

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 390 266

(51) Int. CI.:

C08L 23/04

C08L 23/06

H01B 3/30

H01R 9/00

H01B 9/00

(2006.01)

H01B 11/00

(2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 02000528 .6
- (96) Fecha de presentación: **09.01.2002**
- 97) Número de publicación de la solicitud: **1327664** 97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**
- 64 Título: Camisa de cable pigmentada que comprende pigmentos coloreados
- 45 Fecha de publicación de la mención BOPI: **08.11.2012**
- (73) Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%) P.O. BOX 330 06101 PORVOO, FI

- 45 Fecha de la publicación del folleto de la patente: **08.11.2012**
- (72) Inventor/es:

DAMMERT, RUTH; NILSSON, MAGNUS y PERSSON, MAGNUS

(74) Agente/Representante: DURÁN MOYA, Luis Alfonso

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

Camisa de cable pigmentada que comprende pigmentos coloreados

- La presente invención se refiere a una camisa de cable pigmentada que comprende una composición de polímero que comprende una poliolefina multimodal, preferentemente polietileno, y una composición de pigmento que comprende un pigmento de color, a un procedimiento para la preparación de dicha camisa de cable pigmentada, en el que la camisa del cable se prepara por coextrusión de dicha composición de polímero y dicha composición de pigmento, así como a la utilización de un pigmento de color para la preparación de una camisa de cable pigmentada que comprende una composición de polímero que comprende una poliolefina multimodal, preferentemente polietileno, y una composición de pigmento que comprende dicho pigmento de color y a la utilización de una poliolefina multimodal, preferentemente polietileno, para la preparación de una camisa de cable pigmentada que comprende una composición de polímero que comprende dicha poliolefina multimodal y una composición de pigmento que comprende dicha poliolefina multimodal y una composición de pigmento que comprende un pigmento de color.
 - Los cables, tales como los cables de alimentación o de comunicación, comprenden habitualmente un núcleo interior que comprende un elemento conductor, tal como un cable metálico o una fibra de vidrio y una o más capas exteriores con fines de recubrimiento y protección. La más externa de estas capas, que tiene principalmente un fin de protección, generalmente se denomina camisa de cable o cubierta externa.
 - Es conocido preparar camisas de cables con composiciones de polímero que comprenden principalmente poliolefinas, en particular polietileno. Los diversos sectores de aplicación para los diferentes tipos de cables hacen necesario que la camisa del cable cumpla una serie de requisitos, que, como mínimo parcialmente, son diferentes o incluso contradictorios entre sí.
 - Entre las propiedades importantes del material utilizado como camisa de cable se encuentran una buena capacidad de procesado, por ejemplo, el material debe ser procesable en un amplio intervalo de temperaturas, la inmunidad al agrietamiento por estrés ambiental y un bajo encogimiento de la camisa de cable final.
- 30 En particular, es conocido que el elevado encogimiento del material de la camisa, por ejemplo, crea tensiones en las fibras de los cables de fibra óptica que, a su vez, produce atenuación (pérdida de transmisión) en el cable. Además, el bajo encogimiento longitudinal es de gran importancia para el diseño de accesorios para cables de alimentación porque existe un riesgo de que, bajo calentamiento, la camisa de cable pueda deslizarse hacia fuera de la cobertura de protectora, dejando así el accesorio sin protección contra los elementos externos. Tal como muestran estos ejemplos, el bajo encogimiento es una de las propiedades más importantes de las camisas de cables.
 - Además, es conocida la adición de pigmentos a una composición de polímero de camisa de cable con el fin de cambiar el color natural de la camisa producida. Por ejemplo, se conoce la adición de negro carbón a una composición de camisa de cable para producir una camisa de cable negra. La coloración de una camisa de cable puede ser necesaria por razones de seguridad, por ejemplo, para caracterizar la naturaleza del cable.
 - Es conocida la utilización de todo tipo de pigmentos diferentes que comprenden pigmentos inorgánicos y orgánicos para la pigmentación de camisas de cable convencionales a base de poliolefina/polietileno unimodal. Además, se conoce que la naturaleza particular del pigmento no influye negativamente en las propiedades, en particular el encogimiento, de estas camisas de cable convencionales.
 - Son conocidas camisas de cable que comprenden una poliolefina multimodal, en particular polietileno, que tienen propiedades de procesado y mecánicas mejoradas, tales como bajo encogimiento, alta resistencia mecánica, alto acabado superficial y una gran resistencia a las tensiones ambientales. Dichas camisas de cable se conocen por ejemplo, del documento WO 97/03124. Por tanto, es deseable producir camisas de cable coloreadas que comprenden una poliolefina multimodal.
- El documento US 6.329.054 se refiere a una composición de envoltura de cable y se da a conocer su utilización como envoltura externa para un cable de alimentación o un cable de comunicación. La composición de envoltura del cable es una mezcla multimodal de polímeros de olefina, preferentemente bimodal, preferentemente plásticos de etileno, que tienen una densidad de aproximadamente 0,915-0,955 g/cm³ y un índice de fluidez de aproximadamente 0,1-0,3 g/10 min, comprendiendo dicha mezcla de polímeros de olefina, como mínimo, un primer y un segundo polímero de olefina, de los cuales el primero tiene una densidad y un índice de fluidez seleccionados de (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. Preferentemente, la mezcla de polímeros de olefina ha sido obtenida por polimerización con catalizadores de coordinación, como mínimo, de una olefina alfa en varias etapas, preferentemente en dos etapas, que comprenden un reactor de bucle/un reactor de fase gaseosa o un reactor de fase gaseosa/un reactor de fase gaseosa, mediante la polimerización o la copolimerización de etileno en la primera etapa y la copolimerización de etileno con buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno en la segunda etapa.

