

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 969**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2018** **PCT/EP2018/058836**
87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2018** **WO18185273**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2018** **E 18714535 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024** **EP 3607565**

54 Título: **Composición de funda de cable**

30 Prioridad:

06.04.2017 EP 17165256

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 985 969 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 funda de cable

5 Sector de la invención

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

10

Estado de la técnica anterior

Los cables, que 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, generalmente comprenden un núcleo rodeado por una funda que consta de una o más capas.

15

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

20

Las propiedades importantes de las composiciones de funda de cables son buena procesabilidad, es decir, debería ser fácil procesar el material dentro de un amplio rango de temperaturas, baja contracción, alta resistencia mecánica, alto acabado superficial así como alta resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR, por sus siglas en inglés). Sin embargo, a menudo se obtienen buenas propiedades en un aspecto a cambio de propiedades deficientes en otros aspectos.

25

La funcionalidad del cable de fibra óptica (FOC, por sus siglas en inglés) es especialmente sensible a la contracción. A medida que se buscan construcciones cada vez más pequeñas, los requisitos de contracción son aún más estrictos.

30

Un FOC de alta densidad actualmente vendido en el mercado es Borstar[®] HE6067, que es una composición de funda de polietileno bimodal de alta densidad conocida por su baja contracción y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, todavía existe la necesidad de disminuir aún más la contracción y mejorar la procesabilidad manteniendo al mismo tiempo una dureza y ESCR razonables.

35

El documento de Patente US 6 329 054 B1 describe una composición de funda de cable y su uso como funda exterior para un cable de alimentación o un cable de comunicación. La composición de funda de cables es una mezcla multimodal, preferentemente bimodal, de polímeros de olefina, preferentemente plásticos de etileno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,915-0,955 g/cm³ y un índice de flujo de fusión de aproximadamente 0,1-0,3 g/10 min, dicho polímero de olefina mezcla que comprende al menos un primer y un segundo polímero de olefina, de los cuales el primero tiene una densidad y un índice de flujo de fusión seleccionados entre (a) aproximadamente 0,930-0,975 g/cm³ y aproximadamente 50-2000 g/10 min y (b) aproximadamente 0,88-0,93 g/cm³ y aproximadamente 0,1-0,8 g/10 min.

40

El documento de Patente US 2006/241256 A1 describe el uso en la fabricación de un artículo de polietileno de una composición de polietileno que comprende del 20 al 50 % en peso de un copolímero de etileno y un comonomero de alfa olefina C3-20 y del 50 al 80 % en peso de un polímero de etileno de peso molecular promedio en peso más bajo, teniendo los polietilenos de la composición juntos una densidad de 935 a 965 kg/m³, peso molecular promedio en peso de 60.000 a 300.000 g/mol, un MFR_{2.16} a 190 °C de 0,1 a 10 g/10 min., y una distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés) de 2,5 a 20.

45

50

El documento de Patente WO 2016/097193 A1 divulga un componente catalítico Ziegler-Natta sólido a base de MgCl₂ para producir polímeros de olefina y la preparación de dicho componente catalítico. El catalizador Ziegler-Natta comprende dicho componente catalítico sólido, un compuesto metálico del grupo 13 como cocatalizador y opcionalmente aditivos externos.

55

El documento de Patente EP 2 889 323 A1 describe una composición polimérica que comprende (I) 20-50 % en peso de pigmento, basado en la cantidad total de la composición polimérica; (II) al menos 40 % en peso de al menos un polímero de soporte que es un polímero de polietileno multimodal de alta densidad que tiene un MFR₂ de 1 a 20 g/10 min, una densidad de 940 a 965 kg/m³ y un Mw/Mn de 5,5 a 20; y (IV) opcionalmente otros aditivos.

60

Características de la invención

La presente invención da a conocer una composición de funda de cable que comprende un copolímero de olefina multimodal, en la que el copolímero tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm³ y una MFR₂

65

de 2,2-10,0 g/10 min, y la composición tiene una ESCR de al menos 2000 horas y una contracción del cable del 0,70 % o inferior.

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

Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal tiene un peso molecular (M_w) de 55.000-95.000.

La composición tiene preferentemente una presión de extrusión de cable de 144 bar o inferior.

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

Todos los parámetros se determinan como se describe en la sección experimental a continuación.

El copolímero de olefina multimodal en la composición es preferentemente una mezcla de polímero 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. Más convenientemente, la mezcla de copolímeros de olefinas multimodales es una mezcla de polímeros bimodales de un homopolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de etileno de alto peso molecular y 1-buteno.

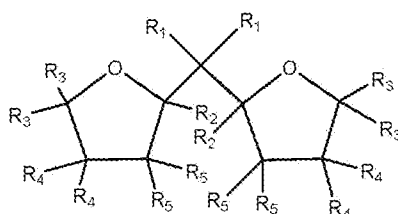
Según una realización, la composición puede comprender además una carga conductora en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 3 % en peso de toda la composición. Convenientemente, la carga conductora es negro de humo.

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

La presente invención también se dirige a un cable que comprende la composición descrita en las variantes anteriores, teniendo dicho cable una contracción del 0,70 % o inferior.

Preferentemente dicho cable es un cable de fibra óptica.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar la composición de funda de cable tal como se describió anteriormente, en el que la polimerización del copolímero de olefina multimodal comprende dos etapas de polimerización principales en presencia de un catalizador soportado de $MgCl_2$ preparado según un método que comprende las etapas de: a) obtener partículas sólidas de soporte de aducto de $MgCl_2 \cdot m OH$; b) pretratar las partículas sólidas de soporte de la etapa a) con un compuesto de metal del grupo 13; c) tratar las partículas sólidas de soporte 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 sólidas de soporte se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas sólidas de soporte 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 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 de $MgCl_2 \cdot m ROH$ 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 en fase gaseosa o reactor en fase gaseosa/reactor en fase gaseosa. El procedimiento puede incluir además una etapa de prepolimerización.

