



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 154 049**

51 Int. Cl.:
C08L 23/04 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 86 Número de solicitud europea: **97931188 .3**
86 Fecha de presentación : **20.06.1997**
87 Número de publicación de la solicitud: **0907682**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.1999**

54 Título: **Forro para cable.**

30 Prioridad: **24.06.1996 US 669603**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.03.2001**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.08.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.08.2007**

73 Titular/es: **UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION**
39 Old Ridgebury Road
Danbury, Connecticut 06817-0001, US

72 Inventor/es: **Kimiec, Chester, L.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 154 049 T5

DESCRIPCIÓN

Forro para cable.

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a una construcción de cable, en particular forro para cables de telecomunicaciones.

Información de los antecedentes

10

El forro de cable de telecomunicaciones fue uno de los primeros usos a gran escala del polietileno de baja densidad, alta presión (HP-LDPE). El uso de HP-LDPE como forro para telecomunicaciones ha ido declinando, sin embargo, a causa de las excelentes propiedades de rendimiento de uso final que se logran típicamente con un material de tecnología más reciente, es decir, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El LLDPE tiene mejor rendimiento a baja y alta temperatura, resistencia, resistencia a la abrasión, y resistencia a la fisuración por esfuerzos ambientales. Ha habido un crecimiento continuado de LLDPE en el mercado, en particular LLDPE hecho en condiciones operativas suaves, típicamente a presiones de 100 a 300 psi y temperaturas de reacción de menos de 100°C. Este proceso a baja presión proporciona una banda amplia de resinas de LLDPE para aplicaciones de hilo y cable, película soplada, película fundida, moldeo por inyección, moldeo rotativo, moldeo por soplado, tubos y tuberías. El LLDPE tiene esencialmente una estructura lineal con derivaciones de cadena corta solamente, de aproximadamente 2 a 6 átomos de carbono de longitud. En el LLDPE, la longitud y frecuencia de derivación, y, en consecuencia, la densidad, se controla con el tipo y cantidad de comonomero utilizado en la polimerización. La mayor parte de las resinas de LLDPE hoy día en el mercado tienen una distribución de peso molecular estrecha; sin embargo, las resinas de LLDPE con distribuciones de peso molecular amplias se utilizan más frecuentemente en aplicaciones de hilo y cable.

25

Los comonomeros de alfa-olefina predominantes en uso comercial son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno. Las resinas de LLDPE destinadas a aplicaciones del tipo de hilo y cable incorporan típicamente 1-hexeno como el comonomero. El uso del comonomero de 1-hexeno produce resinas con considerables ventajas de resistencia a la fisuración por esfuerzos ambientales (ESCR) con relación a las de copolímeros de etileno/1-buteno. EL LLDPE se utiliza en aplicaciones de forro de hilo y cable donde sus propiedades físicas y características de instalación hacen el material idóneo para un amplio espectro de aplicaciones de forro. El forro de LLDPE se aplica generalmente a cables usando extrusores estándar que emplean troqueles de cruceta. El forro resultante se caracteriza por excelentes propiedades de deformación, resistencia a la abrasión, propiedades de resistencia al impacto, y resistencia al corte. Estas propiedades junto con la resistencia se mejoran cuando EL LLDPE es de peso molecular alto. Sin embargo, a medida que aumenta el peso molecular del LLDPE, disminuye generalmente la procesabilidad (extruibilidad) de la resina.

Así, la industria del hilo y cable está buscando forro de cable en base a una resina, que se aproxime a la extruibilidad de HP-LDPE, es decir, tenga mejor extruibilidad que el LLDPE, y tenga mejores propiedades que el forro de HP-LDPE y LLDPE, en particular con respecto a la resistencia a la tracción, elongación, y fragilidad a baja temperatura, reteniendo al mismo tiempo las propiedades ventajosas de ambos.

Descripción de la invención

Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar un cable, en particular para telecomunicaciones, que tiene un forro, que se distingue por alta resistencia a la tracción, alta elongación, y mejor fragilidad a baja temperatura en comparación con el LLDPE a la vez que se mantiene las otras propiedades ventajosas del LLDPE, y que se basa en una resina más fácilmente extruible comparable al LLDPE. Otros objetos y ventajas serán evidentes a continuación.

Según la presente invención se ha descubierto tal construcción de cable. El cable incluye uno o varios medios de comunicaciones, o un núcleo de dos o más medios de comunicaciones, estando rodeado cada medio de comunicaciones, o núcleo por al menos dos capas, una capa aislante interior y una capa de forro exterior que tiene un espesor del orden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 mm (de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 milésimas de pulgada), incluyendo dicha capa de forro una mezcla *in situ* de dos copolímeros de etileno y una o varias alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, teniendo dicha mezcla una relación Mw/Mn del orden de aproximadamente 8 a aproximadamente 22; un índice de fusión determinado según ASTM D-1238, condición E, a 190°C y 2,16 kg del orden de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,5 gramos por 10 minutos; una relación de flujo fundido del orden de aproximadamente 55 a aproximadamente 135; un peso molecular del orden de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 250.000; y una densidad de al menos 0,915 gramo por centímetro cúbico.

60

Descripción de la(s) realización(es) preferida(s)

Como se ha observado anteriormente, el cable incluye uno o varios medios de comunicaciones, o un núcleo de dos o más medios de comunicaciones, estando rodeado cada medio de comunicaciones, o núcleo por al menos una capa aislante y capa de forro con una composición definida. Típicamente, los medios de comunicaciones son fibras de vidrio utilizadas en aplicaciones de fibra óptica. En algunas aplicaciones, estas fibras o hilos están trenzados para formar un núcleo. En cualquier caso, la construcción de cable es convencional. Dependiendo de la aplicación, puede haber una capa de forro polimérica, de interés primario en esta memoria descriptiva; una capa metálica protectora; una

65

envuelta de varios materiales; una capa polimérica aislante; y/o una capa polimérica semiconductor conteniendo un negro de carbón conductor, por ejemplo.

La mezcla *in situ* se produce en dos reactores escalonados conectados en serie donde una mezcla de resina y precursor de catalizador es transferida del primer reactor al segundo reactor en el que otro copolímero se prepara y mezcla *in situ* con el copolímero del primer reactor. Uno de los copolímeros es de peso molecular relativamente alto y el otro copolímero es de peso molecular relativamente bajo. El primer reactor puede ser el reactor de peso molecular alto o el reactor de peso molecular bajo, siendo el segundo reactor el contrario. El reactor se denomina según el peso molecular relativo del polímero producido en el reactor.

Los copolímeros producidos en cada uno de los reactores son copolímeros de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina, preferiblemente uno o dos comonomeros de alfa-olefina. Los comonomeros de alfa-olefina pueden tener de 3 a 12 átomos de carbono, y tienen preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, y pueden ser, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno.

Combinaciones de comonomeros preferidas:

<u>Reactor de peso molecular alto</u>	<u>Reactor de peso molecular bajo</u>
1-hexeno	1-hexeno
1-hexeno	1-buteno
1-buteno	1-buteno
1-buteno	1-hexeno

Se ha hallado que las combinaciones de 1-hexeno/1-buteno y 1-buteno/1-hexeno dan los mejores propiedades generales del forro.