15

20

25

40

45

El documento US 5.718.974 se refiere a un cable que comprende uno o más medios de comunicación o conductores eléctricos, o un núcleo de dos o más medios de comunicación o conductores eléctricos, estando rodeado cada medio de comunicación, conductor eléctrico o núcleo, como mínimo, por dos capas, una capa aislante interna y una capa de camisa externa. La capa de camisa comprende una mezcla *in situ* de dos copolímeros de etileno y una o más olefinas alfa que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. La mezcla presenta una proporción Mw/Mn en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22; un índice de fluidez en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,5 gramos por 10 minutos; una proporción de índice de fluidez en el intervalo de aproximadamente 55 a aproximadamente 135; un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 250.000; y una densidad, como mínimo, de 0,915 gramos por centímetro cúbico.

10

Sin embargo, se ha encontrado que en camisas de cable preparadas con composiciones de polímeros que comprenden una poliolefina multimodal, el encogimiento se ve afectado negativamente por la incorporación de pigmentos, lo que, a su vez, afecta negativamente a las propiedades protectoras de la camisa de cable.

Por lo tanto, la presente invención se basa en el descubrimiento de que la influencia negativa sobre el encogimiento de una camisa de cable pigmentada que comprende una composición de polímero que comprende una poliolefina multimodal, sólo se puede evitar si se utilizan pigmentos particulares.

Por lo tanto, la presente invención da a conocer una camisa de cable pigmentada que comprende una composición de polímero que comprende una poliolefina multimodal, preferentemente polietileno, y una composición de pigmento que comprende un pigmento de color, en el que una mezcla de dicha composición de pigmento y dicha composición de polímero muestra un diámetro promedio de esferulitas, tal como se determina según el método de disolución-recristalización, que es, como máximo, un 50% menor que el diámetro medio de esferulitas en la composición de polímero no mezclada, tal como se determina según el método de disolución-recristalización.

25

- El término "composición de polímero no mezclada" se refiere a la composición de polímero que comprende una poliolefina multimodal que no se ha mezclado con la composición de pigmento.
- En la camisa de cable de la presente invención, una mezcla de dicha composición de pigmento y dicha composición de polímero también puede tener un diámetro promedio de las esferulitas, tal como se determina según el método de disolución-recristalización, mayor que el diámetro promedio de las esferulitas en la composición de polímero no mezclada, tal como se determina según el método de disolución-recristalización.
- Preferentemente, en la camisa de cable pigmentada de la presente invención, la mezcla de dicha composición de pigmento y dicha composición de polímero muestra un diámetro promedio de esferulitas, tal como se determina según el método de disolución-recristalización, que es, como máximo, un 30% menor, más preferentemente, como máximo, un 10 % menor que el diámetro promedio de las esferulitas en la poliolefina multimodal no mezclada, tal como se determina según el método de disolución-recristalización.
- Más preferentemente, en la camisa de cable pigmentada, la mezcla de dicha composición de pigmento y dicha composición de polímero muestra un diámetro promedio de esferulitas, tal como se determina según el método de disolución-recristalización, de 5 micrómetros o más, preferentemente de 10 micrómetros o más y de la forma más preferente de 15 micrómetros o más.
- Además, la camisa de cable pigmentada, que comprende una composición de polímero que comprende una poliolefina multimodal, preferentemente polietileno, y una composición de pigmento que comprende un pigmento de color, en el que dicha camisa de cable si es producida por coextrusión de dicha composición de polímero y dicha composición de pigmento a una temperatura de extrusión de 210°C y una temperatura de enfriamiento de 23°C, puede tener un encogimiento a 100°C/24h que es, como máximo, un 30% mayor que el encogimiento a 100°C/24h de una camisa de cable producida por extrusión solamente de la composición de polímero bajo las mismas condiciones.
 - Preferentemente, la camisa de cable pigmentada tiene un encogimiento a 100°C/24h que es, como máximo, un 20% mayor, más preferentemente, como máximo, un 10% mayor, que el encogimiento a 100°C/24h de una camisa de cable producida por extrusión de la composición de polímero sola.
 - Más preferentemente, la camisa de cable pigmentada tiene un encogimiento total del 1,8% o menos a 100°C/24h, más preferentemente del 1,5% o menos a 100°C/24h y aún más preferentemente del 1,2% o menos a 100°C/24h.
- 60 El pigmento puede ser un pigmento sin alabeo o con poco alabeo seleccionados de: PY 168, PY 93, PY 95, PY 199, PY 191:1, PY 120, PY 180, PY 181, PY 191, PY 62, PO 71, PO 64, PO 72, PR 220, PR 177, PR 53:1, PR 272, PR 254, PR 48:3, PR 57:1, PR 202, PR 122, PR 48:2, PR 170, PR 247, PR 247:1, PV 19, PV 37, PB 29, PB 28, PB 36, PG 17, PG 19, PG 26, PG 50 y mezclas de los mismos.
- Más preferentemente, el pigmento es un pigmento sin alabeo.