La presente invención también está dirigida al uso del catalizador soportado de $MgCl_2$ preparado según el método descrito anteriormente (también descrito en el documento de Patente WO2016097193), en la preparación de la composición de la funda del cable tal como se describe en las variantes anteriores.

Descripción detallada de la invención

- La presente invención da a conocer una composición de funda de cable que comprende un copolímero de olefina multimodal, en la que el copolímero tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm³ y una MFR₂ de 2,2-10,0 g/10 min, y la composición tiene una ESCR de al menos 2.000 horas y una contracción del cable del 0,70 % o inferior.
- Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal tiene un MFR₂ de 2,5-8,0 g/10 min. La densidad es preferentemente de 0,935-0,950 g/cm³.
- Además, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención tiene preferentemente un MFR₅ superior a 8,0, preferentemente 9,0 g/10 min, normalmente entre 8,0, preferentemente 9,0 y 25,0 g/10 min.
- Además, el copolímero de olefina multimodal tiene preferentemente un Mw de 55.000-95.000, o de 65.000-91.000. Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal tiene un Mn de 6.500-11000 o 7.000-10.500. Además, el copolímero de olefina multimodal tiene preferentemente una MWD de 7-12.
- Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención, que tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm³ y MFR₂ de 2,2-10,0 g/10 min, tiene MFR₅ de 8,0-25,0 g/10 min, Mw de 55000-95000, Mn de 6500-11000 y MWD de 7-12.
- Aún más preferentemente, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención, que tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm³ y MFR₂ de 2,5-8,0 g/10 min, tiene MFR₅ de 9,0-25,0 g/10 min, Mw de 65.000-91.000. Mn de 7.000-10.500 y MWD de 7-12.
- El copolímero de olefina multimodal en la composición de la presente invención es preferentemente una mezcla de polímero bimodal de un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular, preferentemente un homopolímero, 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.
- 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 comonomero.
- Los comonomeros comúnmente utilizados son olefinas que tienen hasta 12 átomos de carbono, tales como α -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 comonomero se selecciona de la lista que consiste en 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- Más convenientemente, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención es una mezcla de polímero bimodal de un homopolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de etileno de alto peso molecular y 1-buteno.
- Si un polímero consta de un solo tipo de monómeros, se denomina homopolímero, mientras que un polímero que consta de 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 además pueden contener comonomeros en cantidades de 0,09 % en moles o inferiores.
- Según la presente invención, el homopolímero o copolímero de bajo peso molecular tiene preferentemente una densidad de 0,930-0,975 g/cm³ y un MFR₂ de 25-1000 g/10 min, preferentemente, preferentemente de 40-400 g/10 min y el alto El copolímero de peso molecular tiene una densidad de 0,880-0,930 g/cm³ y un MFR₂ de 0,02-1,0 g/10 min, preferentemente entre 0,1 y 0,8 g/10 min.
- Preferentemente, el copolímero de olefina multimodal de la presente invención, que tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm³ y MFR₂ de 2,2-10 g/10 min, tiene MFR₅ de 8,0-25,0 g/10 min, Mw de 55.000-95.000, Mn de 6500-11000 y MWD de 7-12; y el copolímero de olefina es una mezcla de polímeros bimodal de un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular, preferentemente un homopolímero, y un copolímero de alto peso molecular en donde el homopolímero o copolímero de bajo peso molecular tiene una densidad de 0,930-0,975 g/cm³ y una MFR₂ de 25-1000 g/10 min, preferentemente de 40-400 g/10 min y el copolímero de alto peso molecular tiene una densidad de 0,880-0,930 g/cm³ y un MFR₂ de 0,02-1,0 g/10 min.
- Un experto en la materia conoce bien 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 gas.

En la producción, digamos, de un homopolímero o copolímero bimodal, normalmente se produce un primer polímero en un primer reactor bajo ciertas condiciones con respecto a la composición del monómero, la presión del gas hidrógeno, la temperatura, la presión, etc. Después de la polimerización en el primer reactor, la mezcla de reacción, incluido el polímero producido, se alimenta a un segundo reactor, donde tiene lugar la polimerización adicional en otras condiciones.

Normalmente, en el primer reactor se produce un primer polímero de alto índice de flujo de fusión (bajo peso molecular) y con una adición moderada o pequeña de comonómero, o ninguna adición de este tipo, mientras que un segundo polímero de bajo índice de flujo de fusión (alto peso molecular) y con una mayor adición de comonómero se produce en el segundo reactor. Sin embargo, el orden de estas etapas puede invertirse. Además, se puede usar un reactor adicional para producir el polímero de bajo peso molecular o el de alto peso molecular, o ambos.

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 denominado reactor de bucle.

La composición se produce preferentemente en dos o tres etapas de polimerización principales en una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa. Se prefiere especialmente que la composición se produzca en tres etapas de polimerización principales, 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 realiza como polimerización en fase gaseosa en un reactor de polimerización en fase gaseosa en el que se produce un copolímero.

Las principales etapas 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.

La polimerización en varios reactores de polimerización sucesivos se realiza preferentemente con la ayuda de un catalizador tal como se describe en el documento de Patente WO2016/097193.

El catalizador es un catalizador soportado de $MgCl_2$ preparado según un método que comprende las etapas de a) obtener partículas sólidas de soporte de aducto de $MgCl_2 \cdot m \text{ OH}$; b) pretratar las partículas sólidas de soporte de la etapa a) con un compuesto de metal del grupo 13; c) tratar las partículas sólidas de soporte 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 sólidas de soporte se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas sólidas de soporte 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 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 de $MgCl_2 \cdot m \text{ ROH}$ es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es de 0 a 6.