Se entenderá que en general la mezcla *in situ* se puede caracterizar como una resina multimodal, generalmente bimodal o trimodal. Sin embargo, en algunos casos, los dos componentes que forman la mezcla tienen un peso molecular medio suficientemente próximo de modo que no hay discontinuidad discernible en la curva de peso molecular.

Las propiedades de estas resinas dependen intensamente de la proporción del componente de peso molecular alto, es decir, el componente de índice de fusión bajo. Para un sistema de reactores escalonados, la proporción del componente de peso molecular alto se controla mediante la tasa de producción relativa en cada reactor. La tasa de producción relativa en cada reactor la puede controlar a su vez un programa de aplicación de ordenador, que compruebe la tasa de producción en los reactores (medida por el equilibrio térmico) y después manipule la presión parcial de etileno en cada reactor y la tasa de alimentación de catalizador para cumplir la tasa de producción, la tasa de producción dividida, y los requisitos de productividad de catalizador.

La mezcla *in situ* se puede lograr mediante los procesos descritos en las patentes de Estados Unidos número 5.047.468 y 5.126.398. Un sistema catalizador típico utilizado en la mezcla *in situ* es un sistema catalizador a base de magnesio/titanio, que se puede ejemplificar por el sistema catalizador descrito en la patente de Estados Unidos 4.302.565 aunque el precursor es preferiblemente no soportado. Otro sistema catalizador preferido es aquel donde el precursor se forma por secado por pulverización y se utiliza en forma de lechada. Tal precursor de catalizador, por ejemplo, contiene titanio, magnesio, y haluros de aluminio, y un donante de electrones, y se une a la superficie de sílice. El precursor se introduce después en un medio de hidrocarburo tal como aceite mineral para proporcionar la forma de lechada. Véase la patente de Estados Unidos 5.290.745.

El donante de electrones, si se utiliza en el precursor de catalizador, es una base orgánica Lewis, líquida a temperaturas del orden de aproximadamente 0°C a aproximadamente 200°C, en el que los compuestos de magnesio y titanio son solubles. El donante de electrones puede ser un éster alquilo de un ácido carboxílico alifático o aromático, una cetona alifática, una amina alifática, un alcohol alifático, un éter alquilo o cicloalquilo, o sus mezclas, teniendo cada donante de electrones de 2 a 20 átomos de carbono. Entre estos donantes de electrones, los preferidos son éteres alquilo y cicloalquilo que tienen de 2 a 20 átomos de carbono; dialquil, diaril y alquilaril cetonas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono; y ésteres alquilo, alcoxi y alquilalcoxi de ácidos carboxílicos de alquilo y arilo que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. El donante de electrones más preferido es tetrahidrofurano. Otros ejemplos de donantes de electrones adecuados son formiato metílico, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, dioxano, éter di-n-propílico, éter dibutílico, formiato etílico, acetato de metilo, anisato de etilo, carbonato de etileno, tetrahidropirano, y propionato de etilo.

Aunque se utiliza inicialmente una cantidad excesiva de donante de electrones para obtener el producto de reacción de compuesto de titanio y donante de electrones, el producto de reacción contiene finalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 moles de donante de electrones por mol de compuesto de titanio y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 moles de donante de electrones por mol de compuesto de titanio.

Un compuesto activador, que se usa generalmente con cualquiera de los precursores de catalizador a base de titanio, pueden tener la fórmula $\text{AlR}_a\text{X}_b\text{H}_c$ donde cada X es independientemente cloro, bromo, yodo, u OR'; cada R y R' es

ES 2 154 049 T5

independientemente un radical hidrocarbano alifático saturado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; b es de 0 a 1,5; c es 0 o 1; y $a+b+c=3$. Los activadores preferidos incluyen mono- y dicloruros de alquilaluminio donde cada radical alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono y los trialquilaluminios. Un activador especialmente preferido es una mezcla de cloruro de dietilaluminio y tri-n-hexilaluminio. Se utiliza de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 10 moles, y preferiblemente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 2,5 moles, de activador por mol de donante de electrones. La relación molar de activador a titanio es del orden de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 y es preferiblemente del orden de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1.

El cocatalizador de hidrocarbilo aluminio se puede representar por la fórmula R_3Al o R_2AlX donde cada R es independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, o hidrógeno; al menos un R es hidrocarbilo; y se puede unir dos o tres radicales R para formar una estructura heterocíclica. Cada R, que es un radical hidrocarbilo, puede tener de 1 a 20 átomos de carbono, y tiene preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. X es un halógeno, preferiblemente cloro, bromo o yodo. Ejemplos de compuestos de hidrocarbilo aluminio son los siguientes: triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, hidruro de di-isobutilaluminio, dihidruro de dihexilaluminio, di-isobutil-hexilaluminio, isobutil-dihexilaluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, tribencilaluminio, trifenilaluminio, trinaftilaluminio, tritolilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y sesquicloruro de etilaluminio. Los compuestos cocatalizadores también pueden servir como activadores y modificadores.

Como se ha observado anteriormente, se prefiere no utilizar un soporte. Sin embargo, en los casos en los que se desea soportar el precursor, sílice es el soporte preferido. Otros soportes adecuados son óxidos inorgánicos tal como fosfato de aluminio, alúmina, mezclas de sílice/alúmina, sílice modificada con un compuesto órgano-aluminio tal como trietilaluminio, y sílice modificada con dietilo zinc. Un soporte típico es un material sólido, particulado, poroso esencialmente inerte a la polimerización. Se utiliza como un polvo seco que tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 250 micras y preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 micras; un área superficial de al menos 200 metros cuadrados por gramo y preferiblemente al menos aproximadamente 250 metros cuadrados por gramo; y un tamaño de poro de al menos aproximadamente 100 angstroms y preferiblemente al menos aproximadamente 200 angstroms. En general, la cantidad de soporte usado es la que proporcione de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 milimol de titanio por gramo de soporte y preferiblemente de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9 milimol de titanio por gramo de soporte. La impregnación del precursor de catalizador antes mencionado en un soporte de sílice se puede realizar mezclando el precursor y gel de sílice en el disolvente donante de electrones u otro disolvente seguido de extracción de disolvente bajo presión reducida. Cuando no se desea un soporte, el precursor de catalizador se puede usar en forma líquida.

Se puede añadir activadores al precursor antes y/o durante la polimerización. En un procedimiento, el precursor se activa totalmente antes de la polimerización. En otro procedimiento, el precursor se activa parcialmente antes de la polimerización, y la activación se termina en el reactor. Cuando se utiliza un modificador en lugar de un activador, los modificadores se disuelven generalmente en un disolvente orgánico tal como isopentano y, donde se utiliza un soporte, se impregna en el soporte después de la impregnación del compuesto de titanio o complejo, después de lo cual se seca el precursor de catalizador soportado. De otro modo, la solución modificadora se añade por sí misma directamente al reactor. Los modificadores son similares en estructura química y función a los activadores. Para variantes, véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 5.106.926. El cocatalizador se añade preferiblemente por separado neto o como una solución en un disolvente inerte, tal como isopentano, al reactor de polimerización al mismo tiempo que se inicia el flujo de etileno.