Las camisas de cable pigmentadas, según cualquiera de las realizaciones de la presente invención, muestran un encogimiento que no afecta negativamente el objetivo de protección de la camisa. Por lo tanto, es posible preparar camisas de cable con diferentes colores, que se beneficien de las propiedades ventajosas que provienen del contenido de una poliolefina multimodal sin ser afectadas negativamente por la incorporación de pigmentos.

5

Dado que en la práctica las camisas de cable pigmentadas a menudo contienen más de un tipo de pigmento, la presente invención también comprende esas combinaciones, es decir, se utilizan mezclas de diferentes pigmentos. Sin embargo, estas mezclas deben, por supuesto, cumplir con los requisitos establecidos para las realizaciones de la presente invención descritas anteriormente.

10

Las características de cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, incluyendo sus características preferentes, son variantes preferentes de todas las otras realizaciones.

15

A continuación, se explican con más detalle algunos de los términos utilizados para definir el objetivo de la presente invención.

. •

Las esferulitas son estructuras que se conoce que aparecen en polímeros cristalizados a partir de la masa fundida, que tienen apariencia similar a esfera y diámetros que, por lo general, se encuentran en el intervalo de 0,5 a 100 micrómetros. Para mayor explicación de este tema se hace referencia, por ejemplo, a D.C. Bassett, "Principles of Polymer Morphology", Cambridge University Press 1981 y A.E. Woodward, "Understanding Polymer Morphology", Hanser Gardner Publications, 1995.

20

Para determinar la naturaleza y el tamaño de las esferulitas, se ha desarrollado un nuevo método denominado como "método de disolución-recristalización". Este método se describe en detalle en la sección experimental.

25

El encogimiento se determina después de la extrusión de una muestra de cable a 210°C. La medición del encogimiento se describe en detalle en la sección de ejemplos.

El alabeo es un fenómeno que se produce en artículos moldeados por inyección pigmentados, hechos de polietileno de alta densidad y se refiere a la deformación de dichos artículos como resultado del deterioro de sus propiedades mecánicas con el tiempo debido, a la incorporación del pigmento. El alabeo, en general, se ensaya mediante la utilización de un molde con forma de placa plana.

35

30

En la técnica anterior, se conocen diversos pigmentos para colorear dichos artículos que, de acuerdo a su comportamiento en los ensayos de alabeo, se clasifican como pigmentos "con alabeo", "con alabeo leve"" y "sin alabeo". Por consiguiente, los términos pigmento "con alabeo", "con alabeo leve" o "sin alabeo" tienen el propósito de designar pigmentos que en los artículos moldeados por inyección de polietileno de alta densidad muestran alabeo, un bajo grado de alabeo o ningún alabeo, respectivamente.

40

El término "pigmentos de color" se refiere a todos los pigmentos excluyendo el negro carbón, más preferentemente todos los pigmentos excluyendo los pigmentos negros y, más preferentemente, todos los pigmentos excluyendo los pigmentos blancos y negros.

. -

El índice de fluidez (MFR) de un polímero se determina, según la norma ISO 1133, a 190°C con las cargas indicadas en el subíndice.

45

La siguiente descripción y características preferentes de la camisa de cable de la presente invención se refieren a todas las realizaciones mencionadas anteriormente de la camisa de cable.

50

Los pigmentos utilizados en la presente invención pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica.

PR 170, PR 247, PR 247:1, PV 19 y PV 37 en forma de alabeo leve y sin alabeo.