Normalmente se utiliza dihaluro de magnesio como material de partida para producir un vehículo. El vehículo sólido utilizado en esta invención es un vehículo en el que el alcohol está coordinado con dihaluro de Mg, preferentemente $MgCl_2$. El $MgCl_2$ se mezcla con un alcohol (ROH) y el vehículo sólido $MgCl_2 \cdot m \text{ ROH}$ se forma según los métodos conocidos en el estado de la técnica. Los materiales de soporte de $MgCl_2 \cdot m \text{ ROH}$ esféricos y granulares son adecuados para su uso en la presente invención. El alcohol es preferentemente etanol. En $MgCl_2 \cdot m \text{ ROH}$, m es de 0 a 6, más preferentemente de 1 a 4, especialmente de 2,7 a 3,3.

$MgCl_2 \cdot m \text{ ROH}$ está disponible de fuentes comerciales o puede prepararse mediante métodos descritos conocidos en el estado de la técnica. Las partículas sólidas de soporte de la presente invención pueden consistir en $MgCl_2 \cdot m \text{ ROH}$.

El compuesto de metal del grupo 13, usado en la etapa b), es preferentemente un compuesto de aluminio. Los compuestos de aluminio preferentes son cloruros de dialquilaluminio o compuestos de trialquilaluminio, por ejemplo cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y trietilaluminio o mezclas de los mismos. Lo más preferente es que el compuesto de aluminio sea un compuesto de trialquilaluminio, especialmente un compuesto de trietilaluminio.

El compuesto de metal de transición del grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de metal de transición del grupo 4 o un compuesto de vanadio y es más preferentemente un compuesto de titanio. De manera especialmente preferente, el compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno. Los

compuestos de titanio adecuados incluyen monocloruros de trialcoxi titanio, dicloruro de dialcoxi titanio, tricloruro de alcoxi titanio y tetracloruro de titanio. Preferentemente se utiliza tetracloruro de titanio.

En la fórmula (I), ejemplos de grupos alquilo C_1 a C_8 lineales o ramificados preferentes son grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo y hexilo. Ejemplos de grupos alquileo C_3 - C_8 preferentes son grupos pentileno y butileno. Los dos R_1 son preferentemente 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 son preferentemente H o un grupo alquilo C_1 a C_2 , o dos o más de los residuos R_2 a R_5 pueden formar un anillo. Lo más preferente es que R_2 a R_5 sean todos H.

Además, ambos anillos que contienen oxígeno están preferentemente saturados o parcialmente insaturados o insaturados. Más preferentemente, ambos anillos que contienen oxígeno están saturados. Ejemplos de compuestos orgánicos internos preferentes son 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, 2,2-di(2-furan)propano e isómeros o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente, se usa 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP) con sus isómeros. DTHFP es típicamente una mezcla diastereomérica 1:1 mol/mol de D,L-(rac)-DTHFP y meso-DTHFP.

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

El compuesto Al se puede añadir al vehículo sólido antes o después de añadir el compuesto orgánico interno o simultáneamente con el compuesto orgánico interno al vehículo. Lo más preferentemente en cualquier caso, m es de 2,7 a 3,3, ROH es etanol, el compuesto de aluminio es un compuesto de trialquil aluminio, tal como trietilaluminio, y como donador interno se usa 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.

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

El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros de los reactores, formando las diferentes curvas de distribución de peso molecular de estos polímeros juntas una curva de distribución de peso molecular que tiene un máximo amplio o dos máximos, es decir, el producto final es una mezcla de polímeros bimodal.

Según la presente invención, se prefiere que la cantidad de polímero de olefina que tiene un alto índice de fluidez (bajo peso molecular) represente al menos 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 flujo de fusión bajo (alto peso molecular) constituye al menos el 35 % en peso pero no más del 70 % en peso del polímero total, preferentemente el 38-65 % en peso del polímero total.

Según una realización, la composición puede comprender además una carga conductora en una cantidad de hasta el 5 % en peso, preferentemente hasta el 3 % en peso de toda la composición. La carga es convenientemente negro de humo. Preferentemente, el negro de humo se añade a la composición en una mezcla de base sobre un soporte polimérico.

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

Pueden estar presentes pequeñas cantidades de antioxidantes y/o eliminadores de ácido en ambas realizaciones mencionadas anteriormente, preferentemente, en total, de 0,01 a 1 % en peso de toda la composición.

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 pentaeritritilo y tris(2,4-di-t-butilfenilo)fosfato.

Los eliminadores de ácido adecuados son los bien conocidos por un experto en la materia. Un neutralizante de ácidos preferente es el estearato de calcio.

La composición de la funda del cable de la presente invención tiene una ESCR de al menos 2.000 horas y una contracción del cable del 0,70 % o inferior, preferentemente del 0,60 % o inferior. La contracción suele ser del 0,40 al 0,70 % o preferentemente del 0,40 al 0,60 %.

La composición tiene preferentemente una presión de extrusión de cable de 144 bar o inferior, normalmente entre 100 y 144 bar.

La composición tiene preferentemente un Eta 300 de 500 Pa.s o inferior, normalmente entre 500 y 250 Pa.s, preferentemente entre 480 y 300 Pa.s.

- 5 Preferentemente, la composición de la funda del cable tiene una ESCR de al menos 5.000 horas. El ESCR de la composición puede tener un límite superior de 20.000 horas.

- 10 Preferentemente, la composición de funda de cable de la presente invención comprende un copolímero de olefina multimodal, que tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm³ y MFR₂ de 2,2-10 g/10 min, y una contracción del cable de 0,40-0,70 %, preferentemente 0,40-0,60 %. Preferentemente, la composición también tiene Eta 300 de 250-500 Pa.s y/o una presión de extrusión del cable de 100-144 bar.

- 15 Aún más preferentemente, la composición de funda de cable de la presente invención comprende un copolímero de olefina multimodal, que tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm³ y MFR₂ de 2,5-8 g/10 min, y una contracción del cable de 0,40-0,70 %, preferentemente 0,40 %-0,60 %. Preferentemente, la composición también tiene Eta 300 de 250-500 Pa.s y/o una presión de extrusión del cable de 100-144 bar.

- 20 El uso de mezclas de polímeros de olefina multimodales del tipo descrito anteriormente da como resultado composiciones de funda de cable inventivas que tienen propiedades superiores que las composiciones de funda de cable convencionales, especialmente en lo que respecta a contracción, ESCR y procesabilidad. En particular, la contracción reducida de la composición de la funda del cable inventiva en combinación con las excelentes propiedades de ESCR y procesabilidad es una gran ventaja.

- 25 La composición de funda de cable según la presente invención se puede utilizar para producir fundas exteriores para cables, incluidos cables de alimentación así como cables de comunicación. Entre los cables de potencia, cuyas fundas exteriores pueden fabricarse ventajosamente a partir de la composición de funda de cable según la presente invención, se pueden citar los cables de alta tensión, los cables de media tensión y los cables de baja tensión.

- 30 La presente invención también se refiere a un cable que comprende la composición descrita en las variantes anteriores, teniendo dicho cable una contracción del 0,40-0,60 %.

- 35 Entre los cables de comunicación, cuyas fundas exteriores pueden fabricarse ventajosamente a partir de la composición de funda de cable según la presente invención, se pueden citar los cables de par trenzado, los cables coaxiales y los cables ópticos, preferentemente los cables de fibra óptica.

Métodos de prueba

MFR

- 40 El MFR de un polímero se determina de acuerdo con la norma ISO 1133-1 a 190 °C. La carga bajo la cual se realiza la medición se indica como subíndice. Por lo tanto, el MFR bajo una carga de 2,16 kg se indica como MFR₂. El índice de flujo de fusión MFR₂₁ se determina correspondientemente a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg y MFR₅ 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 tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero.

- 50 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 flujo de fusión La velocidad, la densidad y otras propiedades se pueden medir directamente en el material eliminado. Las propiedades correspondientes de los componentes poliméricos producidos en las etapas del reactor posteriores a la primera etapa sólo pueden determinarse indirectamente a partir de los valores correspondientes de los materiales introducidos y descargados de las respectivas etapas del reactor. El MFR₂ del componente de bajo peso molecular es el medido 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, A21 MFR₂ es el MFR₂ de la mezcla de polímeros A1+A21; A2 MFR₂ es el MFR₂ de la mezcla de polímeros A1+A21+A2.

- 60 La composición MFR₂ se mide en los gránulos obtenidos como se describe en el siguiente párrafo "Composición".

Densidad

- 65 La densidad del polímero se mide según la norma ISO 1183-1:2004 Método A en una muestra moldeada por compresión preparada según la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se expresa en kg/m³.

ESCR

Por ESCR (resistencia al agrietamiento por tensión ambiental) se entiende la resistencia del polímero a la formación de grietas bajo la acción de una tensión mecánica y un reactivo en forma de un tensioactivo. La ESCR se determina de acuerdo con la norma IEC 60811-406, método B. El reactivo empleado es 10 % en peso de Igepal CO 630 en agua. Los materiales se prepararon según las instrucciones para HDPE de la siguiente manera: Los materiales se prensaron a 165 °C hasta un espesor de 1,75 - 2,00 mm. La muesca tenía una profundidad de 0,30 - 0,40 mm.

Eta300

La caracterización de polímeros fundidos mediante mediciones de cizallamiento dinámico cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizan en un reómetro rotacional controlado por tensión Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placa paralela de 25 mm. Las mediciones se realizan sobre placas moldeadas por compresión, utilizando una atmósfera de nitrógeno y estableciendo una tensión dentro del régimen viscoelástico lineal. Los ensayos de corte oscilatorio se realizan a una temperatura de 190 °C aplicando un rango de frecuencia entre 0,01 y 628 rad/s y fijando una separación de 1,3 mm.

En un experimento de corte dinámico, la sonda se somete a una deformación homogénea con una deformación de corte o tensión de corte sinusoidal variable (modo controlado por tensión y tensión, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la sonda se somete a una deformación sinusoidal que puede expresarse como

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

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de tensión sinusoidal resultante puede estar dada por

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

donde

σ_0 y γ_0 son las amplitudes de tensión y deformación, respectivamente,

ω es la frecuencia angular,

δ es el cambio de fase (ángulo de pérdida entre la deformación aplicada y la respuesta al estrés),

t es el tiempo.

Los resultados de las pruebas dinámicas generalmente se expresan mediante varias funciones reológicas diferentes, a saber, el módulo de almacenamiento de corte G' , el módulo de pérdida de corte, G'' , el módulo de corte complejo, G^* , la viscosidad de corte complejo, η^* , la viscosidad de corte dinámico, η' , el componente desfasado de la viscosidad de corte complejo η'' y la tangente de pérdida, $\tan \delta$ que se puede expresar de la siguiente manera:

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

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

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

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

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

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

Los valores de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) se obtienen en función de la frecuencia (ω). De este modo, por ejemplo, Eta0,05 se utiliza como abreviatura para la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,05 rad/s o Eta300 se utiliza como abreviatura para la viscosidad compleja a una frecuencia de 300 rad/s.

Contenido de la carga

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

Contenido de comonomero

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

Los espectros cuantitativos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se registran en estado fundido utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funciona a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registran utilizando un cabezal de sonda de giro de ángulo mágico (MAS, por sus siglas en inglés) optimizado ^{13}C de 7 mm a 150 °C utilizando gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos. Se empaquetan aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de circonio de diámetro exterior de 7 mm y se hacen girar a 4 kHz. Esta configuración se elige principalmente por la alta 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 emplea excitación estándar de pulso único utilizando el NOE transitorio con retrasos de reciclaje cortos de 3 s (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. Se elige esta configuración debido a su alta sensibilidad hacia contenidos bajos de comonomero.

Los espectros cuantitativos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se procesan, integran y las propiedades cuantitativas se determinan mediante programas de automatización de análisis espectral personalizados. Todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la señal de metileno en masa ($\delta+$) a 30,00 ppm (J. Randall, Macromol. Ciencia, 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 calculados 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 de 1-buteno aislado se cuantifica utilizando la integral de la señal a 39,84 ppm asignada a los sitios $\cdot\text{B}_2$, teniendo en cuenta el número de sitios de informes por comonomero:

$$B = I_{\cdot\text{B}_2}$$

Cuando se observan las señales características resultantes de la incorporación consecutiva de 1-buteno, es decir, secuencias de comonomero EBBE, dicha incorporación consecutiva de 1-buteno se cuantifica usando la integral de la señal a 39,4 ppm asignada a los sitios $\alpha\text{B}_2\text{B}_2$ que representan el número de sitios de informes por comonomero:

$$BB = 2 * I_{\alpha\text{B}_2\text{B}_2}$$

Cuando también se observan las señales características resultantes de la incorporación no consecutiva de 1-buteno, es decir, secuencias de 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 $\beta\text{B}_2\text{B}_2$ que representan el número de sitios de notificación por comonomero:

$$\text{BEB} = 2 * I_{\beta\text{B}_2\text{B}_2}$$

Debido a la superposición de los sitios $\cdot\text{B}_2$ y $\beta\text{B}_2\text{B}_2$ del 1-buteno aislado (EEBEE) y no incorporado de forma no consecutiva (EBEBE), respectivamente, la cantidad total de incorporación de 1-buteno aislado se corrige en función de la cantidad de 1-buteno no consecutivo presente. :

$$B = I_{.82} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

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

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

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:

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

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

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

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

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

A continuación, la fracción molar total de 1-buteno en el polímero se calcula como:

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

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

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

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

Los promedios de peso molecular (Mw y Mn), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita por el índice de polidispersidad, $PDI = Mw/Mn$ (donde 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, por sus siglas en inglés) según las normas ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-12 utilizando las siguientes fórmulas:

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

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

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

Un instrumento GPC de alta temperatura, equipado con un detector de infrarrojos (IR) (IR4 o IR5 de PolymerChar (Valencia, España) o un refractómetro diferencial (RI) de Agilent Technologies, equipado con 3 Agilent-PLgel Olexis y 1 Agilent-PLgel Olexis Guard. Se utilizan columnas. Como disolvente y fase móvil se

utiliza 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol). El sistema cromatográfico funciona a 160 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectan 200 µL 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.

El juego de columnas se calibra mediante calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con 19 estándares estrechos de poliestireno (PS) MWD en el rango de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol. Los estándares de PS se disuelven a temperatura ambiente durante varias horas. La conversión del peso molecular máximo del poliestireno en pesos moleculares de poliolefina se logra utilizando la ecuación de Mark Houwink y las siguientes constantes de Mark Houwink:

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

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

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

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

Todas las muestras se preparan en el rango 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 y continua.

Como se sabe en el estado de la técnica, el peso molecular promedio en peso de una mezcla se puede calcular si los pesos moleculares de sus componentes se conocen de acuerdo con:

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

donde 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".

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

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

donde 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

El ensayo de flexión se lleva a cabo según el método de la norma ISO 178 utilizando muestras moldeadas por compresión producidas según la norma EN ISO 1872-2. El módulo de flexión se determina a una velocidad de la cruceta de 2 mm/min.

Resistencia a la tracción y tensión a la tracción

La prueba de tracción se mide según la norma ISO 527. La velocidad de la cruceta para probar la resistencia a la tracción y los alargamientos es de 50 mm/min. Se utilizan muestras de prueba producidas según se describe en la norma EN ISO 1872-2, tipo de muestra: 5A según la norma ISO 527-2.

Shore D

Shore D (1s) se determina según la norma ISO868 en una muestra moldeada con un espesor de 4 mm. La dureza Shore se determina 1 segundo después de que el pie de presión esté en contacto firme con la muestra. La muestra se moldea según la norma EN ISO 1872-2.

Extrusión de cables

La extrusión del cable se realiza en una línea de cable Nokia-Maillefer. El extrusor tiene cinco zonas de temperatura con temperaturas de 170/175/180/190/190 °C y el cabezal del extrusor tiene tres zonas con temperaturas de 210/210/210 °C. El tornillo extrusor es un tornillo barrera del diseño Elise. La matriz es de

tipo semitubo con 5,9 mm de diámetro 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 la criba y el consumo actual de la extrusora.

5

Contracción del cable

La contracción de la composición se determina con las muestras de cable obtenidas de la extrusión del cable. Los cables se acondicionan en sala constante al menos 24 horas antes del corte de las muestras. Las condiciones en la habitación constante son 23 ± 2 °C y 50 ± 5 % de humedad. Las muestras se cortan a 400 mm a una distancia mínima de 2 m de los extremos del cable. Se acondicionan además en una habitación 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 les deja enfriar a temperatura ambiente y luego se miden. La contracción se calcula según la siguiente fórmula:

10

15

$$[(L_{\text{Antes}} - L_{\text{Después}}) / L_{\text{Antes}}] \times 100 \%,$$

donde L es la longitud.

20

Ejemplos

El ejemplo comparativo 1 (CE1) son los productos comerciales Borstar®HE6067. Se prepara utilizando el catalizador (I) (Lynx 200), que es un catalizador Ziegler-Natta disponible comercialmente fabricado y suministrado por BASF.

25

El ejemplo comparativo 2 (CE2) se prepara según las mismas etapas del procedimiento descritas en relación con los ejemplos comparativos 3 y 4 (CE3-CE4) y los ejemplos inventivos (IE1-IE5) con la única excepción de que se usa catalizador (I) en lugar de catalizador (II).

30

Catalizador (II)

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

35

Preparación de material de soporte pretratado

Un reactor de acero inoxidable con camisa de 160 dm³ equipado con un elemento de mezcla helicoidal se presuriza con N₂ a 2,0 barg y se despresuriza hasta 0,2 barg hasta que el nivel de O₂ sea inferior a 3 ppm. A continuación, se carga el recipiente 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 min a 40 rpm. El soporte MgCl₂*3EtOH (6,5 kg; DTHFP/Mg = 0,1 mol/mol; 27,5 mol de Mg; Mg 10,18 % en peso, d₁₀ = 9,5 µm, d₅₀ = 17,3 µm y d₉₀ = 28,5 µm, en forma granular) se añade al reactor con agitación. Esta suspensión se enfría a aproximadamente -20 °C y la solución al 33 % en peso de trietilaluminio (29,4 kg, 84,3 moles de Al; Al/EtOH = 1,0 mol/mol) en heptano se añade en alícuotas durante 2,5 h mientras se mantiene la temperatura por debajo de 10 °C. Después de la adición de TEA, la mezcla de reacción se calienta gradualmente a 80 °C durante un período de 2,4 h y se mantiene a esta temperatura durante 20 min más a 40 rpm. Se deja reposar la suspensión durante 10 min y las aguas de base se eliminan a través de una red filtrante de 10 µm en el fondo del reactor durante 15 min. El recipiente se carga con tolueno caliente (43 kg) y luego se agita a 40 rpm durante 38 min a 55-70 °C. Se deja reposar la suspensión durante 10 min a 50-55 °C y se retira el líquido a través de una red de filtro de 10 µm en el fondo del reactor durante 15 min.

40

45

50

Preparación del catalizador

El recipiente que contiene el material de soporte pretratado se carga con tolueno (43 kg) y luego se enfría hasta aproximadamente 30 °C. Se añade TiCl₄ puro (5,17 kg, 27,5 mol; Ti/Mg = 1,0 mol/mol). La suspensión obtenida se calienta a aproximadamente 90 °C durante un período de 2 h y se mantiene a esta temperatura durante 1 h adicional con agitación a 40 rpm. La suspensión se deja reposar durante 10 min a aproximadamente 90 °C y las aguas de base se eliminan a través de una red de filtro de 10 µm en el fondo del reactor durante 15 min. El material sólido obtenido se lava dos veces con tolueno (43 kg cada uno) a ~90 °C y una vez con heptano (34 kg) a ~40 °C. Estas tres etapas de lavado utilizan la misma secuencia de eventos: adición de solvente precalentado (90 o 40 °C), luego agitación a 40 rpm durante 30 min, permitiendo que el sólido se asiente durante 10 min, y luego eliminación del líquido a través de una red de filtro de 10 µm en el fondo del reactor durante 15 min.

60

65

El catalizador obtenido se mezcla con 20 kg de aceite blanco y se seca durante 4 h a 40-50 °C con flujo de

nitrógeno (2 kg/h) y vacío (-1 barg). Se extrae el catalizador del reactor y se lava el reactor con otros 20 kg de aceite y se lleva al mismo tambor. El rendimiento del catalizador seco es de 3,60 kg (82,2 % basado en Mg).

Polimerización

En una planta de polimerización que consta de un reactor de prepolimerización, dos reactores de bucle conectados en serie a un reactor de fase gaseosa y que implica el uso de uno de los catalizadores como se especifica anteriormente, copolímeros de etileno bimodales para los ejemplos comparativos CE2-CE4, y ejemplos inventivos IE1- IE5 se obtienen de la siguiente manera:

Prepolimerización (A1)

El objetivo principal del reactor de prepolimerización es asegurar una buena morfología del producto final. En el reactor de prepolimerización, el catalizador se recubre con un polímero que evita que la partícula del catalizador se rompa en pedazos más pequeños cuando entra al reactor de bucle. Esto minimiza los granos 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.

Primer reactor de bucle (A21)

En este reactor, una parte del homopolímero de etileno se produce mediante la polimerización de etileno en presencia de hidrógeno. La relación molar entre el tipo de catalizador de hidrógeno y etileno y otras condiciones del procedimiento se presentan en la tabla 1 para los ejemplos comparativos y en la tabla 3 para los ejemplos inventivos. En el primer reactor de bucle no se alimenta ningún copolímero al reactor. De la polimerización previa queda la pequeña cantidad de copolímero indicada en las tablas.

Los valores MFR_2 de los homopolímeros de etileno resultantes (A21 MFR_2) también se presentan en las tablas 1 y 3.

Segundo reactor de bucle (A2)

En este reactor, se produce más homopolímero de etileno mediante la polimerización de etileno en presencia de hidrógeno. Las condiciones del procedimiento se presentan en las tablas 1 y 3. En el segundo reactor de bucle no se alimenta ningún copolímero a la reacción. De la polimerización previa queda la pequeña cantidad de copolímero indicada en las tablas.

Los valores resultantes del homopolímero de etileno MFR_2 (A2 MFR_2) también se presentan en las tablas 1 y 3.

Reactor de fase gaseosa (A3)

En este reactor, los copolímeros de etileno se producen mediante la polimerización de etileno y 1-buteno que se añade activamente al reactor. Las condiciones del procedimiento se presentan en las tablas 1 y 3, 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. La densidad del copolímero de etileno resultante, MFR_2 , los valores de MFR (densidad del mezclador A3, MFR_2 y MFR_5) se presentan en las tablas 1 y 3.

Composición

A continuación, la mezcla de polímeros se combina con negro de humo, dos antioxidantes y un neutralizante de ácidos.

El negro de humo se presenta en forma de una mezcla maestra, CB MB, que es una composición que consiste en 60,39 % de HDPE, 0,11 % de pentaeritritilo-tetrakis(3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato (antioxidante) y 39,5 % de negro de humo. El antioxidante 1 es pentaeritritilo-tetrakis(3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato. El antioxidante 2 es tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato. El neutralizante de ácidos es el estearato de calcio.

La cantidad de cada componente, que se presenta en las tablas 1 y 3, se expresa en % en peso de la composición total.

Las partículas de polímero se mezclan con aditivos y se extruyen formando gránulos como se conoce en el estado de la técnica. Preferentemente se utiliza una extrusora de doble tornillo contrarrotativo para la etapa de extrusión. Estas extrusoras las fabrican, por ejemplo, Kobe y Japan Steel Works. Un ejemplo adecuado de tales extrusoras se describe en el documento de Patente EP-A-1600276. Normalmente, la entrada de energía

específica (SEI, por sus siglas en inglés) durante la extrusión está dentro del rango de 100 a 200 kWh/tonelada.

Resultados

Las tablas 2 y 4 muestran muchas propiedades presentadas por las composiciones comparativas e inventivas o por los cables correspondientes. Al comparar los resultados, es evidente que las composiciones de funda de cable de la presente invención exhiben propiedades mejoradas en cuanto a contracción, en combinación con excelentes propiedades mecánicas. También se mejora la procesabilidad de las composiciones de funda de cable de la presente invención, que se puede deducir de los valores de MFR₂, MFR₅, Eta300, la presión de extrusión del cable y los valores de corriente.

En particular, las composiciones de la presente invención tienen mejor procesabilidad y contracción reducida que el producto comercializado Borstar® HE6067 (CE1).

Las propiedades mecánicas se mantienen a niveles comparables.

Tabla 1

		CE1-HE6067	CE2	CE3	CE4
Catalizador		(I)	(I)	(II)	(II)
División A1	%		2,0	2,7	3,0
Alimentación A1 C4	g/h		50,7	49,9	50,0
Alimentación A1 H2	g/h		1	10	10
Alimentación de catalizador	g/h		2,2	12,5	11,2
Alimentación de cocatalizador	g/h		5	24,0	24,5
A21 H2/C2	moles/kmol		857,9	724,0	542,6
A21 C4/C2	moles/kmol			6,2	5,6
División A21	%		9,4	13,1	22,7
A21 MFR2	g/10min		308,0	133,0	184,0
A2 H2/C2	moles/kmol		693,5	614,1	521,2
A2 C4/C2	moles/kmol			4,3	1,8
División A2	%		33,5	26,6	32,9
A2 MFR2	g/10min		314,0	344,0	256,0
A3 H2/C2	moles/kmol		161,8	209,7	62,8
A3 C4/C2	moles/kmol		213,0	219,5	412,3
División A3	%	56,5	56,1	57,5	41,4
Densidad del mezclador A3	kg/m ³	942	943,7	943,1	942,4
Mezclador A3 MFR2	g/10min	1,6	1,57	1,87	1,18
Mezclador A3 MFR5	g/10min		5,94	6,08	4,87
Antioxidante 1	% en peso	0,15	0,15	0,15	0,15
Antioxidante 2	% en peso	0,15	0,15	0,15	0,15
Neutralizante de ácidos	% en peso	0,1	0,1	0,1	0,1
CB MB	% en peso	6,6	6,6	6,6	6,6
Densidad de la composición	kg/m ³	954	952,7	959,7	958,4
MFR2 de la composición	g/10min	1,7	1,56	1,73	1,19

Tabla 2

		CE1-HE6067	CE2	CE3	CE4
Eta 300	Pa.s	522	543	621	525
Mn		7665	8195	9060	7710
Mw		112500	120000	97900	114000
MWD		14,72	14,64	10,80	14,83
RMN C4	% molar	1,66	1,72	1,60	2,24
Deformación por tracción en la rotura	%	918	n / A.	944	758
Tensión de tracción en rotura	MPa	28,4	n / A.	32,5	29,2
Contracción	%	1,05	0,88	1,01	0,98
Shore D (1s)		62,2	59,8	59,8	58,8
ESCR	h	5000+	n / A.	5000+	5000+
CB (medido)	% en peso	n / A.	2,36	2,33	2,82
Módulo de flexión	MPa	900	n / A.	979	870
Presión de extrusión del cable en la pantalla	bar	161	172	173	145
Consumo de corriente de extrusión de cable	amperio	54	52	58	49
n / a = no disponible					

Tabla 3

		IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Catalizador		(II)	(II)	(II)	(II)	(II)
División A1	%	2,7	2,5	2,8	3,0	3,0
Alimentación A1 C4	g/h	14,0	50,0	1,9	50,0	50,0
Alimentación A1 H2	g/h	10	10	10	10	10
Alimentación de catalizador	g/h	13,1	12,0	12,0	12,0	10,4
Alimentación de cocatalizador	g/h	25,0	31,0	31,0	24,5	23,0
A21 H2/C2	moles/kmol	795,6	536,0	562,3	674,2	201,8
A21 C4/C2	moles/kmol	1,2	5,9	0	5,5	6,4
División A21	%	13,3	16,6	19,3	22,8	22,8
A21 MFR2	g/10min	147,0	192,0	144,0	180,0	25,0
A2 H2/C2	moles/kmol	676,6	457,2	536,4	545,0	292,7
A2 C4/C2	moles/kmol	0	2,7	0	1,9	0,7
División A2	%	27,1	24,7	28,9	33,1	33,4
A2 MFR2	g/10min	332,0	224,0	224,0	340,0	49,0
A3 H2/C2	moles/kmol	297,1	281,4	144,8	151,0	142,7
A3 C4/C2	moles/kmol	301,2	293,5	338,8	422,0	419,3
División A3	%	56,9	56,3	49,0	41,0	40,8
Densidad del mezclador A3	kg/m ³	944,1	946,1	942,0	943,6	939,1
Mezclador A3 MFR2	g/10min	6,89	6,12	2,88	6,56	3,62
Mezclador A3 MFR5	g/10min	22,40	20,20	9,96	23,00	12,30
Antioxidante 1	% en peso	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Antioxidante 2	% en peso	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15