La patente de Estados Unidos 5.106.926 proporciona otro ejemplo de un sistema catalizador a base de magnesio/titanio incluyendo:

(a) un precursor de catalizador que tiene la fórmula $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$ donde R es un radical hidrocarbano alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR' donde R' es un radical hidrocarbano alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR es el mismo o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo; ED es un donante de electrones; d es 0,5 a 56; e es 0, 1, o 2; f es de 2 a 116; y g es $1,5d+2$;

(b) al menos un modificador que tiene la fórmula BX_3 o $AlR_{(3-e)}X_e$ donde cada R es alquilo o arilo y es el mismo o diferente, y X y e son como los antes definidos para el componente (a),

donde los componentes (a) y (b) se impregnan en un soporte inorgánico; y

(c) un cocatalizador de hidrocarbilo aluminio.

El precursor se prepara a partir de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio, y un donante de electrones. Los compuestos de titanio, que son útiles al preparar estos precursores, tienen la fórmula $Ti(OR)_eX_h$, donde R, X, y e son como los definidos anteriormente para el componente (a); h es un entero de 1 a 4; y e+h es 3 o 4. Ejemplos de compuestos de titanio son $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $Ti(OC_6H_5)_3$, $Ti(OCOCH_3)_3$ y $Ti(OCOC_6H_5)_3$. Los compuestos de magnesio incluyen haluros de magnesio tal como $MgCl_2$, $MgBr_2$, y MgI_2 . El $MgCl_2$ anhidro es un compuesto preferido. Se utiliza de aproximadamente 0,5 a 56, y preferiblemente de aproximadamente 1 a 10 moles de los compuestos de magnesio por mol de compuestos de titanio.

ES 2 154 049 T5

El donante de electrones, el soporte, y el cocatalizador son idénticos a los antes descritos. Como se ha observado, el modificador puede ser similar en estructura química a los activadores conteniendo aluminio. El modificador tiene la fórmula BX_3 o $AlR_{(3-2)}X_e$, donde cada R es independientemente alquilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada X es independientemente cloro, bromo, o yodo; y e es 1 o 2. Se puede usar uno o varios modificadores. Los modificadores preferidos incluyen mono- y dicloruros de alquilaluminio donde cada radical alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono; tricloruro de boro; y los trialquilaluminios. Se puede usar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 moles, y preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,5 moles, de modificador por mol de donante de electrones. La relación molar de modificador a titanio puede ser del orden de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 y es preferiblemente del orden de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1.

Todo el sistema catalizador, que incluye el precursor o precursor activado y el cocatalizador, se añade al primer reactor. El catalizador se mezcla con el copolímero producido en el primer reactor, y la mezcla se transfiere al segundo reactor. En lo que se refiere al catalizador, solamente se añade cocatalizador al segundo reactor de una fuente externa.

La polimerización en cada reactor se realiza preferiblemente en la fase gas usando un proceso fluidizado continuo. Se describe un reactor de lecho fluidizado típico en la patente de Estados Unidos 4.482.687.

Como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de índice de fusión relativamente bajo (o peso molecular alto) se puede preparar en el primer reactor y el copolímero de índice de fusión relativamente alto en el segundo reactor. Esto se puede denominar el modo directo, y se prefiere. Alternativamente, el copolímero de peso molecular bajo se puede preparar en el primer reactor y el copolímero de peso molecular alto en el segundo reactor. Esto se puede denominar el modo inverso.

El primer reactor es generalmente de menor tamaño que el segundo reactor porque solamente se hace una porción del producto final en el primer reactor. La mezcla de polímero y un catalizador activo se transfiere por lo general del primer reactor al segundo reactor mediante un dispositivo de interconexión usando nitrógeno o gas reciclado del segundo reactor como un medio de transferencia.

En el reactor de peso molecular alto:

A causa de los valores bajos, en lugar del índice de fusión, se determina el índice de flujo y dichos valores se utilizan en esta memoria descriptiva. El índice de flujo puede ser del orden de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 30 gramos por 10 minutos, y es preferiblemente del orden de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 12 gramos por 10 minutos. El peso molecular de este polímero es, en general, del orden de aproximadamente 135.000 a aproximadamente 445.000. La densidad del copolímero puede ser al menos 0,860 gramo por centímetro cúbico, y es preferiblemente del orden de 0,900 a 0,930 gramo por centímetro cúbico. La relación de flujo fundido del polímero puede ser del orden de aproximadamente 20 a aproximadamente 70, y es preferiblemente de aproximadamente 22 a aproximadamente 45.

El índice de fusión se determina según ASTM D-1238, condición E. Se mide a 190°C y 2,16 kilogramos y se indica como gramos por 10 minutos. El índice de flujo se determina según ASTM D-1238, condición F. Se mide a 190°C y 10 veces el peso usado al determinar el índice de fusión, y se indica como gramos por 10 minutos. La relación de flujo fundido es la relación del índice de flujo al índice de fusión.

En el reactor de peso molecular bajo:

Se prepara un copolímero de índice de fusión relativamente alto (o peso molecular bajo) en este reactor. El índice de fusión alto puede ser del orden de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000 gramos por 10 minutos, y es preferiblemente del orden de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 gramos por 10 minutos. El peso molecular del copolímero de índice de fusión alto es, en general, del orden de aproximadamente 15.800 a aproximadamente 35.000. La densidad del copolímero preparado en este reactor puede ser al menos 0,900 gramo por centímetro cúbico, y es preferiblemente del orden de 0,910 a 0,955 gramo por centímetro cúbico. La relación de flujo fundido de este copolímero puede ser del orden de aproximadamente 20 a aproximadamente 70, y es preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 45.

La mezcla *in situ* o producto final, tal como se saca del segundo reactor, puede tener un índice de fusión del orden de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,5 gramos por 10 minutos, y tiene preferiblemente un índice de fusión del orden de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2,0 gramos por 10 minutos. La relación de flujo fundido puede ser del orden de aproximadamente 55 a aproximadamente 135. El peso molecular del producto final es, en general, del orden de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 250.000. La densidad de la mezcla es al menos 0,915 gramo por centímetro cúbico, y es preferiblemente del orden de 0,916 a 0,930 gramo por centímetro cúbico.

La mezcla tiene una distribución de peso molecular amplia, que se refleja en una relación Mw/Mn de aproximadamente 8 a aproximadamente 22, preferiblemente de aproximadamente 9 a aproximadamente 20. Mw es el peso molecular medio; Mn es el número de peso molecular medio; y la relación Mw/Mn se puede denominar el índice de polidispersividad, que es una medida de la amplitud de la distribución de peso molecular.

La relación en peso de copolímero preparado en el reactor de peso molecular alto a copolímero preparado en el reactor de peso molecular bajo puede ser del orden de aproximadamente 0,67:1 a aproximadamente 1,5:1, y es preferiblemente del orden de aproximadamente 0,75:1 a aproximadamente 1,33:1. La relación óptima en peso es aproximadamente 1:1.