Cuando sea posible, por ejemplo, para los pigmentos rojos, amarillos, naranjas y violetas, es preferente que el pigmento en la camisa de cable sea un pigmento orgánico. Son preferentes pigmentos orgánicos desde el punto de vista medioambiental, ya que no contienen metales pesados. Además, los pigmentos orgánicos muestran una gran intensidad de color, tonos brillantes y saturación alta.

55

Los pigmentos rojos, amarillos, naranjas y violetas para la camisa de cable pigmentada se pueden seleccionar del grupo de pigmentos que comprende PY 168, PY 93, PY 95, PY 199, PY 191:1, PY 120, PY 180, PY 181, PY 191, PY 62, PO 71, PO 64, PO 72, PR 220, PR 177, PR 53:1, PR 272, PR 254, PR 48:3, PR 57:1, PR 202, PR 122, PR 48:2,

60

En particular, los pigmentos rojos, amarillos, naranjas y violetas para la camisa de cable pigmentada se pueden seleccionar del grupo de pigmentos que comprende PY 168, PY 93, PY 95, PY 199, PY 191:1, PR 220, PR 177 en

65

forma sin alabeo.

Los pigmentos azules y verdes para la camisa de cable pigmentada se pueden seleccionar del grupo de pigmentos que comprende PB 29, PB 28, PB36, PG17, PG 19, PG 26 y PG 50 en forma con alabeo leve o sin alabeo.

En particular, se pueden utilizar los pigmentos azules de tipo ultramarino (PB 29) debido a su compatibilidad medioambiental.

Tal y como se ha indicado anteriormente, también se pueden utilizar mezclas de cualquiera de estos pigmentos.

5

15

25

30

35

45

65

Las abreviaturas dadas a los pigmentos preferentes, por ejemplo PR 177, se refieren a la clasificación de los pigmentos en el Índice de Color (CI), publicado por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas, y la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles. En este Índice de Color, se enumeran el nombre genérico y la constitución química para cada pigmento, por ejemplo, el pigmento PR 177 es Pigmento Rojo 177, un pigmento de antraquinona obtenido por desbromación bimolecular del ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfónico, seguido de desulfuración.

Como composiciones de polímero que comprenden una poliolefina multimodal en la camisa de cable de la presente invención, son preferentes las descritas en el documento WO 97/03124.

La poliolefina, preferentemente polietileno, que forma parte de la camisa de cable, es una poliolefina multimodal.

Más preferentemente, la poliolefina multimodal es un polietileno bimodal.

La expresión "modalidad de un polímero" se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular (MWD), es decir, la curva que indica la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular. Si la curva presenta un máximo, el polímero se denomina "unimodal", mientras que si la curva presenta un máximo muy amplio o dos o más máximos distintos y el polímero consiste en dos o más fracciones, entonces el polímero se denomina "bimodal" o "multimodal", respectivamente.

Por ejemplo, si el polímero se prepara en un proceso de etapas secuenciales, por ejemplo, mediante la utilización de reactores acoplados en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, en los diferentes reactores se producirán diferentes fracciones de polímero teniendo cada una su propia distribución de peso molecular, que pueden diferir considerablemente entre sí. La curva de distribución de peso molecular del polímero final resultante puede ser considerada, entonces, como la superposición de las curvas de distribución de peso molecular de las fracciones poliméricas que, en consecuencia, mostrará dos o más máximos distintos o, como mínimo, estará claramente ensanchada en comparación con las curvas de las fracciones individuales.

Los polímeros multimodales se pueden preparar según varios procesos que se describen, por ejemplo, en el documento WO 92/12182.

Preferentemente, la poliolefina multimodal se prepara en un proceso de varias etapas en una secuencia de reacciones con estapas múltiples, tal como se describe en los documentos EP 040 992, EP 041796, EP 022 376 y WO 92/12182, más preferentemente, en un proceso tal como se describe en el documento WO 92/12182.

Estos procesos de múltiples etapas requieren, como mínimo, dos etapas principales de polimerización, que pueden llevarse a cabo en condiciones de fase líquida, en suspensión o de fase gaseosa. Las combinaciones preferentes de las condiciones de reacción en las etapas principales de polimerización son suspensión/fase gaseosa y fase gaseosa/fase gaseosa. Preferentemente, la polimerización en fase de suspensión se lleva a cabo en un reactor de bucle.

En un proceso preferente para la preparación de polietileno bimodal, en una primera etapa el etileno se polimeriza en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle, en la fase líquida de un medio hidrocarbonado inerte de bajo punto de ebullición. A continuación, la mezcla de reacción después de la polimerización se descarga del reactor y, como mínimo, una parte sustancial del hidrocarburo inerte se separa del polímero. A continuación, el polímero se transfiere en una segunda o posterior etapa a uno o más reactores de fase gasesosa, en las que se continua la polimerización en presencia de etileno gaseoso.

