	0	5,5	6,4	5,9
División A21 %		9,4	13,1	13,3	19,3	22,8	22,8	23,0
MFR <sub>2</sub> A21 g/10min		308,0	133,0	147,0	144,0	180,0	25,0	96,0
H2/C2 A2 mol/kmol		693,5	614,1	676,6	536,4	545,0	292,7	475,2
C4/C2 A2 mol/kmol			4,3	0	0	1,9	0,7	0,6
División A2 %		33,5	26,6	27,1	28,9	33,1	33,4	33,0
MFR <sub>2</sub> A2 g/10min		314,0	344,0	332,0	224,0	340,0	49,0	104,0
H2/C2 A3 mol/kmol		161,8	209,7	297,1	144,8	151,0	142,7	77,0
C4/C2 A3 mol/kmol		213,0	219,5	301,2	338,8	422,0	419,3	425,5
División A3 %	56,5	56,1	57,5	56,9	49,0	41,0	40,8	41,0
Densidad mezclador A3 kg/m <sup>3</sup>	942	943,7	943,1	944,1	942,0	943,6	939,1	943,4
MFR <sub>2</sub> mezclador A3 g/10min	1,6	1,57	1,87	6,89	2,88	6,56	3,62	1,72
MFR <sub>5</sub> mezclador A3 g/10min		5,94	6,08	22,40	9,96	23,00	12,30	6,82
Antioxidante 1 % en peso	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Antioxidante 2 % en peso	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Secuestrante de ácido % en peso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CBMB % en peso	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Densidad de la composición kg/m <sup>3</sup>	954	952,7	959,7	957,5	955,8	958,9	953,9	958,6
MFR <sub>2</sub> de la composición g/10 min	1,6	1,56	1,73	7,14	2,80	6,29	3,55	1,7

Tabla 2

		EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EC 5	EC 6	EI 1	EI 2
Eta 300	Pa:s	522	543	621	359	477	311	471	474
Mn	g/mol	7665	8195	9060	8290	8275	7305	10150	6955
Mw	g/mol	112500	120000	97900	70800	90850	75000	83600	103500
MWD		14,72	14,64	10,80	8,54	10,98	10,26	8,22	14,89
RMN C4	% molar	1,66	1,72	1,60	2,09	2,10	2,32	2,68	2,19
Deformación por tracción en la rotura	%	918	778	944	999	890	747	967	653
Tensión	MPa	28,4	24,4	32,5	24,67	27,91	19,33	24,78	27,57
Contracción	%	1,05	0,88	1,01 (0,62)	0,45	0,53	0,45	0,44 (0,42)	0,4
Shore D (1s)		62,2	59,8	59,8	59,3	54,3	58,5	56,1	61
ESCR	h	5000+	n.d.	5000+	5000+	5000+	5000+	5000+	5000+
CB {medido}	% en peso	2,44	2,36	2,33	2,96	2,30	2,95	2,78	3
Módulo de flexión	MPa	900	996	979,28	943,43	934,85	1008,06	806,65	952
Presión en el filtro en la extrusión de cable	bar	161	172	173 (150)	113	140	101	144 (123)	116
Consumo de corriente en la extrusión de cable	Amp	54	52	58 (55)	44	47	40	50 (50)	48
Índice de desgaste		17,6	17,8	17,2	24,3	23,8	22,4	16,6	15,7

## REIVINDICACIONES

1. Composición de cubierta de cable que comprende un copolímero de olefina multimodal, en la que dicho copolímero de olefina multimodal tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm<sup>3</sup>, medida según el procedimiento A de la norma ISO 1183-1:2004, en una probeta moldeada por compresión preparada según la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y un MFR<sub>2</sub> de 1,5-10,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133-1 a 190 °C con una carga de 2,16 kg, y comprende una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular, en la que la composición tiene una ESCR, como mínimo, de 2.000 horas, medida según el procedimiento B de la norma IEC 60811-406, y en la que los valores numéricos del índice de desgaste del cable, medido según la norma ASTM D 4060, y el MFR<sub>2</sub> de la composición (g/10 min) siguen la correlación:

$$\text{Índice de desgaste} < 15,500 + 0,900 * \text{MFR}_2 \text{ de la composición}$$

2. Composición, según la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene un MFR<sub>2</sub> de 2,5 a 8,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133-1 a 190 °C con una carga de 2,16 kg.

3. Composición, según la reivindicación 1 o 2, en la que el MFR<sub>2</sub> del homopolímero o copolímero de bajo peso molecular es de 25,0-200,0 g/10 min, preferentemente, 40,0-100,0 g/10 min, medido según la norma ISO 1133-1 a 190 °C con una carga de 2,16 kg.

4. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una contracción del cable del 0,70 % o inferior, medido según se describe en el presente documento.

5. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de olefina multimodal tiene un Mw de 55.000-95.000 g/mol, medido según los procedimientos de la descripción.

6. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una presión de extrusión de cable de 144 bar o inferior.

7. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una Eta 300 de 500 Pa·s o inferior, medida según se describe en el presente documento.

8. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de olefina multimodal es una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de etileno de alto peso molecular y un comonomero seleccionado de la lista que consiste en 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.

9. Composición, según la reivindicación 5, en la que la mezcla de copolímeros de olefinas multimodales es una mezcla polimérica bimodal de un homopolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular de etileno y 1-buteno.

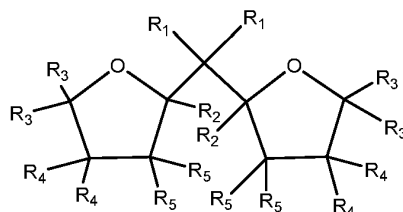
10. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, una carga conductora en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente, del 0,05 al 3 % en peso de la composición total.

11. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que consiste esencialmente en el copolímero de olefina multimodal.

12. Cable que comprende la composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, teniendo dicho cable una contracción del 0,70 % o inferior y/o un índice de desgaste de 17,0 o inferior, medido según la norma ASTM D 4060.

13. Cable, según la reivindicación 12, que es un cable de fibra óptica.

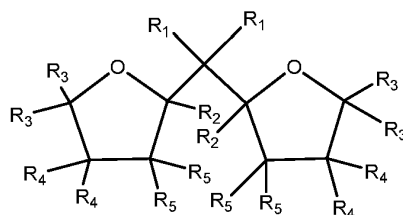
14. Proceso para preparar la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la polimerización del copolímero de olefina multimodal comprende dos etapas principales de polimerización en presencia de un catalizador soportado de MgCl<sub>2</sub> preparado según un procedimiento que comprende las etapas de: a) proporcionar partículas portadoras sólidas del aducto MgCl<sub>2</sub>\*mROH; b) pretratar las partículas de portador sólidas de la etapa a) con un compuesto de metal del Grupo 13; c) tratar las partículas soportadas sólidas pretratadas de la etapa b) con un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6; d) recuperar el componente catalizador sólido; en el que las partículas portadoras sólidas se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas portadoras sólidas en la etapa c)



Fórmula (I)

5 y en el que en la fórmula (I),  $R_1$  a  $R_5$  son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquileo  $C_3$ - $C_8$ , o dos o más de  $R_1$  a  $R_5$  pueden formar un anillo, los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados, y R en el aducto  $MgCl_2 \cdot mROH$  es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es 0 a 6.

10 15. Utilización en la preparación de la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, de un catalizador soportado de  $MgCl_2$  preparado según un procedimiento que comprende los etapas de: a) proporcionar partículas de portadoras sólidas del aducto  $MgCl_2 \cdot mROH$ ; b) pretratar las partículas de portadoras sólidas de la etapa a) con un compuesto de metal del Grupo 13; c) tratar las partículas soportadas sólidas pretratadas de la etapa b) con un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6; d) recuperar el componente catalizador sólido; en la que las partículas de portadoras sólidas se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas de portadoras sólidas en la etapa c)



Fórmula (I)

20 y en la que en la fórmula (I),  $R_1$  a  $R_5$  son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquileo  $C_3$ - $C_8$ , o dos o más de  $R_1$  a  $R_5$  pueden formar un anillo, los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados, y R en el aducto  $MgCl_2 \cdot mROH$  es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es 0 a 6.

## REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

*Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

### Documentos de patentes citados en la descripción

- US 6329054 B1
- US 2006241256 A1
- EP 2889323 A1
- WO 2016097193 A
- EP 1600276 A

### Literatura no patente citada en la descripción

- **KLIMKE et al.** *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, vol. 207, 382
- **PARKINSON et al.** *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, vol. 208, 2128
- **CASTIGNOLLES et al. M.**, *Polymer*, 2009, vol. 50, 2373
- **POLLARD et al.** *Macromolecules*, 2004, vol. 37, 813
- **FILIP et al.** *J. Mag. Resn.*, 2005, vol. 176, 239
- **GRIFFIN et al.** *Mag. Res. in Chem.*, 2007, vol. 45, S1-S198
- **J. RANDALL.** *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1989, vol. C29, 201