El sistema catalizador a base de magnesio/titanio, etileno, alfa-olefina, e hidrógeno se introducen continuamente en el primer reactor; la mezcla de polímero/catalizador se transfiere continuamente del primer reactor al segundo reactor; se introducen continuamente en el segundo reactor etileno, alfa-olefina, y hidrógeno, así como cocatalizador. El producto final se saca continuamente del segundo reactor.

En el reactor de índice de fusión bajo, reflejado en el índice de flujo:

La relación molar de alfa-olefina a etileno puede ser del orden de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 0,4:1, y es preferiblemente del orden de aproximadamente 0,13:1 a aproximadamente 0,26:1. La relación molar de hidrógeno (si se utiliza) a etileno puede ser del orden de aproximadamente 0,017:1 a aproximadamente 0,3:1, y es preferiblemente del orden de aproximadamente 0,017:1 a aproximadamente 0,18:1. La temperatura operativa es generalmente del orden de aproximadamente 60°C a aproximadamente 100°C. Las temperaturas operativas preferidas varían dependiendo de la densidad deseada, es decir, temperaturas inferiores para densidades más bajas y temperaturas más altas para densidades más altas.

En el reactor de índice de fusión alto:

La relación molar de alfa-olefina a etileno puede ser del orden de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,6:1, y es preferiblemente del orden de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,42:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede ser del orden de aproximadamente 1,0:1 a aproximadamente 2,5:1, y es preferiblemente del orden de aproximadamente 1,7:1 a aproximadamente 2,2:1. La temperatura operativa es generalmente del orden de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C. Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura se varía preferiblemente con la densidad deseada.

La presión es generalmente la misma en ambos reactores primero y segundo. La presión puede ser del orden de aproximadamente 200 a aproximadamente 450 psi y es preferiblemente del orden de aproximadamente 280 a aproximadamente 350 psig.

Un reactor de lecho fluidizado típico se puede describir como sigue:

El lecho suele hacerse de la misma resina granular que se ha de producir en el reactor. Así, durante el transcurso de la polimerización, el lecho incluye partículas poliméricas formadas, partículas poliméricas en crecimiento, y partículas catalizadoras fluidizadas por polimerización y componentes gaseosos modificantes introducidos a una velocidad de flujo o velocidad suficiente para hacer que las partículas se separen y actúen como un fluido. El gas fluidizante está formado por la alimentación inicial, alimentación de relleno, y gas de ciclo (reciclado), es decir, comonómeros y, si se desea, modificadores y/o un gas inerte portador.

Las partes esenciales del sistema de reacción son la cuba, el lecho, la placa de distribución de gas, tubos de entrada y salida, un compresor, refrigerador de gas de ciclo, y un sistema de descarga de producto. En la cuba, encima del lecho, hay una zona de reducción de velocidad, y, en el lecho, una zona de reacción. Ambas están encima de la placa de distribución de gas.

La aplicación de la composición de resina, por ejemplo, sobre una fibra de vidrio o hilo de cobre se realiza en general por extrusión. El extrusor es por lo general un extrusor convencional que usa un troquel de cruceta, que proporciona el espesor de capa deseado (pared o recubrimiento). Un ejemplo de un extrusor que se puede usar, es el tipo de tornillo único modificado con un troquel de cruceta, canal de enfriamiento, y equipo de recogida continuo. Un extrusor típico del tipo de tornillo único se puede describir como el que tiene una tolva en su extremo situado hacia arriba y un troquel en su extremo situado hacia abajo. La tolva entra en un cañón, que contiene un tornillo. En el extremo situado hacia abajo, entre el extremo del tornillo y el troquel, hay un paquete de tamiz y una placa rompedora. La porción de tornillo del extrusor se considera dividida en tres secciones, la sección de alimentación, la sección de compresión, y la sección de dosificación, y múltiples zonas de calentamiento desde la zona trasera de calentamiento a la zona delantera de calentamiento, extendiéndose las múltiples secciones y zonas que se extienden de arriba abajo. Si tiene más de un cañón, los cañones están conectados en serie. La relación de longitud a diámetro de cada cañón es del orden de aproximadamente 16:1 a aproximadamente 30:1. La extrusión puede tener lugar a temperaturas del orden de aproximadamente 160°C a aproximadamente 260°C, y se realiza preferiblemente a temperaturas del orden de aproximadamente 180°C a aproximadamente 240°C. El troquel de cruceta distribuye la masa polimérica fundida en un canal de flujo de tal manera que el material salga a una velocidad uniforme. El troquel típico de forrar con polietileno tiene un ahusamiento único. La longitud de peine de troquel es generalmente 3 a 20 milímetros. La fibra única, hilo, o núcleo pasa por el centro de la cruceta y cuando sale del troquel se aplica circunferencialmente una capa uniforme usando utillaje a presión o en tubo. Se puede aplicar varias capas usando una cruceta múltiple. El cable se enfría después suficientemente en el canal de agua para evitar la deformación de la capa aplicada en el carrete de recogida. En un cable de telecomunicaciones, el espesor de la capa de forro es del orden de aproximadamente 0,508

ES 2 154 049 T5

a aproximadamente 2,54 mm (20 a 100 milésimas de pulgada) con una banda preferida de aproximadamente 0,762 a aproximadamente 2,032 mm (30 a 80 milésimas de pulgada).

Los aditivos convencionales, que se puede introducir en la mezcla *in situ*, se ejemplifican con antioxidantes, absorbedores de ultravioleta o estabilizantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, rellenos de refuerzo o aditivos poliméricos, agentes de deslizamiento, plastificantes, adyuvantes de procesado, lubricantes, agentes de control de viscosidad, adherentes, agentes antibloqueantes, surfactantes, aceites extensores, desactivadores metálicos, retardantes del crecimiento de plantas en agua, estabilizadores de voltaje, aditivos piroretardantes adicionales, y supresores de humo. Se puede añadir aditivos en cantidades que van desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina base, en este caso, el copolímero de etileno/éster insaturado a excepción de negro de carbón y rellenos. El negro de carbón se añade con frecuencia en cantidades de hasta 15 partes en peso. Los rellenos, distintos de retardantes de llama tal como rellenos hidratados, por ejemplo, hidróxido de magnesio o trihidrato de alúmina, se pueden añadir en cantidades que van desde aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso. Los rellenos hidratados se pueden añadir en cantidades de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 partes en peso por 100 partes en peso de resina.

Las ventajas de la invención, en particular en términos de forro de telecomunicaciones, incluyen mejores propiedades de tracción y elongación sobre el forro de LLDPE convencional ahora utilizado en la industria. También se obtienen ventajas en la fragilidad por entalla a baja temperatura. Las ventajas de procesado sobre EL LLDPE convencional incluyen menores presiones de la cruceta y placa rompedora; amperaje reducido de la potencia del extrusor; rpm reducidas del tornillo a velocidades lineales similares; y la posibilidad de velocidades lineales más altas sin incrementar las presiones de extrusión o la potencia de extrusión.