El polímero multimodal preparado según estos procesos de etapas múltiples tiene una homogeneidad superior con respecto a la distribución de las diferentes fracciones poliméricas que no se puede conseguir, por ejemplo, mediante una mezcla de polímeros.

60 El catalizador para la producción del polímero de olefina puede comprender un catalizador de cromo, Ziegler-Natta o de sitio único.

Es preferente que la olefina multimodal final que comprende la composición de polímero tenga una densidad de 0,915 a 0,955 g/cm³, más preferentemente de 0,920 a 0,950 g/cm³ y un MFR₂ de 0,1 a 3,0 g/10min, más preferentemente de 0,2 a 2,0 g/10 min.

El polietileno multimodal comprende una fracción de homopolímero o copolímero de etileno de bajo peso molecular (LMW) y una fracción de homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular (HMW).

En dependencia de si el polímero de etileno multimodal es bimodal o tiene una modalidad superior, la fracción LMW y/o HMW puede comprender sólo una fracción de cada una, o dos o más subfracciones. La expresión "homopolímero de etileno", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un polietileno que comprende sustancialmente, es decir, como mínimo, un 97% en peso, preferentemente, como mínimo, un 99% en peso, más preferentemente, como mínimo, un 99,5% en peso y de la forma más preferente, como mínimo, un 99,8% en peso de unidades de etileno.

10

5

Preferentemente, el polímero de etileno es un polímero bimodal que comprende una fracción LMW y una fracción HMW.

15

Además, es preferente que el polímero de etileno comprenda una fracción de polímero de etileno seleccionada de (a) un polímero de etileno de LMW que tiene una densidad de 0,930-0,975 g/cm³, más preferentemente de aproximadamente 0,950-0,975 g/cm3 y un MFR2 de 50-5000 g/10 min, más preferentemente de 100-1000 g/10 min y lo más preferente de 200-600 g/10 min, y (b) un polímero de HMW que tiene una densidad de 0,880-0,930 g/cm³, más preferentemente de 0,910-0,930 g/cm³

y un MFR₂ de 0,01-0,8 g/10 min, más preferentemente de 0,05-0,3 g/10 min.

20

Por tanto, el polímero de etileno de bajo peso molecular, preferentemente, es un polietileno de tipo de alta densidad (HDPE) y el polímero de etileno de alto peso molecular es un polietileno de tipo de baja densidad lineal (LLDPE). Preferentemente, el polímero de etileno comprende ambas fracciones (a) y (b).

25

Como mínimo, una fracción del polímero de etileno, preferentemente, es un copolímero que se polimerizó con una olefina alfa C₃-C₁₂, preferentemente, como mínimo, con un comonómero seleccionado del grupo que comprende propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Preferentemente, la cantidad de comonómero en el polímero de etileno es de 0,02-5,0 % molar, más preferentemente del 0,05 al 2,0% molar.

30

Preferentemente, la fracción LMW es un homopolímero o copolímero de etileno que se ha preparado con una adición moderada o pequeña de comonómero. Más preferentemente, la fracción HMW del polietileno es un copolímero se ha preparado con una mayor cantidad de comonómero.

35

Más preferentemente, el componente de bajo peso molecular es un homopolímero de etileno y el componente de alto peso molecular es un copolímero de etileno con un comonómero seleccionado entre propileno, 1-buteno, 4metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Además, es preferente que si el polietileno se prepara según el procedimiento de etapas múltiples mencionado anteriormente, la fracción LMW se prepara en el reactor de bucle y la fracción HMW en el reactor de fase gaseosa.

40

Las propiedades del polietileno multimodal se pueden ajustar mediante la proporción de la fracción de bajo peso molecular y la fracción de alto peso molecular en el polietileno multimodal.

45

Preferentemente, el polímero de etileno comprende el 25-75% en peso, preferentemente el 35-55% en peso, de un componente de polímero de etileno de bajo peso molecular y el 75-25% en peso, preferentemente el 65-45% en peso de un componente de polímero de etileno de alto peso molecular.

50

Preferentemente, el pigmento o mezcla de pigmentos se mezcla con la composición de polímero que comprende una poliolefina multimodal en forma de una mezcla madre, es decir, el pigmento se "diluve" mediante el mezclado con un polímero.

Habitualmente, la mezcla madre es una composición polimérica, que comprende preferentemente un polietileno, en el que está contenido el pigmento en una cantidad, como máximo, del 25% en peso, preferentemente, como máximo, del 20% en peso y aún más preferentemente, como máximo, del 15% en peso.

55

La mezcla madre puede comprender además otros componentes, tales como compuestos inorgánicos como, por ejemplo, CaCO₃.

60

La camisa de cable, según la presente invención, se prepara preferentemente por coextrusión de la composición de polímero y la composición de pigmento.