ES 2 985 969 T3

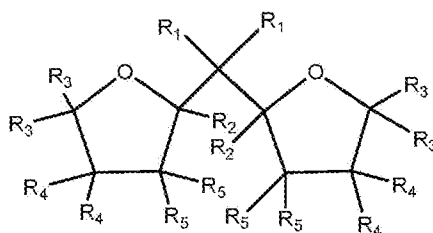
		IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Neutralizante de ácidos	% en peso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CB MB	% en peso	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Densidad de la composición	kg/m ³	957,5	955,6	955,8	958,9	953,9
MFR2 de la composición	g/10min	7,14	6,28	2,80	6,29	3,55

Tabla 4

		IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Eta 300	Pa.s	359	386	477	311	471
Mn		8290	8900	8275	7305	10150
Mw		70800	73100	90850	75000	83600
MWD		8,54	8,22	10,98	10,26	8,22
RMN C4	% molar	2,09	2,08	2,10	2,32	2,68
Deformación por tracción en la rotura	%	999	1006	890	747	967
Tensión de tracción en rotura	MPa	24,67	24,91	27,91	19,33	24,78
Contracción	%	0,45	0,47	0,53	0,45	0,44
Shore D (1s)		59,3	58,6	54,3	58,5	56,1
ESCR	h	5000+	5000+	5000+	5000+	5000+
CB (medido)	% en peso	2,96	2,27	2,30	2,95	2,78
Módulo de flexión	MPa	943	926	935	1008	807
Presión de extrusión del cable en la pantalla	bar	113	121	140	101	144
Consumo de corriente de extrusión de cable	amperio	44	45	47	40	50

REIVINDICACIONES

1. Composición de funda de cable que comprende un copolímero de olefina multimodal, en la que el copolímero de olefina multimodal tiene una densidad de 0,935-0,960 g/cm³ medida según la norma ISO 1183-1:2004 en una muestra moldeada por compresión preparada según la norma EN ISO 1872-2; y MFR₂ de 2,2-10,0 g/10 min medido según la norma ISO 1133-1 a 190 °C, y la composición tiene ESCR de al menos 2.000 horas medido según la norma IEC 60811-406, método B y contracción del cable de 0,70 % o inferior medido tal como se describe en la descripción.
2. Composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero de olefina multimodal tiene un MFR₂ de 2,5-8,0 g/10 min medido según la norma ISO 1133-1 a 190 °C.
3. Composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el copolímero de olefina multimodal tiene un Mw de 55.000-95.000 g/mol.
4. Composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una presión de extrusión de cable de 144 bar o inferior medida tal como se describe en la descripción.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un Eta 300 de 500 Pa.s o inferior medido tal como se describe en la descripción.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de olefina multimodal es una mezcla de polímero 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 o 1-octeno.
7. Composición según la reivindicación 6, en la que la mezcla de copolímeros de olefinas multimodales es una mezcla de polímeros bimodales de un homopolímero de etileno de bajo peso molecular y un copolímero de etileno de alto peso molecular y 1-buteno.
8. 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 toda la composición.
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que consiste esencialmente en el copolímero de olefina multimodal.
10. Cable que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, teniendo dicho cable una contracción del 0,70 % o inferior medida tal como se describe en la descripción.
11. Cable según la reivindicación 10, que es un cable de fibra óptica.
12. Procedimiento para preparar la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la polimerización del copolímero de olefina multimodal comprende dos etapas de polimerización principales en presencia de un catalizador soportado de MgCl₂ preparado según un método que comprende las etapas de a) obtener partículas sólidas de soporte de aducto de MgCl₂*m OH; b) pretratar las partículas sólidas de soporte de la etapa a) con un compuesto de metal del grupo 13; c) tratar las partículas sólidas de soporte pretratadas de la etapa b) con un compuesto de metal de transición del grupo 4 a 6; d) recuperar el componente catalizador sólido; en donde las partículas sólidas de soporte se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas sólidas de soporte en la etapa c)



Fórmula (I)

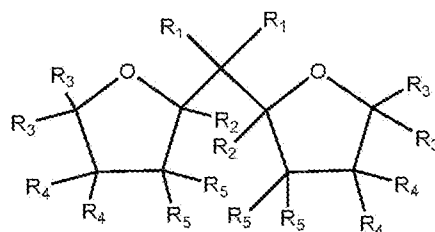
- y en donde en la fórmula (I), R₁ a R₅ son iguales o diferentes y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈

lineal o ramificado, o un grupo alquileo C₃-C₈, o dos o más de R₁ a R₅ pueden formar un anillo, los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados, y R en el aducto de MgCl₂*mROH es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es de 0 a 6.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que las dos etapas principales de polimerización son una combinación de reactor de bucle/reactor en fase gaseosa o reactor en fase gaseosa/reactor en fase gaseosa.

14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, que incluye además una etapa de prepolimerización.

15. Uso en la preparación de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 de un catalizador soportado de MgCl₂ preparado según un método que comprende las etapas de a) obtener partículas sólidas de soporte de aducto de MgCl₂*m OH; b) pretratar las partículas sólidas de soporte de la etapa a) con un compuesto de metal del grupo 13; c) tratar las partículas sólidas de soporte pretratadas de la etapa b) con un compuesto de metal de transición del grupo 4 a 6; d) recuperar el componente catalizador sólido; en donde las partículas sólidas de soporte se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas sólidas de soporte en la etapa c)



Fórmula (I)

y en donde en la fórmula (I), R₁ a R₅ son iguales o diferentes y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquileo C₃-C₈, o dos o más de R₁ a R₅ pueden formar un anillo, los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados, y R en el aducto de MgCl₂*mROH es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es de 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
- WO 2016097193 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.** *Polymer*, 2009, vol. 50, 2373
- **POLLARD et al.** *Macromolecules*, 2004, vol. 37, 813
- **KLIMKE et al.** *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, vol. 207, 382
- **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