En el pasado se lograron mejores resultados de resistencia a la tracción y elongación cuando se utilizaban polietilenos de peso molecular más alto. Este aumento de peso molecular aumentaba la viscosidad en fusión dando lugar a mayores presiones de extrusión y potencia de accionamiento (amperaje del motor). También se producían temperaturas de fusión más altas. La utilización de polietilenos de peso molecular más bajo dio lugar a menores propiedades de tracción y elongación. Sin embargo, las presiones de extrusión y potencia de accionamiento del extrusor disminuían con las temperaturas de fusión más bajas. Se ha hallado inesperadamente que con esta invención se logra mejores propiedades de resistencia a la tracción, elongación, y fragilidad a baja temperatura. También se logra una reducción de las presiones de extrusión y amperaje del motor de accionamiento del extrusor sin una reducción de velocidad lineal del hilo, aunque también se puede lograr un aumento de velocidad lineal del hilo y velocidad del tornillo del extrusor sin incrementar la presión de extrusión o el amperaje del motor. Estos resultados son ciertamente inesperados.

Las patentes citadas en esta memoria descriptiva se incorporan aquí por referencia.

La invención se ilustra por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos 1 a 6

Los ejemplos 1 a 4 utilizan PRECURSOR DE CATALIZADOR A: se prepara un precursor de catalizador de tricloruro de titanio en una cuba de 1900 litros equipada con controles de presión y temperatura y un agitador de turbina. Se mantiene en todo momento una atmósfera de nitrógeno (inferior a 5 ppm de H₂O).

Se añaden a la cuba 1480 litros de tetrahidrofurano anhidro (THF) conteniendo menos de 40 ppm de H₂O. El THF se calienta a una temperatura de 50°C, y se añade 1,7 kilogramos de metal magnesio granular (70,9 gramo átomos), seguido de 27,2 kilogramos de tetracloruro de titanio (137 moles). El metal magnesio tiene un tamaño de partícula del orden de desde 0,1 a 4 milímetros. El tetracloruro de titanio se añade en un período de aproximadamente media hora.

La mezcla se agita continuamente. El exotermo que resulta de la adición de tetracloruro de titanio hace que la temperatura de la mezcla suba a aproximadamente 72°C en un período de aproximadamente tres horas. La temperatura se mantiene a aproximadamente 70°C mediante calentamiento durante aproximadamente otras cuatro horas. Al final de este tiempo, se añade 61,7 kilogramos de dicloruro de magnesio (540 moles) y el calentamiento se continúa a 70°C durante otras ocho horas. La mezcla (solución) se filtra después con un filtro de 100 micras para extraer el dicloruro de magnesio sin disolver y el magnesio sin reaccionar (menos de 0,5 por ciento en peso).

Se añaden 100 kilogramos de sílice pirógena que tiene un tamaño de partícula del orden de desde 0,1 a 1 micras a la mezcla preparada anteriormente en un período de aproximadamente dos horas. La mezcla se agita por medio de un agitador de turbina durante este tiempo y durante varias horas después para mezclar bien la sílice en la solución. La temperatura de la mezcla se mantiene a 70°C durante todo este período y se mantiene una atmósfera de nitrógeno en todo momento.

La lechada resultante se seca por pulverización usando una secadora por pulverización de ciclo cerrado de 2,43 m (8 pies) de diámetro equipada con un atomizador rotativo. El atomizador rotativo se regula de manera que dé partículas catalizadoras con un D50 de 12 micras. La sección de lavado de la secadora por pulverización se mantiene a aproximadamente menos 4°C.

ES 2 154 049 T5

Se introduce gas nitrógeno en la secadora por pulverización a una temperatura de entrada de 140°C y se hace circular a una velocidad de aproximadamente 1700 kilogramos por hora. La lechada catalizadora se alimenta a la secadora por pulverización a una temperatura de aproximadamente 35°C y una velocidad de 90 a 95 kilogramos por hora, o suficiente para obtener una temperatura de salida del gas de aproximadamente 100°C. La presión de atomización es ligeramente superior a la atmosférica. Se forma partículas precursoras catalizadoras discretas secadas por pulverización.

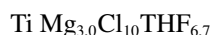
El catalizador secado por pulverización contiene 2,5 por ciento en peso de Ti, 6,3 por ciento en peso de Mg, y 29,2 por ciento en peso de THF. Las partículas tienen un D10 de 8 micras, un D50 de 12 micras, y un D90 de 18,6 micras determinados por medio de un analizador de tamaño de partículas Leeds and Northrup Microtrac™ usando un disolvente de dodecano.

Las partículas precursoras catalizadoras discretas se mezclan con aceite mineral bajo una atmósfera de nitrógeno en una cuba de 400 litros equipada con un agitador de turbina para formar una lechada conteniendo aproximadamente 28 por ciento en peso del precursor de catalizador sólido. Se añade una solución de tri-n-hexilaluminio a 50 por ciento en peso en aceite mineral y la lechada se agita durante una hora. La solución de tri-n-hexilaluminio se emplea en una cantidad suficiente para proporcionar 0,2 mol de tri-n-hexilaluminio por mol de THF en el catalizador. Después se añade una solución de cloruro de dietilaluminio (DEAC) a 30 por ciento en peso en aceite mineral y la mezcla se agita durante otra hora. El DEAC se emplea en una cantidad suficiente para obtener 0,45 mol de DEAC por mol de THF en el catalizador.

El ejemplo 5 utiliza PRECURSOR DE CATALIZADOR B: se prepara un precursor de catalizador de tricloruro de titanio en una cuba de 600 litros equipada con controles de presión y temperatura, y un agitador de turbina. Se mantiene una atmósfera de nitrógeno (inferior a 5 ppm de H₂O) en todo momento.

Se añade 460 litros de THF anhidro (menos de 40 ppm de H₂O) a la cuba, seguido de 18,7 kilogramos de dicloruro de magnesio anhidro (menos de 100 ppm de H₂O) (196 moles) y 7,67 kilogramos de TiCl₃ · 1/3 AlCl₃ (3805 moles de TiCl₃). La presión del depósito de mezcla se incrementa a 140 milímetros de mercurio y la mezcla se agita y calienta a 80°C durante de 4 a 6 horas para disolver los compuestos de magnesio y titanio. La mezcla se filtra con un filtro de 100 micras para extraer el cloruro de magnesio sin disolver (menos de 40,5 por ciento en peso).

Se añade 500 gramos de sílice porosa deshidratada a 600°C, y tratada opcionalmente con 4 a 8 por ciento en peso de TEAL, a la solución anterior y se agita durante 2 horas a 80°C y 1200 milímetros de mercurio. La mezcla se seca reduciendo la presión y dejando que se inflame el THF excesivo. El precursor de catalizador resultante es un polvo fluido libre seco que tienen el tamaño de partícula de la sílice. El precursor adsorbido tiene la fórmula siguiente:



El peso deseado del precursor anterior se añade al depósito de mezcla con una cantidad suficiente de isopentano para proporcionar un sistema de lechada. Se añade una solución de DEAC a 20 por ciento en peso en isopentano al depósito de mezcla. El DEAC se emplea para obtener 0,45 mol de DEAC por mol de THF en el precursor. La mezcla se agita durante 30 minutos para dejar que el DEAC reaccione con el precursor. Se añade una solución de tri-n-hexilaluminio a 20 por ciento en peso en isopentano al depósito de mezcla. El tri-n-hexilaluminio se emplea en una cantidad suficiente para obtener 0,20 mol de tri-n-hexilaluminio por mol de THF en el precursor. La mezcla se agita durante 30 minutos para dejar que el tri-n-hexilaluminio reaccione con el precursor.

Una vez que la lechada está bien mezclada, se seca después bajo una purga de nitrógeno seco a una temperatura de 70°C para extraer el isopentano. El precursor resultante se impregna en los poros de la sílice. El precursor es un polvo fluido libre seco que tiene el tamaño de partícula de la sílice.

Se produce polietileno usando el procedimiento estándar siguiente. Con respecto a las condiciones de reacción, las variables del ejemplo 1 se exponen en la tabla I; las variables del ejemplo 2 se exponen en la tabla II; las variables del ejemplo 3 se exponen en la tabla III, las variables del ejemplo 4 se exponen en la tabla IV y las variables del ejemplo 5 se exponen en la tabla V. Además de las condiciones de reacción, las tablas exponen las propiedades de resina del producto final, es decir, la mezcla *in situ*.

Se copolimeriza etileno con 1-buteno o 1-hexeno. Se añade cocatalizador de trietilaluminio (TEAL) o trimetilaluminio (TMA) a cada reactor durante la polimerización como una solución a 5 o 10 por ciento en peso en hexano o isopentano. La presión en cada reactor es 300 psia. Cada polimerización se realiza continuamente después de alcanzar el equilibrio en las condiciones expuestas en las tablas.

La polimerización se inicia en el primer reactor alimentando continuamente los precursores de catalizador anteriores y cocatalizador a un lecho fluidizado de gránulos de polietileno junto con etileno, 1-hexeno o 1-buteno, y hidrógeno. El copolímero resultante mezclado con catalizador activo se retira del primer reactor y transfiere al segundo reactor usando nitrógeno como un medio de transferencia. El segundo reactor también contiene un lecho fluidizado de gránulos de polietileno. Se introducen de nuevo etileno, 1-hexeno o 1-buteno, e hidrógeno en el segundo reactor donde entran en contacto con el copolímero y catalizador del primer reactor. También se introduce cocatalizador adicional. La mezcla de producto se saca continuamente.

ES 2 154 049 T5

Siguen a continuación las tablas:

TABLA I/Ejemplo 1

5	Condiciones de reacción	Primer reactor	Segundo reactor	Producto final
10	Temperatura (°C)	70	85	---
	Comonómero	1-hexeno	1-butenio	---
15	Presión parcial C2 (psia)	24	85	---
	Relación molar H ₂ /C ₂	0,057	1,79	---
20	Relación molar comonómero/C ₂	0,147	0,23	---
25	Alimentación de catalizador (lbs/h)	19,6	---	---
	Alimentación de cocatali- zador 10% TMA (lbs/h)	36	13	---
30	Tasa de producción (lbs/h)	14.600	16.300	---
	Peso del lecho (lbs)	52.161	72.962	---
35	Tiempo de residencia (h)	3,57	2,36	---
	Índice de flujo (g/10 min)	2,0	---	81,0
40	Índice de fusión (g/10 min)	---	300	0,75
45	Densidad (g/cc)	0,909	0,934	0,922
	Relación de flujo fundido	---	22	109
	Titanio residual (ppm)	7,81	3,83	---
50	Densidad volumétrica sedimentada (lbs/p ³)	12,4	17,0	---
55	Tamaño medio de partícula (pulgadas)	0,025	0,023	---
	Mw/Mn	---	---	12,5

ES 2 154 049 T5

TABLA II/Ejemplo 2

	Condiciones de reacción	Primer reactor	Segundo reactor	Producto final
5	Temperatura (°C)	85	72	---
	Comonómero	1-buteno	1-hexeno	---
10	Presión parcial C2 (psia)	66,7	53	---
15	Relación molar H ₂ /C ₂	1,96	0,018	---
	Relación molar comonómero/C ₂	0,28	0,166	---
20	Alimentación de catali- zador (lbs/h)	8,87	---	---
25	Alimentación de cocata- lizador 10% TMA (lbs/h)	---	---	---
	Tasa de producción (lbs/h)	16.072	12.725	---
30	Peso del lecho (lbs)	62.210	60.225	---
	Tiempo de residencia (h)	3,87	2,09	---
35	Índice de flujo (g/10 min)	---	1,25	64,4
	Índice de fusión (g/10 min)	274	---	0,59
40	Densidad (g/cc)	0,931	0,906	0,920
	Relación de flujo fundido	---	---	109
45	Titanio residual (ppm)	4,23	2,5	---
	Densidad volumétrica sedimentada (lbs/p ³)	25,9	24	---
50	Tamaño medio de partícula	0,016	0,015	---
55	Mw/Mn	---	---	13,7

ES 2 154 049 T5

TABLA III/Ejemplo 3

	Condiciones de reacción	Primer reactor	Segundo reactor	Producto final
5	Temperatura (°C)	85	80	---
	Comonómero	1-buteno	1-hexeno	---
10	Presión parcial C2 (psia)	67,2	57	---
15	Relación molar H ₂ /C ₂	1,96	0,021	---
	Relación molar comonómero/C ₂	0,294	0,149	---
20	Alimentación de catali- zador (lbs/h)	6,95	---	---
25	Alimentación de cocatali- zador 10% TMA (lbs/h)	---	---	---
	Tasa de producción (lbs/h)	15.222	12.347	---
30	Peso del lecho (lbs)	60.225	58.815	---
	Tiempo de residencia (h)	3,96	2,13	---
35	Índice de flujo (g/10 min)	---	2,08	83,3
	Índice de fusión (g/10 min)	307	---	0,93
40	Densidad (g/cc)	0,930	0,910	0,920
	Relación de flujo fundido	---	---	89
45	Titanio residual (ppm)	3,17	2,01	---
	Densidad volumétrica sedimentada (lbs/P ³)	24,5	22,6	---
50	Tamaño medio de partícula (pulgada)	0,017	0,019	---
55	Mw/Mn	---	---	13,4

ES 2 154 049 T5

TABLA IV/Ejemplo 4

	Condiciones de reacción	Primer reactor	Segundo reactor	Producto final
5	Temperatura (°C)	70	85	---
	Comonómero	1-hexeno	1-butenos	---
10	Presión parcial C2 (psia)	34	67	---
15	Relación molar H ₂ /C ₂	0,074	2,01	---
	Relación molar de comonómero/C ₂	0,14	0,37	---
20	Alimentación de catali- zador (cc/h)	13,75	---	---
25	Velocidad de alimentación de cocatalizador			
	10% TMA (cc/h)	220	220	---
30	Tasa de producción (lbs/h)	30	27	---
	Peso del lecho (lbs)	89	118	---
35	Tiempo de residencia	2,97	2,07	---
	Índice de flujo (g/10 min)	2,32	---	83,1
40	Índice de fusión (g/10 min)	---	300	0,74
	Densidad (g/cc)	0,910	0,931	0,920
45	Relación de flujo fundido	---	22	112
	Titanio residual (ppm)	3,96	2,94	---
50	Densidad volumétrica sedimentada (lbs/p ³)	21,0	22,5	---
55	Tamaño medio de partícula	0,027	0,029	---

ES 2 154 049 T5

TABLA V/Ejemplo 5

	Condiciones de reacción	Primer reactor	Segundo reactor	Producto final
5	Temperatura (°C)	85	85	---
	Comonómero	1-buteno	1-hexeno	---
10	Presión parcial C2 (psia)	79	68	---
15	Relación molar H ₂ /C ₂	2	0,025	---
	Relación molar de comonómero/C ₂	0,34	0,185	---
20	Alimentación de catalizador cc/h)	300	---	---
25	Velocidad de alimenta- ción 5% REAL (cc/h)	150	150	---
	Tasa de producción (lbs/h)	---	---	---
30	Peso del lecho (lbs)	85	120	---
	Índice de flujo (g/10 min)	---	3,27	85
35	Índice de fusión (g/10 min)	450	---	0,72
40	Densidad (g/cc)	0,930	0,912	0,921
	Relación de flujo fundido	---	---	120
45	Titanio residual (ppm)	3,8	1,9	---
	Densidad volumétrica sedimentada (lbs/p ³)	---	---	---
50	Tamaño medio de partícula (pulgada)	0,017	0,018	---

Notas a las tablas I a V:

1. Propiedades de la resina para el segundo reactor: Estos son valores teóricos en base al supuesto de que el copolímero del segundo reactor se produce independientemente.

2. La densidad se mide produciendo una placa según ASTM D-1928, procedimiento C, y verificando después tal cual mediante ASTM D-1505.

3. La relación de flujo fundido es la relación de índice de flujo a índice de fusión.

4. La distribución de peso molecular se lleva a cabo mediante cromatografía de exclusión de tamaño usando un cromatógrafo Water™ con trichlorobenzeno como disolvente a 140°C con una distribución estándar de peso molecular amplia y un método de calibración de distribución de peso molecular amplia.

ES 2 154 049 T5

Las mezclas de resina descritas en los ejemplos 1 a 5 se preparan en composiciones de forro usando la formulación de prueba estándar ilustrada en la tabla VI. Cada composición se prepara mediante una mezcladora Banbury™ y peletiza en pellets de 3,175 mm (1/8 pulgada). Después de este procedimiento de preparación, ejemplo 6, se prepara una formulación de control usando UN LLDPE convencional, haciéndose dicho LLDPE a partir de un proceso convencional a baja presión con un índice de fusión de 0,65 gramo por 10 minutos y una densidad de 0,920 gramo por centímetro cúbico. Un proceso convencional a baja presión para LLDPE se describe en la patente de Estados Unidos n° 4.482.687.

TABLA VI

Formulación de prueba estándar (por ciento en peso)

Formulación de prueba estándar (por ciento en peso)

15	Resina de polietileno base	92,21
	Negro de carbón Masterbatch	7,50
	Antioxidante I	0,20
20	Antioxidante II	0,07
	Adyuvante de procesamiento de fluoropolímero	0,02
25	Total	100%

Notas a la tabla VI:

1) El negro de carbón Masterbatch contiene 35 por ciento negro de horno; 0,2 por ciento de Antioxidante III; y 65 por ciento LLDPE que tienen un índice de fusión de 0,65 gramo por 10 minutos y una densidad de 0,920 gramo por centímetro cúbico.

2) El antioxidante I es 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada.

3) El antioxidante II es tiodietileno-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)-hidrocinnamato.

4) El antioxidante III es 4,4'-tio bis(6-t-butil-3-metilfenol).

Los ejemplos 1 a 6 se extruyen sobre hilo de cobre de 14 AWG (1,62 mm (64 milésimas de pulgada)) con un espesor de forro previsto de 0,762 mm (30 milésimas de pulgada). Obsérvese que el diámetro general final del hilo es 3,149 mm (124 milésimas de pulgada). El equipo utilizado es una línea de hilo estándar Davis™ equipada con un extrusor de 6,35 cm (2,5 pulgadas), un tornillo de dosificación de polietileno de 2,28 mm (0,090 pulgada), un troquel de 3,17 mm (0,125 pulgada), una punta de 16,51 mm (0,65 pulgada) y un paquete de tamiz 20/40/60/20. La tabla VII ejemplifica los resultados obtenidos del proceso de extrusión.

ES 2 154 049 T5

TABLA VII

Parámetros de extrusión

5	Ejemplo	1	2	3	4	5	6
	Punto de refe-						
	rencia del per-						
10	fil de tempera-						
	tura (°F)						
	Zona 1	347	348	348	348	348	349
15	Zona 2	374	376	375	375	375	375
	Zona 3	392	398	399	399	399	400
	Zona 4	401	406	407	407	407	407
20	Zona 5	419	422	423	423	423	424
	Cabeza	419	331	345	346	343	339
	Troquel	419	425	425	425	425	425
25	Masa f. ---	419	411	410	410	409	407
	Presiones (libras por pulgada cuadrada)						
	Zona 5	3600	3800	3800	3700	3800	4400
30	Placa r.	3150	3430	3290	3290	3420	3840
	Cabeza	2600	2700	2700	2600	2700	3100
	Tornillo						
35	(rpm)	35	35	35	35	35	37,5
	Amps de						
	tornillo	35	35	36	35	35	40
40	Vel. línea						
	(p/m)	200	199	197	199	199	203
	Superf.						
45	cable	lisa	lisa	lisa	lisa	lisa	lisa

La tabla VII ilustra el rendimiento de extrusión inesperado de las mezclas *in situ* en comparación con el ejemplo de control de LLDPE. Se obtienen presiones de extrusión considerablemente menores con las mezclas *in situ* tanto en la placa rompedora como la cabeza. En unión, el amperaje reducido del motor da lugar a velocidad de línea equivalente al control de LLDPE. La incorporación de polímero de alto peso molecular en la mezcla no da lugar a procesado de extrusión más difícil como esperarían los expertos en la materia. Se obtienen otras ventajas cuando el ejemplo 1 se extruye a presiones equivalentes al control del ejemplo 6. El resultado es que se obtienen velocidades lineales más altas con las mezclas *in situ* como se ha observado en la tabla VIII bajo condiciones de procesado de extrusión parecidas a las usadas para un forro de LLDPE convencional. La extrusión del control a 380 p/m (pies por minuto) da lugar a un aumento de las presiones de extrusión así como una superficie de forro áspera producida por fractura de la masa fundida. Esta fractura no es evidente a las velocidades lineales más altas con las mezclas *in situ* incluso hasta 490 p/m.