Experimentación

15

25

30

35

Método de disolución-recristalización

- 5 El método de disolución-recristalización comprende dos etapas, a saber, la preparación de la muestra de camisa de cable y el análisis microscópico de la muestra preparada.
 - 1. Preparación de la muestra
- Se cortan aproximadamente 0,1 g de material de la muestra de camisa de cable y se añaden a un matraz de 250 ml. Se añaden 50 ml de xileno y un agitador magnético.

El matraz se coloca en una placa calefactora y la muestra se disuelve en su totalidad, mientras se agita a una temperatura de modo que el disolvente estaba en ebullición.

Una vez que el polímero se disuelve completamente, el matraz se retira del calentador y se aplican 2-3 gotas de la solución sobre un cubreobjetos de una en una con una pipeta Pasteur.

Los cubreobjetos deben estar libres de polvo, ya que el polvo puede iniciar la cristalización. El polvo se puede eliminar mediante el lavado de los cristales, antes de su utilización, en el disolvente utilizado. La película de polímero debe ser continua pero fina. Antes de proseguir con la manipulación, se deja que el disolvente se evapore de las muestras.

2. Análisis microscópico

Antes del análisis, el microscopio se ajusta mediante un ajuste de Köhler. El microscopio está convenientemente equipado con un objetivo ELWD (Distancia de trabajo extra larga). En los presentes ejemplos, se utiliza un objetivo 40X ELWD. Se utiliza un polarizador, un analizador y una placa lambda para hacer visibles los pequeños cristales/esferulitas. Mediante la utilización de una placa lambda, se puede alterar la longitud de onda de la luz transmitida para obtener una mejor visibilidad. El polarizador se ajusta para obtener una orientación perpendicular de los filtros sin la placa lambda.

Los análisis se realizaron en un equipo Linkam HotStage. El cubreobjetos con la película fina de polímero se coloca en el interior del anillo centrador en el aparato HotStage, que, a continuación, se coloca en la mesa del microscopio. Después de ajustar el enfoque, se inicia el programa de temperatura descrito a continuación. El curso de los acontecimientos se sigue en el microscopio. Durante el programa de temperatura, se hizo pasar un pequeño flujo de nitrógeno a través de la cámara del HotStage para evitar la oxidación de la muestra. Las fotografías se toman una vez se completa la recristalización de la composición de polímero.

40 Se utilizó el siguiente programa de temperatura (cristalización dinámica):

Fase de fusión: de temperatura ambiente a 210°C a una velocidad de calentamiento de 50°C/min Isoterma: 210°C, 5 minutos

Enfriamiento: de 210 a 130°C a una velocidad de enfriamiento de 20°C/min

45 Cristalización: de 130º C disminuyendo a una velocidad de enfriamiento de 1ºC/min

Ejemplos

A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente mediante ejemplos con referencia a las figuras.

La figura 1 muestra el resultado obtenido por el método de disolución-recristalización para una camisa de cable que comprende HDPE bimodal sin pigmento.

La figura 2 muestra el resultado obtenido por el método de disolución-recristalización para una camisa de cable que comprende HDPE bimodal con el pigmento PR 220 sin alabeo.

La figura 3 muestra el resultado obtenido por el método de disolución-recristalización para una camisa de cable que comprende HDPE bimodal con el pigmento PR 254 con alabeo.

60 La barra blanca en las figuras indica una longitud de 20 micrómetros.

El MFR se midió según la norma ISO 1133 a 190°C con diferentes cargas, indicadas como subíndice.

La densidad se midió según la norma ISO 1183-D y las muestras se acondicionan según la norma ISO1872-2.

65

1. Preparación de polietileno de alta densidad bimodal

El polietileno de alta densidad bimodal se preparó en una planta de polimerización que comprende un reactor de bucle conectado en serie a un reactor de fase gasesosa y que implica la utilización de un catalizador Ziegler-Natta bajo las siguientes condiciones:

Reactor de bucle

5

45

En este reactor, se preparó un primer polímero mediante la polimerización de etileno en presencia de hidrógeno (la relación molar de hidrógeno respecto a etileno fue de 0,38:1). El homopolímero de etileno resultante tuvo un MFR₂ de 492 g/10min y una densidad de 0,975 g/cm³.

Reactor de fase gaseosa

- 15 En este reactor, se preparó un segundo polímero mediante la polimerización de etileno y buteno (relación molar en la fase gaseosa de buteno con respecto a etileno de 0,22:1, de hidrógeno con respecto a etileno de 0,03:1). El copolímero resultante estuvo presente en forma de una mezcla íntima con el homopolímero de etileno del primer reactor, siendo la proporción en peso del primer y segundo polímero de 45:55.
- 20 La densidad del HDPE bimodal final fue de 0.942 g/cm^3 , MFR₂ = 0.45 g/10 min, MFR₅ = 1.75 g/10 min y MFR₂₁ = 37.9 g/10 min.
 - 2. Preparación de la mezcla madre de pigmento
- Se mezclaron previamente los componentes PE (LLDPE, MFR₂ = 25, granulado) en una cantidad del 70% en peso, CaCO₃ en una cantidad del 20% en peso y el pigmento, en una cantidad del 10% en peso, en una pequeña bolsa de plástico, a continuación se mezclaron en un molino de dos rodillos a ~150°C durante 10 minutos. A continuación, la mezcla se cortó en trozos razonablemente pequeños.
- 30 Los pigmentos utilizados fueron: pigmento rojo PR 220 (sin alabeo) y pigmento rojo PR 254 (con alabeo).
 - 3. Preparación de las mezclas

Se añadió un 1% en peso de la mezcla madre que contiene el pigmento, mediante mezcla en seco, al HDPE natural bimodal.

Además, para comparar, también se prepararon de manera similar mezclas con un HDPE de referencia unimodal, con una densidad de $0.941 \text{ g/cm}^3 \text{ y MFR}_5 = 1.5 \text{ g/}10 \text{ min, MFR}_{21} = 30 \text{ g/}10 \text{ min.}$

40 4. Extrusión del cable y medición del encogimiento

Se utilizó una línea de cable piloto con un extrusor de 60 mm/24 D para la extrusión de una camisa de 1 mm de grosor directamente sobre un único conductor de aluminio de 3 mm, utilizando un molde de semitubo. Las condiciones de extrusión se muestran en la tabla 1.

Se extruyeron seis cables según este procedimiento; tres con HDPE bimodal y tres con HDPE unimodal.

Tabla 1. Condiciones para la extrusión del cable

Conductor	conductor de Al, 3,0 mm sólido	
Grosor de la pared	1,0 mm	
Temperatura, molde	210°C	
Distancia entre el molde y el baño de agua	100 cm	
Temperatura del baño de agua	+ 23°C	
Velocidad de línea	75 m/min	
Tipo de molde	Semi-tubo	
Manguito de unión	3,65 mm	
Molde	5,9 mm	
Diseño del husillo	Elise	
Placa de ruptura		

50 El encogimiento se midió en porcentaje después de 24 horas en una habitación a temperatura constante (+23 °C), así como después de 24 horas a una temperatura de +100°C. Se midieron muestras de cable que medían aproximadamente 40 cm.

De forma conveniente, a muestra de cable se marca de manera que la medición después de los acondicionamientos se puede llevar a cabo en el mismo punto de la muestra de cable.

Si se observa que el cable se encoge durante la medición, se tienen que hacer primero marcas de aproximadamente 40 cm. A continuación, se corta la longitud y se vuelve a medir. Se toman muestras por duplicado de cada cable que se va a analizar. Las muestras se colocan en la habitación a temperatura constante durante 24 h, después de lo cual se miden, y, a continuación, se calcula el encogimiento en porcentaje.

A continuación, todas las muestras se colocan sobre un lecho de talco a +100°C durante 24 horas. A continuación, se miden las muestras, y se calcula el valor del encogimiento total en base a la longitud inicial en porcentaje.

Los resultados de las mediciones se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados del ensayo de encogimiento

Material	Pigmento	Encogimiento (%) 23°C/24 h	Encogimiento (%) 100°C/24 h
HDPE bimodal (comparativo)	-	0	1
HDPE bimodal	PR 220 (sin alabeo)	0	1
HDPE bimodal (comparativo)	PR 254 (con alabeo)	0,4	2
HDPE unimodal (comparativo)	-	0,6	1,8
HDPE unimodal (comparativo)	PR 220 (sin alabeo)	0,5	1,8
HDPE unimodal	PR 254 (con alabeo)	0,6	1,8

Las camisas de cable que comprenden HDPE bimodal también se analizaron según el método de disolución-recristalización mencionado anteriormente.

20 Los resultados de estos ensayos se muestran en las figuras 1 a 3.

Tal como se puede observar en la figura. 1, el diámetro medio de las esferulitas en la camisa de cable sin pigmentar es de 23 micrómetros. La camisa de cable preparada con la mezcla madre de pigmento, que comprende el pigmento PR 220 sin alabeo, muestra esferulitas con un diámetro promedio de 21 micrómetros (figura 2), cuyo tamaño, por consiguiente, es sólo un 9% menor, comparado con el de la camisa de cable sin pigmentar.

Por el contrario, la camisa de cable preparada con la mezcla madre de pigmento, que comprende el pigmento PR 254 con alabeo, muestra esferulitas con un diámetro promedio de menos de 8 micrómetros (figura 3), cuyo tamaño, por consiguiente, es, como mínimo, un 65% menor en comparación con el de la camisa de cable sin pigmentar.