ES 2 154 049 T5

TABLA VIII

Parámetros de extrusión

5	Ejemplo	1	6
	Punto de referencia		
	del perfil de tempera-	Temperatura	Temperatura
10	tura (°F)	real (°F)	real (°F)
	Zona 1 347	347	349
15	Zona 2 374	377	375
	Zona 3 392	399	400
	Zona 4 401	408	407
20	Zona 5 419	422	424
	Cabeza 419	336	332
	Troquel 419	424	425
25	Masa fundida ---	420	407
	Presiones (psi)		
	Zona 5	4300	4400
30	Placa rompedora	3710	3840
	Cabeza	3000	3100
	Tornillo (rpm)	68	37,5
35	Amps del tornillo	47	40
	Velocidad de línea (p/m)	380	203
40	Superficie del cable	lisa	lisa

ES 2 154 049 T5

La tabla siguiente IX enumera las características de las propiedades físicas de las formulaciones evaluadas.

TABLA IX

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Densidad (g/cc)	0,937	0,937	0,933	0,934	0,937	0,937
MI (dg/min)	0,67	0,55	1,0	0,8	0,64	0,55
FI (dg/min)	80,3	62,4	109	96,7	83,5	54,1
MFR	119,4	113,5	107	121	130	98,3
Tensión en ro- tura (lb/p ²)	4062	3435	4079	2850	3604	2555
Elongación (%)	869	780	886	960	930	683
ESCR	7 días sin fallo	7 días sin fallo	7 días sin fallo	7 días sin fallo	7 días sin fallo	7 días sin fallo
Constante dieléctrica	2,57	2,53	2,53	2,54	2,56	2,54
Factor de disi- pación (veces 10 ⁻³)	0,607	0,346	0,528	0,438	0,424	0,329
LTB F50 por entalla (°C)	menos 49	menos 49	---	---	---	menos 49

Notas a la tabla IX:

- 1) Densidad medida según ASTM D-1505.
- 2) Índice de fusión medido según ASTM D-1238, condición E.
- 3) Índice de flujo medido según ASTM D-1238, condición F.
- 4) La relación de flujo fundido es la relación de índice de flujo a índice de fusión.
- 5) Resistencia a la tracción medida según ASTM D-638 a 5,08 cm (2 pulgadas) por minuto.
- 6) Elongación medida según ASTM D-638.
- 7) ESCR, 10% reactivo "Igepal", Fo medida según ASTM D-1693.
- 8) Constante dieléctrica medida según ASTM D-1531.
- 9) Factor de disipación medido según ASTM D-1531.
- 10) Temperatura de fragilidad por entalla según ASTM D-746 modificado.

La tabla IX ilustra los valores de resistencia a la tracción y elongación considerablemente más altos con las mezclas *in situ* en función del control. Además, se muestra mejores propiedades de fragilidad a baja temperatura de las mezclas de polímero sobre el control. No se observa reducción de las características de ESCR aunque 1-buteno esté presente en la mezcla *in situ*.

REIVINDICACIONES

1. Un cable incluyendo uno o varios medios de comunicaciones, o un núcleo de dos o más medios de comunicaciones, estando rodeado cada medio de comunicaciones, o núcleo por al menos dos capas, una capa aislante interior y una capa de forro exterior con un espesor del orden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 mm (aproximadamente 20 a aproximadamente 100 milésimas de pulgada), incluyendo dicha capa de forro una mezcla *in situ* de dos copolímeros de etileno y una o varias alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, teniendo dicha mezcla una relación Mw/Mn del orden de aproximadamente 8 a aproximadamente 22; un índice de fusión determinado según ASTM D-1238, condición E, a 190°C y 2,16 kg del orden de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,5 gramos por 10 minutos; una relación de flujo fundido del orden de aproximadamente 55 a aproximadamente 135; un peso molecular del orden de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 250.000; y una densidad de al menos 0,915 gramo por centímetro cúbico.

2. El cable definido en la reivindicación 1, donde la mezcla *in situ* se produce contactando etileno y uno o varios comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 12 átomos de carbono con un sistema catalizador a base de magnesio/titanio en cada uno de dos reactores conectados en serie, bajo condiciones de polimerización, donde el polímero formado en un reactor es de peso molecular relativamente alto y tiene un índice de flujo determinado según ASTM D-1238, condición F, a 190°C y 21,6 kg del orden de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 30 gramos por 10 minutos y una densidad del orden de aproximadamente 0,860 a aproximadamente 0,940 gramo por centímetro cúbico y el polímero formado en el otro reactor es de peso molecular relativamente bajo y tiene un índice de fusión determinado bajo ASTM D-1238, condición E, a 190°C y 2,16 kg del orden de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000 gramos por 10 minutos y una densidad del orden de aproximadamente 0,900 a aproximadamente 0,970 gramos por centímetro cúbico, siendo la relación en peso de polímero de reactor de peso molecular alto al polímero de reactor de peso molecular bajo del orden de aproximadamente 0,67:1 a aproximadamente 1,5:1.

3. El cable definido en la reivindicación 1, donde la capa de forro tiene un espesor del orden de aproximadamente 0,8 a 2,0 mm (aproximadamente 30 a 80 milésimas de pulgada) y la mezcla tiene un índice de fusión del orden de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2,0 gramos por 10 minutos; una relación de flujo fundido del orden de aproximadamente 55 a aproximadamente 135; y una densidad del orden de 0,916 a 0,940 gramo por centímetro cúbico.

4. El cable definido en la reivindicación 3, donde la mezcla tiene una relación Mw/Mn del orden de aproximadamente 9 a aproximadamente 20.

5. El cable definido en la reivindicación 1, donde la capa de forro tiene un espesor de aproximadamente 0,8 a 2,0 mm (30 a 80 milésimas de pulgada) e incluye una mezcla *in situ* de dos copolímeros de etileno y uno o varios comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, teniendo dicha mezcla (i) una relación Mw/Mn del orden de aproximadamente 9 a 20; un índice de fusión del orden de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 gramos por 10 minutos; una relación de flujo fundido del orden de aproximadamente 55 a aproximadamente 135; un peso molecular del orden de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 250.000; y una densidad del orden de 0,916 a 0,940 gramo por centímetro cúbico; y (ii) que ha sido producido *in situ* contactando etileno y dichos uno o varios comonómeros de alfa-olefina con un sistema catalizador a base de magnesio/titanio en cada uno de dos reactores conectados en serie, bajo condiciones de polimerización, donde el polímero formado en un reactor es de peso molecular relativamente alto y tiene un índice de flujo determinado bajo ASTM D-1238, condición F, a 190°C y 21,6 kg del orden de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 30 gramos por 10 minutos y una densidad del orden de aproximadamente 0,860 a aproximadamente 0,940 gramo por centímetro cúbico y el polímero formado en el otro reactor es de peso molecular relativamente bajo y tiene un índice de fusión determinado bajo ASTM D-1238, condición E, a 190°C y 2,16 kg del orden de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000 gramos por 10 minutos y una densidad del orden de aproximadamente 0,900 a aproximadamente 0,970 gramo por centímetro, siendo la relación en peso de polímero de reactor de peso molecular alto al polímero de reactor de peso molecular bajo del orden de aproximadamente 0,67:1 a aproximadamente 1,5:1.

6. El cable definido en la reivindicación 5, donde los comonómeros de alfa-olefina son 1-buteno o 1-hexeno.