Por lo tanto, los pigmentos que no afectan negativamente al encogimiento de la camisa de cable se pueden seleccionar fácilmente mediante el método de disolución-recristalización.

25

30

(comparativo)

15

5

REIVINDICACIONES

- 1. Camisa de cable pigmentada que comprende una composición de polímero que comprende una poliolefina multimodal, preferentemente polietileno, y una composición de pigmento que comprende un pigmento de color, en la que una mezcla de dicha composición de pigmento y dicha composición de polímero muestra un diámetro promedio de esferulitas, tal como se determina según el método de disolución-recristalización, que es, como máximo, de un 50% menor, más preferentemente, como máximo, un 30% menor, y aún más preferente, como máximo, un 10% menor, que el diámetro promedio de las esferulitas en la composición polímero no mezclada, tal como se determina según el método de disolución-recristalización.
- 2. Camisa de cable pigmentada, según la reivindicación 1, en la que dicha camisa de cable se prepara por coextrusión de dicha composición de polímero y dicha composición de pigmento, a una temperatura de extrusión de 210°C y una temperatura de enfriamiento de 23°C, que tiene un encogimiento de 100°C/24 h, que es, como máximo, un 30% mayor, más preferentemente, como máximo, un 20% mayor, y aún más preferentemente, como máximo, un 10% mayor que el encogimiento a 100°C/24 h de una camisa de cable preparada por extrusión de dicha composición de polímero sóla en las mismas condiciones.

10

15

35

45

50

- Camisa de cable pigmentada, según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho pigmento es un pigmento sin alabeo o con poco alabeo seleccionados de: PY 168, PY 93, PY 95, PY 199, PY 191:1, PY 120, PY 180, PY 181, PY 191, PY 62, PO 71, PO 64, PO 72, PR 220, PR 177, PR 53:1, PR 272, PR 254, PR 48:3, PR 57:1, PR 202, PR 122, PR 48:2, PR 170, PR 247, PR 247:1, PV 19, PV 37, PB 29, PB 28, PB 36, PG 17, PG 19, PG 26, PG 50 y mezclas de los mismos.
- 4. Camisa de cable pigmentada, según las reivindicaciones 1 a 3, en la que el diámetro promedio de las esferulitas, tal como se determina según el método de disolución-recristalización, de dicha mezcla de dicha composición de pigmento y dicha composición de polímero es de 5 micrómetros o más, preferentemente de 10 micrómetros o más y de la forma más preferente de 15 micrómetros o más.
- 5. Camisa de cable pigmentada, según las reivindicaciones 1 a 4, en la que la camisa tiene un encogimiento total del 1,8% o menos a 100°C/24 h, más preferentemente del 1,5% o menos a 100°C/24 h, y aún más preferentemente del 1,2% o menos a 100°C/24 h.
 - 6. Camisa de cable pigmentada, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina multimodal es un polietileno bimodal.
 - 7. Camisa de cable pigmentada, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno multimodal se prepara en un proceso de etapas múltiples.
- 8. Camisa de cable pigmentada, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho pigmento se 40 añade como una mezcla madre que comprende, como máximo, el 25% en peso, más preferentemente, como máximo, el 15% en peso del pigmento.
 - Proceso para la preparación de una camisa de cable pigmentada, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la camisa de cable se prepara mediante coextrusión de dicha composición de polímero y dicha composición de pigmento.
 - 10. Utilización de un pigmento de color para la preparación de una camisa de cable pigmentada, según la reivindicación 3, que comprende una composición de polímero, que comprende una poliolefina multimodal, preferentemente polietileno, y una composición de pigmento, que comprende dicho pigmento de color, en el que dicho pigmento es un pigmento sin alabeos.
 - 11. Utilización de una poliolefina multimodal, preferentemente polietileno, para la preparación de una camisa de cable pigmentada, según la reivindicación 3, que comprende una composición de polímero, que comprende dicha poliolefina multimodal y una composición de pigmento, que comprende un pigmento de color, en el que dicho pigmento es un pigmento sin alabeos.

Fig. 1:

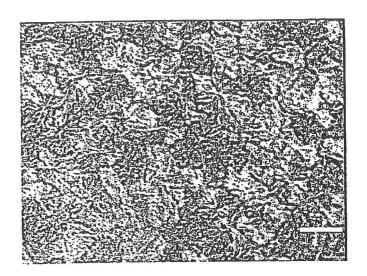


Fig. 2:

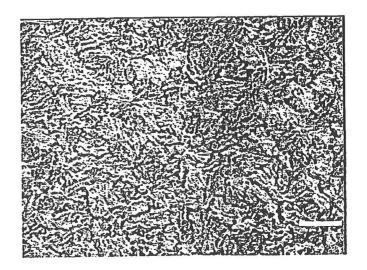


Fig.3:

