

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 646**

51 Int. Cl.:

H01B 3/44 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2010** **E 10728252 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 2471077**

54 Título: **Cable y composición polimérica**

30 Prioridad:

26.08.2009 EP 09010916

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

12.12.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna , AT**

72 Inventor/es:

**STEFFL, THOMAS;
LANGESTRÖM, JENNIE;
MÅRTENSSON, HANS y
PIEL, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 433 646 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

Cable y composición polimérica

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende un polímero y opcionalmente una carga, al uso de la misma para la producción de una capa de un cable, a un cable rodeado por al menos una capa que comprende la composición polimérica, así como al procedimiento de preparación del cable.

Técnica anterior

- 10 Un cable eléctrico típico comprende un conductor que está rodeado por una o más capas dependiendo del sector de aplicación. Por ejemplo, un cable de alimentación tiene varias capas de materiales poliméricos que incluyen una capa semiconductora interior, seguida por una capa aislante y después una capa semiconductora exterior. A estas capas se pueden añadir una o más capas auxiliares. La capa polimérica protectora exterior se conoce, entre otras maneras, como capa de cubierta. Cualquiera de las capas puede reticularse tal como es bien conocido en el sector.

- 15 Seguridad, fiabilidad y una vida útil larga son factores clave importantes requeridos para aplicaciones de cables. Debido a que la capa de cubierta exterior proporciona la protección exterior del cable, esta tiene un papel importante para proporcionar funcionalidad al sistema.

El polietileno de baja densidad (LDPE) que se produce, por ejemplo, en un procedimiento de alta presión se ha usado de forma convencional en todos los tipos de capas de cables, incluidas las capas de cubierta. La desventaja del mismo es que tiene unas propiedades mecánicas requeridas para una capa de cubierta protectora poco satisfactorias.

- 20 El polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) es conocido, entre otras aplicaciones, como material de capa de cubierta. Sin embargo y normalmente, tampoco el LLDPE es totalmente satisfactorio con respecto a las propiedades mecánicas requeridas para un polímero en una capa de un cable, tal como una capa de cubierta.

- 25 Las propiedades mecánicas de la capa pueden mejorarse aumentando la densidad del polietileno. Los polímeros de polietileno de alta densidad (HDPE) proporcionan además, entre otras propiedades, una resistencia mecánica mejorada a una capa de un cable, tal como resistencia a la abrasión. No obstante, el HDPE tiene la desventaja de una resistencia al agrietamiento por tensión limitada, expresada, por ejemplo, como ESCR, y una flexibilidad requerida, entre otras aplicaciones, para una capa de cubierta, reducida.

- 30 El polietileno (PE) multimodal proporciona un modo de adaptar las propiedades del polímero. Para posibilitar el uso de un PE multimodal en una capa de cubierta, el equilibrio de propiedades debería optimizarse, entre otros aspectos, con respecto a las propiedades mecánicas, tales como resistencia, resistencia al agrietamiento por tensión y flexibilidad, y a la procesabilidad. Se han propuesto diversas soluciones, pero existe aún la necesidad de un equilibrio de propiedades alternativo o mejorado.

- 35 Además, por ejemplo, un catalizador de sitio único (SSC) ofrece, entre otros aspectos, la incorporación controlada de monómeros que proporcionan un medio adicional para adaptar el polímero. No obstante, la procesabilidad de PE basado en catalizadores SS es a menudo problemática.

Existe una necesidad continua en el sector de los polímeros de hallar polímeros que sean adecuados para aplicaciones de demanda de polímeros, en particular para aplicaciones de W & C (alambres y cables), en las que los materiales del cable deben cumplir una requerimientos elevados y regulaciones de las autoridades restrictivas.

Objetos de la invención

- 40 Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar una composición polimérica alternativa que tenga propiedades ventajosas para su uso en una capa de un cable, y que particularmente tenga propiedades mecánicas excelentes combinadas con propiedades de procesamiento ventajosas para su uso en una capa de cubierta protectora. También se proporciona un procedimiento de preparación de la composición polimérica.

- 45 Otro objeto de la invención es proporcionar un cable que comprende un conductor rodeado por una o más capas en el que al menos una capa contenga una composición polimérica de polietileno que tenga propiedades mecánicas ventajosas. Preferentemente, la capa de cubierta comprende la composición polimérica. También se proporciona un procedimiento de preparación de dicho cable.

Además, se proporciona el uso de la composición polimérica de la invención en una capa de un cable.

Figuras

Las figuras 1-9 ilustran los perfiles SCB(MW) determinados para los componentes poliméricos 1-3, composiciones poliméricas de la invención 1-3 y referencia 1-2, en ese orden. Las curvas de las figuras:— MWD, ■ SCB(MW) en el 90 % en peso centrado de la región MWD.

- 5 La figura 10 es un ejemplo de integración que ilustra la determinación del 90 % en peso centrado de la composición polimérica 1 de la invención. Las curvas de las figuras: — MWD, - - MWD normalizada acumulativa, Δ MWD normalizada acumulativa, región del 90 % en peso centrada.

Descripción detallada de la invención

- 10 En consecuencia, la invención se refiere a una composición polimérica que comprende un componente polimérico y opcionalmente un componente de negro de humo (CB), teniendo la composición polimérica un módulo de flexión inferior a 390 MPa, determinado según la norma ISO 178 usando un espécimen de ensayo (espécimen prensado preparado a partir de los gránulos de la composición polimérica, dimensiones: 80 x 10 x 4,0 mm, longitud x ancho x espesor) y un alargamiento de rotura (%) del 700 % o superior, determinado según la norma ISO 527-1:1993 usando un espécimen de ensayo prensado preparado según la norma ISO 527- 2:1993 5A (espécimen de ensayo prensado preparado a partir de los gránulos de la composición polimérica).

- 15 Se ha hallado ahora que el equilibrio de propiedades de la composición polimérica definido anteriormente es excelente para las aplicaciones finales de polímeros en las que se necesita una protección mecánica buena sin sacrificar la flexibilidad, tales como en aplicaciones de capa de un cable.

- 20 La composición polimérica de la invención se denomina en el presente documento a continuación de forma corta intercambiable "Composición polimérica", el componente polimérico se denomina "Polímero" y el negro de humo se denomina "CB". Se entiende en el presente documento que la expresión componente polimérico (Polímero) puede comprender un componente polimérico o una mezcla de dos o más componentes poliméricos que sean diferentes.

Debido al equilibrio altamente ventajoso entre módulo de flexión y las propiedades de tracción, la Composición polimérica es un material muy adecuado para capas de cables, preferentemente para una capa que proporcione la cubierta protectora para los cables.

- 25 La invención también se refiere al uso de la Composición polimérica para fabricar un artículo, preferentemente al menos una capa de un cable y también a un cable que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en el que al menos una capa comprende la Composición polimérica tal como se ha definido anteriormente o como se define a continuación o en las reivindicaciones.

- 30 El término "conductor" significa en el presente documento, anteriormente y a continuación, que el conductor comprende uno o más alambres. Además, el cable puede comprender uno o más de dichos conductores. Preferentemente, el conductor es un conductor eléctrico.

"Cable" abarca todos los tipos de alambres y cables usados en aplicaciones de alambres y cables (W & C).

El cable puede comprender dos o más capas que comprenden la composición polimérica. La dicha al menos una capa del Cable que comprende la Composición polimérica es preferentemente una capa de cubierta.

- 35 Preferentemente, el componente polimérico de la Composición polimérica contiene ramificaciones de cadena corta (SCB) que se definen normalmente como la cantidad de grupos finales CH_3 por 1000 átomos de carbono (grupos CH_3 por 1000 átomos de carbono, o de forma abreviada $\text{CH}_3/1000$). En el presente documento, la SCB se expresa como un perfil de distribución SCB como función del peso molecular y definiendo el valor medio aritmético X, junto con $\pm$ la variación, de grupos metilo por 1000 átomos de carbono en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD). La "distribución de ramificaciones de cadena corta como función del peso molecular" se designa en el presente documento también de forma abreviada "perfil SCB(MW)" y "los grupos metilo por 1000 átomos de carbono totales" se designa " $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ". En consecuencia, el componente polimérico de la Composición polimérica tiene un perfil SCB(MW) de $X \pm 5 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, preferentemente de $X \pm 4 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, más preferentemente de $X \pm 3 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, en el que X es la media aritmética en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD) tal como se determina según el procedimiento de determinación de SCB tal como se describe en el punto "Procedimientos de determinación".

- 45 La variación ± 5 , preferentemente ± 4 , más preferentemente ± 3 , alrededor de la media aritmética X muestra que el perfil SCB(MW) del componente polimérico es lineal. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que el perfil de distribución SCB y la linealidad del mismo como se ha definido anteriormente y como se define a continuación o en las reivindicaciones contribuye al excelente equilibrio de propiedades mecánicas de la Composición polimérica.

Más preferentemente, dicha media aritmética X de perfil SCB(MW) del componente polimérico es de 17 en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD) y el componente polimérico de la Composición polimérica tiene un perfil SCB(MW) de $17 \pm 5 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, preferentemente de $17 \pm 4 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, más preferentemente de $17 \pm 3 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de

peso molecular (MWD), determino según el procedimiento de determinación SCB tal como se describe en el punto "Procedimientos de determinación".

La Composición polimérica tiene un módulo de flexión inferior a 350 MPa, preferentemente inferior a 330 MPa, más preferentemente de 320 a 150 MPa, incluso más preferentemente de 310 a 200 MPa.

- 5 La Composición polimérica tiene preferentemente una tensión de rotura de al menos 20 MPa, preferentemente de al menos 23 Mpa, más preferentemente de al menos 24 MPa, determinada según la norma ISO 527-1:1993 usando una muestra preparada según la norma ISO527- 2: 1993 5A (espécimen de ensayo prensado preparado a partir de gránulos de la composición polimérica). El límite superior de la tensión de rotura no está limitado, pero puede variar, y puede ser, por ejemplo, de hasta 40 MPa.
- 10 Además, la propiedad de tracción adicional de la Composición polimérica, es decir, el alargamiento de rotura (%) es preferentemente del 750 % o superior, determinado según la norma ISO 527-1:1993 usando una muestra según la norma ISO527-2: 1993 5A (espécimen de ensayo prensado preparado a partir de gránulos de la composición polimérica). El límite superior del alargamiento de rotura no está limitado, pero puede variar y puede ser, por ejemplo, de hasta el 1000 %.
- 15 Incluso más preferentemente, el MFR₂ de la Composición polimérica es inferior a 2,0 g/10 min, preferentemente inferior a 1,4 g/10 min, más preferentemente de 0,05 a 1,2 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 1,0 g/10 min, más preferentemente de 0,15 a 0,8 g/10 min, incluso más preferentemente de 0,15 a 0,5 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 (190 °C a 2,16 de carga). En algunas realizaciones, el intervalo preferente de MFR₂ de la composición polimérica es de 0,2 a 0,4 g/10 min.
- 20 También preferentemente, la Composición polimérica tiene propiedades de agrietamiento por tensión muy buenas, expresadas como propiedades de agrietamiento por tensión ambiental (ESCR), es decir una ESCR de al menos 1.500 horas, preferentemente de al menos 2.000 horas, más preferentemente de al menos 2.500 horas, determinada según la norma IEC 60811-4-1:2004, procedimiento del capítulo 8, "Resistance to environmental stress cracking", procedimiento B, solución al 10 % en volumen en agua de Igepal CO-630.
- 25 La Composición polimérica tiene preferentemente también propiedades reológicas muy buenas indicadas en el presente documento como índice de dilución por cizallamiento (SHI), es decir, un índice de dilución por cizallamiento, SHI_{2,7/210}, de al menos 45, preferentemente de al menos 50, preferentemente de al menos 60, preferentemente de al menos 70, preferentemente de al menos 75, más preferentemente de 75 a 400, más preferentemente de 75 a 300, más preferentemente de 75 a 200, incluso más preferentemente de 80 a 100, incluso más preferentemente de 80 a 95, medido según se describe en el punto "Procedimientos de determinación". Los valores de SHI anteriores indican las propiedades de procesabilidad ventajosas de la Composición polimérica que preferentemente también contribuye a las buenas propiedades de superficie del artículo final, tal como una capa de un cable.
- 30 La densidad de la Composición polimérica es preferentemente superior a 890 kg/m³, preferentemente de 900 a 950 kg/m³, preferentemente de 910 a 940 kg/m³, más preferentemente de 915 a 938 kg/m³, más preferentemente de 920 a 937 kg/m³.

La Composición polimérica comprende al menos el 50 % en peso (% en peso) de un polímero, al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 75 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, más preferentemente de al menos el 90 % en peso, en base a la cantidad total de la Composición polimérica.

- 40 Se entiende que anteriormente y a continuación o en las reivindicaciones, las proporciones de % en peso de los componentes de la Composición polimérica, dadas "en base a la cantidad total de la composición polimérica" se eligen de modo que la cantidad total de la composición polimérica sea del 100 % en peso.

El "componente de CB" significa negro de humo como tal o una mezcla maestra de negro de humo (CBMB), que es una mezcla de negro de humo junto con un polímero de soporte. El contenido de negro de humo en la composición polimérica se ha definido anteriormente y se define a continuación bien como una cantidad de negro de humo como tal o como una cantidad de CBMB, en base a la cantidad total de la composición polimérica o en base a la cantidad combinada del Componente polimérico y CB o, respectivamente, CBMB, tal como se especifique en el contexto. En consecuencia, si se usa CBMB, entonces está mezclado preferentemente en las cantidades que se dan a continuación al Polímero de la Composición polimérica para formar una mezcla de los mismos.

- 50 El componente de CB opcional está presente preferentemente en la Composición polimérica. Preferentemente, la Composición polimérica contiene hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 6 % en peso, de negro de humo como tal (CB "puro"), en base a la cantidad total de la Composición polimérica, preferentemente en base a la cantidad combinada del Componente polimérico y CB.
- 55 El CB está preferentemente en forma de CBMB. Entonces, la composición polimérica contiene hasta el 50 % en peso, preferentemente de hasta el 30 % en peso, preferentemente de hasta el 25 % en peso, preferentemente del 1

al 20 % en peso, más preferentemente del 3 al 15 % en peso, más preferentemente del 4 al 10 % en peso, de CBMB, en base a la cantidad total de la Composición polimérica, preferentemente en base a la cantidad combinada del Componente polimérico y CBMB. El polímero de soporte es un componente del CBMB.

5 La Composición polimérica es preferentemente una composición de polietileno, en la que el polímero comprende al menos un componente de polietileno. El término "polietileno" significa homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con uno o más comonómeros.

Más preferentemente, el Polímero de la composición de polietileno preferente comprende una mezcla de al menos dos componentes polietilénicos.

10 Según una realización preferente de la Composición polimérica, el Polímero de la Composición polimérica es una mezcla de al menos dos componentes de polietileno (1) y (2) que son diferentes, más preferentemente la Composición polimérica comprende

(1) al menos el 30 % en peso de un componente de polietileno que es un homopolímero etilénico o un copolímero de etileno que contiene uno o más comonómeros,

15 (2) menos del 70 % en peso de un componente de polietileno que es un homopolímero olefínico etilénico o copolímero de etileno que contiene uno o más comonómeros, y

(3) hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 6 % en peso, de negro de humo opcional como tal, en base a la cantidad total de la composición polimérica. El CB se introduce preferentemente como CBMB. La cantidad de CBMB es de hasta el 50 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, más preferentemente del 3 al 15 % en peso, más preferentemente del 4 al 10 % en peso, de CBMB, en base a la cantidad total de la Composición polimérica, preferentemente en base a la cantidad total combinada del componente polimérico (1), el componente polimérico (2) y CBMB.

Como es bien conocido, "comonómero" se refiere a unidades de comonómeros copolimerizables.

25 Más preferentemente, el componente polimérico (1) es un polietileno que tiene ramificación de cadena corta, más preferentemente un polímero de polietileno de densidad baja (LDPE) y el componente polimérico (2) un polímero de polietileno de baja densidad (LLDPE).

La ramificación de cadena larga significa en el presente documento ramas de cadenas poliméricas con una longitud superior a 12 átomos de carbono en el esqueleto y/u otras ramas de un polímero. Por ejemplo un polímero LDPE contiene ramas de cadena larga.

30 Los componentes poliméricos (1) y (2) pueden mezclarse mecánicamente mediante medios convencionales, por ejemplo en un mezclador o en una extrusora, o en ambos, o mezclando in situ, es decir, durante el procedimiento de polimerización de los componentes. Los mezclados mecánicos o in situ son ambos bien conocidos en el sector. Preferentemente, el mezclado de la composición polimérica es un mezclado mecánico. El componente de CB (3) opcional se añade preferentemente a los otros componentes en forma de CBMB de un modo bien conocido en la técnica.

35 La elección final de los componentes poliméricos y la relación en peso entre los mismos está dentro de la habilidad de un experto y puede adaptarse en base a las propiedades de los componentes poliméricos individuales para cumplir el equilibrio nuevo e inventivo de la reivindicación 1, o preferentemente, los subgrupos adicionales preferentes y otras propiedades y realizaciones de la invención.

40 Cada uno de los componentes poliméricos (1) y (2) y el polímero de soporte de CBMB (3) opcional y preferente contribuye preferentemente al contenido y distribución SCB preferentes. Los componentes pueden elegirse de modo que se cumpla la distribución SCB preferente de la composición polimérica.

Más preferentemente, la composición polimérica contiene,

45 (1) al menos el 40 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso, más preferentemente al menos el 50 % en peso, más preferentemente al menos del 53 al 70 % en peso de un polímero LDPE seleccionado de entre un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE de etileno con uno o más comonómeros;

(2) menos del 60 % en peso, más preferentemente menos del 55 % en peso, más preferentemente menos del 50 % en peso, más preferentemente menos del 43 % en peso, más preferentemente del 40 al 30 % en peso de un polímero LLDPE que es preferentemente un copolímero multimodal lineal de baja densidad de etileno con uno o más copolímeros de olifena, preferentemente con comonómeros de alfa-olefina C3-C20, y

50 (3) hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 6 % en peso, de negro de humo como tal, en base a la cantidad total de la Composición polimérica, preferentemente en base a la cantidad combinada del componente polimérico (1), el

componente polimérico (2) y el componente de CB opcional (3). El componente de CB está preferentemente preferente y se introduce preferentemente en la composición en forma de la CBMB tal como se ha definido anteriormente.

5 En esta realización, la composición polimérica comprende preferentemente el componente polimérico (1) y el componente polimérico (2) en las cantidades dadas anteriormente y (3) el componente de CBMB del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 3 al 15 % en peso, más preferentemente del 4 al 10 % en peso, en base a la cantidad total de la Composición polimérica, preferentemente en base a la cantidad combinada del componente polimérico (1), el componente polimérico (2) y el componente de CB (3) opcional.

10 De nuevo, se entiende que anteriormente y a continuación o en la reivindicaciones las proporciones de % en peso de los componentes de la composición polimérica, cuando se dan "en base a la cantidad total del componente polimérico (1), el componente polimérico (2) y el componente de CB (3) opcional, preferentemente el CMBM (3)" opcional, se eligen de modo que la cantidad total de los componentes sea del 100 % en peso.

15 Copolímero lineal multimodal de densidad baja de etileno se denomina en el presente documento "copolímero LLDPE multimodal". La multimodalidad del copolímero LLDPE, a menos que se indique lo contrario, significa en el presente documento la multimodalidad con respecto a la distribución de peso molecular (MWD) del componente de copolímero LLDPE (2). La multimodalidad del copolímero de LLDPE (2) contribuye adicionalmente al equilibrio de propiedades mecánicas preferentes de la invención.

20 La Composición polimérica de la invención puede contener componentes adicionales tales como componentes poliméricos y/o aditivos adicionales, preferentemente aditivos, tales como antioxidantes, agentes reticulantes, tales como agentes generadores de radicales libres, por ejemplo, peróxidos orgánicos, retardantes de la combustión (SR), refuerzos de reticulación, estabilizantes, coadyuvantes de procesamiento, aditivos ignífugos, aditivos retardantes del árbol de agua, secuestrantes de ácidos, cargas inorgánicas y estabilizantes del voltaje, como se sabe en el sector de los polímeros.

25 La Composición polimérica preferente consiste en el Polímero, preferentemente la mezcla del componente polimérico (1) y el componente polimérico (2), como el único o los únicos componentes poliméricos. La expresión significa que la Composición polimérica no contiene otros componentes poliméricos, pero el Polímero o la mezcla de componentes poliméricos (1) y (2) como el único o los únicos componentes poliméricos. No obstante, se entiende en el presente documento que la composición polimérica puede comprender otros componentes diferentes a los componentes poliméricos, tales como el componente de CB (3) opcional y/o aditivos que pueden añadirse
30 opcionalmente en mezcla con un polímero de soporte, es decir, la denominada mezcla maestra. En consecuencia, la Composición polimérica puede comprender, y preferentemente comprende además, el polímero de soporte de CBMB, pero el polímero de soporte de una mezcla maestra no se entiende dentro del significado de "Polímero" o "Componente polimérico".

35 La Composición polimérica de la invención puede reticularse, por ejemplo, para aplicaciones de cables reticulables que se reticulan subsiguientemente. La reticulación puede realizarse, entre otros modos, mediante reacción de radicales usando radiación o agentes generadores de radicales libres. Ejemplos de dichos agentes generadores de radicales libres son peróxidos que incluyen peróxidos inorgánicos u orgánicos. Otro procedimiento de reticulación bien conocido es la reticulación mediante grupos funcionales, por ejemplo mediante la hidrolización de grupos silano hidrolizables, que se unen (mediante bien copolimerización mediante injerto) al polímero, y la condensación
40 subsiguiente de los grupos silanol formados usando un catalizador de condensación de silanol.

Las propiedades adicionales y preferentes, los subgrupos así como realizaciones de la Composición polimérica y el Cable dados anteriormente o que se dan a continuación se dan en términos generales que significan que pueden combinarse en cualquier combinación para definir posteriormente las realizaciones preferentes de la invención.

45 La Composición polimérica comprende el Polímero, preferentemente la mezcla de componente polimérico (1) y el componente polimérico (2) y el componente de CB (3) opcional tal como se ha definido anteriormente. Los componentes (1) a (3) se describen adicionalmente a continuación en términos de propiedades adicionales y de subgrupos o realizaciones preferentes de propiedades dadas adicionalmente y anteriormente. La descripción detallada para componentes aplica naturalmente ambos para la Composición polimérica y el Cable. Como es evidente, dichas propiedades, subgrupos y realizaciones adicionales o preferentes de componentes 1 a 3 se dan en
50 términos generales que significan que pueden combinarse en cualquier combinación para definir adicionalmente las realizaciones preferentes de la invención. Si no se especifica en la parte descriptiva, los procedimientos de medición de las propiedades preferentes adicionales tal como se definen anteriormente o a continuación para la Composición polimérica, el Polímero, el CB y el Cable se describen más tarde más adelante en el punto "Procedimientos de determinación".

55 Componente polimérico (1)

El componente polimérico (1) es preferentemente un homopolímero o copolímero olefínico con uno o más monómeros, más preferente un polietileno, preferentemente un polietileno que puede producirse en un procedimiento a alta presión o en un procedimiento a baja presión. Más preferentemente, el componente polimérico

(1) es un polietileno que tiene ramificación de cadena larga, más preferentemente es un polímero de polietileno de baja densidad (LDPE). El significado del polímero LDPE es bien conocido y está bien documentado en la literatura.

El componente polimérico (1) es preferentemente un polímero LDPE producido en un procedimiento a alta presión. Más preferentemente, el polímero LDPE se selecciona de entre un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE de etileno con uno o más comonómeros.

En caso de un copolímero LDPE de etileno, el uno o más comonómeros puede seleccionarse de entre comonómeros no polares o comonómeros polares, o de cualquier mezcla de los mismos, como es bien conocido.

Como comonómero polar pueden usarse comonómeros que contienen grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carbonilo, grupos éter o éster, o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, los comonómeros, si están presentes, que contienen grupos carboxilo y/o éster se usan como dicho comonómero polar. Todavía más preferentemente, los comonómeros polares de un copolímero LDPE de etileno se seleccionan de los grupos de acrilatos, metacrilatos o acetatos, o cualquier mezcla de los mismos. Si están presentes en dicho copolímero LDPE de etileno, los comonómeros polares se seleccionan preferentemente del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, dichos comonómeros polares se seleccionan de entre acrilatos de alquilo C1 a C6, metacrilatos de alquilo C1 a C6 o acetato de vinilo. De modo todavía más preferente, dicho copolímero LDPE de etileno es un copolímero de etileno con acrilato de alquilo C1 a C4, tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo o cualquier mezcla de los mismos.

Comonómero no polar en el presente documento significa comonómeros que no contienen grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos éter ni grupos éster. Un grupo de comonómeros no polares preferente comprende, preferentemente consiste en, comonómeros monoinsaturados (= un enlace doble), preferentemente olefinas, preferentemente alfa-olefinas, más preferentemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; comonómeros poliinsaturados (más de un enlace doble); un grupo silano que contiene comonómero; o cualquier mezcla de los mismos. El componente polimérico (1), preferentemente el polímero LDPE, puede contener grupos silano hidrolizables que contienen comonómeros o puede injertarse en compuestos que contienen silano hidrolizable de un modo conocido en la técnica. Este puede ser el caso, si, por ejemplo la reticulación de Polímero mediante tecnología de silano se desea para la aplicación final.

El polímero LDPE puede tener opcionalmente una insaturación que se origina preferentemente a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos trans-vinileno. La insaturación puede proporcionarse polimerizando monómeros, preferentemente etileno, en presencia de un agente de transferencia de cadena (CTA), que introduce, por ejemplo, grupos vinilo en la cadena polimérica, o en presencia de uno o más comonómeros poliinsaturados, tal como se menciona anteriormente, y opcionalmente en presencia de un agente de transferencia de cadena que introduce, por ejemplo, grupos vinilo en la cadena polimérica. Las poliolefinas insaturadas y los polímeros LDPE insaturados preferentes son bien conocidos. El nivel de insaturación puede verse influenciado por las condiciones de polimerización seleccionadas tales como temperaturas y presión máximas, como es bien conocido en el sector.

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

Preferentemente, la densidad del componente polimérico (1), preferentemente un polímero LDPE, es superior a 860 kg/m³. Preferentemente, la densidad del componente polimérico (1), preferentemente de un polímero LDPE, es no superior a 960 kg/m³, más preferentemente de 910 a 945 kg/m³, más preferentemente de 920 a 945 kg/m³.

El MFR₂ (ISO 1133, 190 °C a 2,16 de carga) del componente polimérico (1), preferentemente de un polímero LDPE, es preferentemente de 0,01 a 50 g/10 min, preferentemente es de 0,1 a 20 g/10 min, preferentemente inferior a 10 g/10 min, preferentemente inferior a 5,0 g/10 min, más preferentemente inferior a 3 g/10 min, más preferentemente inferior a 2,0 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 1,2 g/10 min, más preferentemente de 0,5 a 1,4 g/10 min, más preferentemente de 0,7 a 1,2 g/10 min.

El componente polimérico (1) preferente es un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE tal como se ha definido anteriormente que puede estar opcionalmente insaturado. Si el homopolímero LDPE está insaturado, entonces la insaturación está proporcionada por un agente de transferencia de cadena (CTA) y/o por las condiciones de polimerización. Si el copolímero LDPE está insaturado, entonces la insaturación puede proporcionarse mediante cualquiera de los medios siguientes: mediante un agente de transferencia de cadena (CTA), mediante uno o más comonómeros poliinsaturados y/o mediante las condiciones de polimerización. En el caso de un copolímero LDPE, este es preferente un copolímero LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado, preferentemente un dieno, y opcionalmente con otros monómeros, tales como comonómero polares que son

preferentemente comonómeros de acrilato o acetato, más preferentemente un copolímero LDPE insaturado de etileno con un comonómero poliinsaturado, preferentemente un dieno.

Los homopolímeros o copolímeros LDPE (1) adecuados para la presente invención están disponibles comercialmente o pueden producirse de forma análoga o según procedimientos de polimerización conocidos.

5 El procedimiento a alta presión (HP) es el procedimiento preferente de producción de una poliolefina de la Composición polimérica, preferentemente un polímero polietilénico de baja densidad (LDPE) seleccionado de entre un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE de etileno con uno o más comonómeros. En consecuencia, la poliolefina de la invención se produce preferentemente a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales libres, en presencia de iniciadores (denominada polimerización por radicales a alta presión).

10 La polimerización a alta presión (HP) y el ajuste de las condiciones del procedimiento para adaptar adicionalmente las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada son bien conocidos y se describen en la literatura, y pueden usarse de forma sencilla por un experto.

15 Las temperaturas adecuadas varían hasta 400 °C, preferentemente de 80 a 350 °C y la presión desde 70 MPa, preferentemente de 100 a 400 MPa, más preferentemente de 100 a 350 MPa. La presión puede medirse al menos en la etapa de compresión y después del tubo. La temperatura puede medirse en varios puntos durante todas las etapas.

20 Después de la separación el polímero obtenido está normalmente en forma de una masa fundida polimérica que normalmente se mezcla y se granula en una sección de granulación, tal como una extrusora de granulación, dispuesta en conexión con el sistema de reactores de HP. Opcionalmente, pueden añadirse aditivos, tales como antioxidantes, al mezclador de un modo conocido para obtener la Composición polimérica.

25 Se pueden encontrar detalles adicionales de la producción de (co)polímeros etilénicos mediante polimerización por radicales a alta presión, entre otros sitios, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), páginas 383-410 y en Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mähling, páginas 7181-7184. Además, entre otros sitios, el documento WO 9308222 describe una polimerización por radicales a alta presión de etileno con monómeros poliinsaturados, tales como α,ω -alcadienos, para aumentar la insaturación de un polímero etilénico.

Componente polimérico (2)

30 El componente polimérico (2) es preferentemente un homopolímero o copolímero olefínico que contiene uno o más comonómeros, más preferentemente un polietileno, preferentemente un polímero lineal de polietileno de baja densidad. El componente polimérico (2) preferente es un copolímero lineal multimodal de densidad baja de etileno con uno o más comonómeros olefínicos, es decir, un copolímero LLDPE multimodal.

35 El término "multimodal" significa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, multimodalidad con respecto a la distribución de peso molecular e incluye también polímeros bimodales. Generalmente, un polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno que se ha producido en condiciones de polimerización diferentes que dan como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas presentes en el polímero. De este modo, por ejemplo, el polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, la apariencia del gráfico de la fracción de peso del polímero como función de su peso molecular, de un polímero multimodal mostrará dos o más máximos o estará normalmente significativamente más ampliada en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si un polímero se produce en un procedimiento de varias etapas secuenciales, usando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los reactores diferentes tendrán cada una su propia distribución de pesos moleculares y su propio peso molecular promedio en peso. Cuando la curva de distribución de pesos moleculares de dicho polímero se registra, las curvas individuales de estas fracciones forman normalmente junto a la curva de distribución de pesos moleculares ampliada para el producto polimérico resultante total.

45 El copolímero LLDPE multimodal que puede usarse en la presente invención comprende un componente de peso molecular promedio en peso bajo (LMW) (A) y un componente de peso molecular promedio en peso alto (B). Dicho componente LMW tiene un peso molecular inferior al componente HMW.

Naturalmente, el copolímero LLDPE multimodal puede ser, y preferentemente es, multimodal también con respecto a la densidad y el contenido en comonómeros, es decir, los componentes LMW y HMW tienen preferentemente diferente contenido de comonómeros y diferente densidad.

55 El LLDPE multimodal se produce preferentemente mediante un catalizador de coordinación, preferentemente se selecciona de entre un catalizador de Ziegler Natta, un catalizador de sitio único, que comprende un catalizador de metalloceno y de no metalloceno, y un catalizar de Cr, o cualquier mezcla de los mismos, más preferentemente se

produce mediante un catalizador de Ziegler Natta. En el presente documento, dichos polímeros se denominan copolímeros znLLDPE.

El copolímero LLDPE multimodal, preferentemente el copolímero znLLDPE multimodal, comprende preferentemente:

5 (A) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso, en base a la cantidad combinada de componentes (A) y (B), de un polímero de etileno de alto peso molecular (LMW) seleccionado de entre un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno con uno o más comonómero(s) de alfa-olefina que tiene(n) de 3 a 20 átomos de carbono, y

10 (B) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso, en base a la cantidad combinada de componentes (A) y (B), de un copolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, en el que el componente LMW y el componente HMW son diferentes.

Más preferentemente, el copolímero LLDPE multimodal, preferentemente el copolímero znLLDPE multimodal, comprende:

15 (A) del 40 al 60 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, en base a la cantidad combinada de componentes (A) y (B), de un polímero etilénico de peso molecular bajo (LMW) seleccionado de entre un homopolímero etilénico o un copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas de 3 a 16 átomos de carbono, y preferentemente que tiene un peso molecular promedio en peso de 5000 a 150000 g/mol, preferentemente de 5000 a 130000 g/mol, preferentemente de 10000 a 100000 g/mol, más preferentemente de 15000 a 80000 g/mol; y

20 (B) del 40 al 60 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, en base a la cantidad combinada de componentes (A) y (B), de un copolímero de peso molecular alto (HMW) de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 16 átomos de carbono y preferentemente que tiene un peso molecular promedio en peso de 100000 a 1000000 g/mol, preferentemente de 30000 a 500000 g/mol, más preferentemente de 150000 a 500000 g/mol.

25 El polímero etilénico de bajo peso molecular (A) es un homopolímero o copolímero etilénico y preferentemente tiene una densidad que es superior a la densidad del componente HMW (B). El MFR₂ (ISO 1133, 190 °C a 2,16 de carga) de dicho homopolímero o copolímero etilénico (LMW) es preferentemente inferior a 400 g/10 min, preferentemente de 4,0 a 400 g/10 min. Preferentemente el homopolímero (LMW) de etileno (A) tiene una densidad inferior a 960 kg/m³, preferentemente de 910 a 950 kg/m³.

30 El copolímero de alto peso molecular (B) es un copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono.

El MFR₂ (ISO 1133, 190 °C a 2,16 de carga) de dicho copolímero etilénico (HMW) (B) es preferentemente inferior a 0,5 g/10 min, preferentemente de 0,01 a 0,3 g/10 min. El copolímero etilénico de alto peso molecular de etileno (B) del copolímero PE tiene preferentemente una densidad de 890 a 930 kg/m³, preferentemente de 900 a 920 kg/m³.

35 El copolímero LLDPE, preferentemente el copolímero znLLDPE multimodal, puede tener una densidad de 950 kg/m³ o inferior, preferentemente de 905 a 940 kg/m³. Para el copolímero znLLDPE multimodal preferente, en particular, la densidad es preferentemente superior a 915 kg/m³. En determinadas aplicaciones, el copolímero znLLDPE multimodal tiene preferentemente una densidad de 915 a 935 kg/m³.

40 El índice de fluidez, MFR₂ (ISO 1133, 190 °C a 2,16 de carga) del copolímero LLDPE, preferentemente del copolímero znLLDPE multimodal, se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, preferentemente de 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,05 a 5,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,05 a 2,5 g/10 min e incluso más preferentemente de 0,1 a 0,5 g/10 min.

45 La expresión "copolímero LLDPE" tal como se usa en el presente documento abarca polímeros que comprenden unidades repetidas derivadas de etileno y al menos otro monómero alfa-olefínico C3-C20. Preferentemente, el copolímero LLDPE, preferentemente el copolímero znLLDPE multimodal, puede estar formado por etileno junto con la menos un comonómero alfa-olefínico C4-10, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, el copolímero LLDPE, preferentemente el copolímero znLLDPE multimodal, es un copolímero binario, es decir, el polímero contiene etileno y un comonómero, o un terpolímero, es decir, el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros. Preferentemente, el copolímero LLDPE, preferentemente el copolímero znLLDPE multimodal, comprende un copolímero de etileno-hexano, un copolímero de etileno-octano o un copolímero de etileno-buteno. La cantidad de comonómero presente en el copolímero LLDPE, preferentemente el copolímero znLLDPE multimodal, es al menos del 0,01 % en moles, preferentemente del 0,02 al 12 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 8 % en peso, con respecto al etileno.

55 El copolímero LLDPE multimodal, puede comprender otros componentes poliméricos, por ejemplo tres componentes forman un copolímero LLDPE trimodal. La cantidad de dichos componentes adicionales es preferentemente de hasta el 10 % en peso, preferentemente de hasta el 5 % en peso, en base a la cantidad de copolímero PE.

Preferentemente, el copolímero LLDPE multimodal consiste en componentes poliméricos LMW y HMW. Opcionalmente, el copolímero LLDPE multimodal, por ejemplo el copolímero PE bimodal preferente, también puede comprender, por ejemplo, hasta el 5 % en peso de un prepolímero polietilénico bien conocido que puede obtenerse a partir de una etapa de prepolimerización tal como es bien conocido en la técnica, por ejemplo tal como se describe en el documento WO9618662. En el caso de dicho prepolímero, el componente prepolimérico está comprendido normalmente en uno de los componentes LMW y HMW, o alternativamente forma una fracción Mw separada, es decir, otro componente, del copolímero LLDPE y contribuye de este modo a su multimodalidad.

Por homopolímero etilénico se quiere decir un polímero que consiste sustancialmente en unidades de etileno. Debido a que las corrientes del procedimiento pueden tener una pequeña cantidad de otras especies polimerizables como impurezas, el homopolímero puede contener una pequeña cantidad de unidades diferentes al etileno.

El copolímero LLDPE, preferentemente el copolímero znLLDPE multimodal, adecuado para la presente invención está comercialmente disponible o puede producirse de forma análoga o según procedimientos bien conocidos descritos en la literatura de polímeros. Como ejemplos de polímeros LLDPE multimodales útiles comercialmente disponibles, sin limitarse a los mismos, entre otros, grados de LLDPE disponibles de Borealis, por ejemplo con la denominación comercial Borstar® FBXXXX, tales como Borstar® FB4370, FB2230, etc.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el componente polimérico (2), preferentemente el copolímero LLDPE multimodal, puede polimerizarse usando un catalizador de coordinación, tal como un catalizador de Ziegler Natta (ZN), un catalizador SS, tal como un catalizador de metalloceno o de no metalloceno o un catalizador de Cr o cualquier mezcla de los mismos, más preferentemente usando un catalizador de ZN o SS.

Cuando el catalizador es un catalizador SS, entonces preferentemente el catalizador de sitio único es un catalizador de metalloceno. Dichos catalizadores comprenden un compuesto de metal de transición que normalmente contiene un ligando orgánico, preferentemente un ligando de ciclopentadieno, indenilo o fluorenilo. Preferentemente, el catalizador contiene dos ligandos de ciclopentadieno, indenilo o fluorenilo, que pueden puentearse mediante un grupo que contiene preferentemente átomos de silicio y/o carbono. Además, los ligandos pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi y similares. Los compuestos de metalloceno adecuados son conocidos en la técnica y se divulgan, entre otros sitios, en los documentos WO97/28170, WO98132776, WO99/61489, WO03/010208, WO03/051934, WO03/051514, WO2004/085499, WO20051002744, EP1752462A y EP1739103A.

En una realización preferente, el componente polimérico (2), preferentemente el copolímero LLDPE multimodal se produce usando un ZN. Preferentemente, los componentes LMW y HMW se producen usando el mismo catalizador ZN.

El catalizador de polimerización Ziegler-Natta usado para polimerizar el componente polimérico (2), preferentemente el LLDPE multimodal, no es crítico y puede ser, por ejemplo, cualquier catalizador ZN adecuado para producir el copolímero znLLDPE multimodal de la invención. En consecuencia, los catalizadores Ziegler-Natta son unos de los catalizadores de coordinación muy bien conocidos y usados normalmente para producir polímeros y comprenden normalmente un componente de metal de transición y un activador. Un ejemplo típico de catalizadores ZN son los producidos por activación de haluros de titanio con compuestos organometálicos tales como trietilamonio.

Más específicamente, el componente de metal de transición comprende normalmente un metal del grupo 4 o 5 del Sistema Periódico (IUPAC) como metal activo. Además, puede contener otros metales o elementos, como elementos de los grupos 2, 13 y 17.

Preferentemente y tal como se ha mencionado anteriormente, el catalizador de polimerización contiene un compuesto de titanio, un compuesto de aluminio y un compuesto de magnesio. Dichos catalizadores Ziegler-Natta pueden ser catalizadores Ziegler-Natta homogéneos, o alternativamente heterogéneos, es decir, sólidos, catalizadores Ziegler-Natta que pueden ser productos solidificados o precipitados de los materiales de partida o pueden estar soportados por un soporte externo en partículas.

El compuesto de titanio es generalmente un compuesto de titanio que contiene halógeno, preferentemente un compuesto de titanio que contiene cloro. Un compuesto de titanio especialmente preferente es el tetracloruro de titanio.

El compuesto de aluminio es normalmente un aluminio-alquilo. Compuestos especialmente preferentes son dicloruros de aluminio y alquilo.

El compuesto de magnesio es normalmente un producto de reacción de un magnesio-dialquilo, un alcohol y un agente de cloración. El alcohol es de forma convencional un monoalcohol alifático lineal o ramificado.

El soporte externo en partículas puede ser un soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania, o un soporte basado en magnesio, tal como un soporte de dicloruro de magnesio.

- Un catalizador preferente puede prepararse poniendo en contacto de forma secuencial el soporte con los compuestos mencionados anteriormente, tal como se describe en el documento EP688794A o en el documento WO99/51646. Alternativamente, puede prepararse en primer lugar una solución a partir de los componentes y después poner en contacto la solución con el soporte, tal como se describe en el documento WO01/55230. Otros catalizadores Ziegler Natta adecuados contienen un compuesto de titanio junto con un compuesto de haluro de magnesio que actúa como soporte. Por lo tanto, el catalizador contiene un compuesto de titanio sobre un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio. Dichos catalizadores se divulgan, por ejemplo, en los documentos WO2005/118655 y EP810235A. Como realización aún más preferente de catalizadores Ziegler Natta, se preparan catalizadores mediante un procedimiento en el que se forma una emulsión, en la que los componentes activos forman una fase dispersa, es decir, discontinua, en la emulsión de al menos dos fases líquidas. La fase dispersa, en forma de gotas pequeñas, se solidifica a partir de la emulsión, en la que el catalizador está formado en forma de partículas sólidas. Los principios de preparación de estos tipos de catalizadores se proporcionan en el documento WO2003/1 06510 de Borealis.
- Los catalizadores Ziegler-Natta se usan junto con un activador. Activadores adecuados son compuestos de metal y alquilo y especialmente compuestos de aluminio y alquilo. Estos compuestos incluyen haluros de alquilo y aluminio.
- En el caso de un componente polimérico (2) multimodal, por ejemplo un polímero LLDPE, este se prepara preferentemente usando una polimerización de una única etapa, por ejemplo una polimerización en suspensión o en fase gaseosa, preferentemente una polimerización en suspensión en un tanque de suspensión o, más preferentemente, en un reactor de bucle de un modo conocido en la técnica.
- El componente polimérico (2) preferente es un copolímero LLDPE multimodal (por ejemplo, bimodal) que puede prepararse mediante el mezclado mecánico de dos o más componentes poliméricos preparados por separado o, preferentemente, mediante un mezclado in situ en un procedimiento de polimerización de varias etapas durante el procedimiento de preparación del componente polimérico. El mezclado mecánico y el mezclado in situ son bien conocidos en el sector.
- En consecuencia, los copolímeros LLDPE multimodales preferentes se preparan mediante mezclado in situ en una polimerización de varias etapas, es decir, de dos o más etapas, o usando dos o más catalizadores de polimerización diferentes, incluidos catalizadores de varios sitios o duales, en una polimerización de una etapa.
- Preferentemente, el copolímero LLDPE multimodal se produce en una polimerización de al menos dos etapas usando el mismo catalizador Ziegler-Natta. De este modo, por ejemplo, pueden usarse dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa, o cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden. No obstante, preferentemente, el copolímero LLDPE multimodal se prepara usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguida por una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.
- Un sistema de reactor de bucle-reactor en fase gaseosa está comercializado por Borealis como un sistema de reactores BORSTAR. El copolímero LLDPE multimodal se forma, por lo tanto, preferentemente en un procedimiento de dos etapas que comprende una primera polimerización de bucle seguida por una polimerización en fase gaseosa.
- Las condiciones usadas en dicho procedimientos son bien conocidas. Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción se encontrará generalmente en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo 85-110 °C), la presión del reactor se encontrará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bares (500 a 8000 kPa) (por ejemplo (50-65 bares) (5000-6500 kPa) y el tiempo de residencia se encontrará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo de 0,5 a 2 horas). El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En dichos reactores, la polimerización puede efectuarse, si se desea, en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también puede llevarse a cabo en masa, en la que el medio de reacción se forma a partir del monómero que se va a polimerizar.
- Para reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada se encontrará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo de 70 a 110 °C), la presión del reactor se encontrará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bares (1000 a 2500 kPa) y el tiempo de residencia será generalmente de 1 a 8 horas. El gas usado será comúnmente un gas no reactivo tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como propano junto con los monómeros (por ejemplo, etileno).
- Preferentemente, la fracción polimérica de peso molecular inferior se produce en un reactor de bucle que opera en continuo en el que se polimeriza etileno en presencia de un catalizador de polimerización tal como se ha establecido anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es normalmente un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.
- El componente de peso molecular superior puede formarse después en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador.
- Cuando se prepara el componente de peso molecular alto en segundo lugar en una polimerización de varias etapas, no es posible medir sus propiedades directamente. No obstante, el experto es capaz de determinar la densidad, el MFR₂, etc., de un componente de peso molecular alto usando ecuaciones de Kim McAuley. De este modo, pueden

hallarse la densidad y el MFR₂ usando K. K. McAuley y J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, Junio, 1991, Vol. 37, Nº 6, páginas 825-835.

La densidad se calcula con la ecuación de McAuley 37, con la que se conocen la densidad final y la densidad después del primer reactor.

- 5 La MFR₂ se calcula con la ecuación de McAuley 25, con la que se calculan el MFR₂ final y el MFR₂ después del primer reactor. El uso de estas ecuaciones para calcular propiedades de polímeros en polímero multimodales es rutinario.

- 10 La composición polimérica que comprende el copolímero LLDPE multimodal se homogeneiza y se granula usando un procedimiento conocido en la técnica. Una visión general se ofrece, por ejemplo, en Rauwendaal: Polymer Extrusion (Hanser, 1986), capítulos 10.3 a 10.5, páginas 460 a 489.

Componente de negro de humo (3)

- 15 El negro de humo (CB) opcional usado en el componente de CB (3) puede ser cualquier CB adecuado para la Composición polimérica, por ejemplo, cualquier negro de humo convencional disponible comercialmente y usado en capas de cables, preferentemente en la capa de cubierta. Ejemplos adecuados son los denominados negros de horno que son bien conocidos en el sector y están documentados en la literatura. Como ejemplos no exhaustivos de proveedores de dichos negros de horno, pueden mencionarse, por ejemplo, Cabot, Evonic o Columbian.

- 20 El CB usado en la presente invención se introduce preferentemente en la composición polimérica como una mezcla maestra (CBMB). Las CBMB comprenden CB en un polímero de soporte. Las CBMB están comercialmente disponibles o pueden producirse, por ejemplo, mediante procedimientos de mezclado convencionales. El CB en forma de una CBMB es fácil de manejar y se puede añadir a los componentes de la composición polimérica.

- 25 El polímero de soporte puede ser cualquier polímero adecuado, por ejemplo un polímero LDPE convencional producido en un procedimiento a alta presión o un polímero convencional producido en un procedimiento a baja presión, tal como un polímero LLDPE. Como ejemplos de polímeros de soporte adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, polímeros tales como los descritos anteriormente en los apartados de los componentes poliméricos (1) y (2), sin limitarse a los mismos. El polímero de soporte preferente es un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE de etileno con uno o más comonómeros tal como definen con respecto al componente polimérico (1).

- 30 La cantidad usada de CBMB es tal como se ha definido anteriormente para el componente de CB (3). La cantidad del CB en la mezcla maestra puede variar de un modo conocido. Normalmente, la CBMB contiene negro de humo hasta el 90 % en peso, preferentemente del 1 al 70 % en peso, más preferentemente del 5 al 60 % en peso, más preferentemente del 10 al 50 % en peso, incluso más preferentemente del 20 al 40 % en peso, en base a la cantidad total de CBMB. La cantidad del polímero de soporte en la CBMB es normalmente al menos el 10 % en peso, preferentemente del 30 al 99 % en peso, preferentemente del 40 al 95 % en peso, más preferentemente del 50 al 90 % en peso, más preferentemente del 60 al 80 % en peso, en base a la cantidad total de CBMB.

Usos finales y aplicaciones finales de la invención

- 35 La Composición polimérica nueva de la invención es muy útil en una amplia diversidad de aplicaciones finales de polímeros. El uso preferente de la composición polimérica es en las aplicaciones de alambre y cable (W & C).

- 40 En consecuencia, la invención se refiere también a un cable (denominado en el presente documento Cable) que comprende un conductor rodeado por al menos una capa polimérica que comprende una composición polimérica que comprende un componente polimérico y opcionalmente un componente de negro de humo (CB), en el que la composición polimérica tiene un módulo de flexión inferior a 390 MPa, determinado según la norma ISO 178 usando un espécimen de ensayo prensado (80 x 10 x 4.0 mm, longitud x ancho x espesor) y un alargamiento de rotura (%) del 700 % o superior, determinado según la norma ISO 527-1:1993 usando un espécimen de ensayo prensado preparado según la norma ISO 527- 2:1993 5A.

- 45 Tal como se ha indicado anteriormente, la descripción detallada de las propiedades, subgrupos y realizaciones preferentes de la composición polimérica y los componentes de la misma dada anteriormente se aplica de forma similar para los Cables preferentes de la invención.

La dicha al menos una capa del Cable que comprende la composición polimérica tal como se ha definido anteriormente o se define más adelante es preferentemente al menos una capa de cubierta.

El Cable se selecciona preferentemente de entre

- 50 - un cable de comunicación para aplicaciones de comunicación que comprende uno o más alambres rodeados por al menos una capa, que es preferentemente una capa aislante, y el alambre o el haz de dos o más alambre está rodeado por al menos una capa de funda, que también se denomina capa de cubierta y que forma la capa polimérica más externa para proteger el uno o más alambres, o de

- un cable de alimentación, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa, preferentemente al menos una capa aislante y una capa de cubierta, en ese orden, en el que al menos una capa comprende la composición polimérica tal como se ha definido anteriormente o se define más adelante en las reivindicaciones. El cable de comunicación y el cable de alimentación tienen una importancia bien conocida en el sector de W & C.

5 Un cable de comunicación es un cable para transferir señales de información como cables de telecomunicación o cables coaxiales. Un cable de telecomunicación comprende una pluralidad de alambres monoconductores rodeados por una composición aislante, normalmente una capa de aislamiento. El número de alambres monoconductores puede variar desde unos pocos en un cable de transmisión de datos hasta varios miles en cables telefónicos. Todos estos alambres se rodean después por una capa de funda protectora común, también denominada capa de cubierta, que rodea y protege el haz de alambres. Preferentemente, la capa de funda comprende, preferentemente consiste en, la composición polimérica de la invención.

10 Un cable coaxial tiene normalmente un conductor central y al menos un conductor concéntrico más exterior. Si se usa más de un conductor más exterior, por ejemplo cables triaxiales, estos están separados por una capa eléctricamente aislante. También los cables coaxiales están rodeados por al menos una capa de funda, también denominada de cubierta. Preferentemente, la capa de funda comprende, más preferentemente consiste en, la composición polimérica de la invención.

15 Un cable de alimentación es un cable que transfiere energía que opera a cualquier voltaje, normalmente que opera a voltajes superiores a 220 V. El voltaje aplicado puede ser alterno (AC), directo (DC) o transitorio (impulso). La composición polimérica también es muy adecuada para capas de cables de alimentación tales como cables de alimentación de voltaje bajo (LV) (por ejemplo, cables de 1 kV), voltaje medio (MV), alto voltaje (HV) y voltaje extraalto (EHV), términos que tienen un significado bien conocidos y que indican el nivel operativo de dicho cable.

20 La realización de Cables MV, HV y EHV preferente de la invención comprende al menos una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento, una capa semiconductor exterior y, opcionalmente y preferentemente, una capa de cubierta, en ese orden, en la que al menos una de dichas capas, preferentemente al menos la capa de cubierta, comprende, preferentemente consiste en, dicha Composición polimérica de la invención.

25 La realización del cable de alimentación preferente es un cable de alimentación LV, tal como un Cable de 1 kV, que comprende al menos una capa de aislamiento y, opcionalmente, una capa de lecho y, opcionalmente y preferentemente, una capa de cubierta, en ese orden, en la que al menos una de dichas capas, preferentemente al menos la capa de cubierta, comprende, preferentemente consiste en, dicha Composición polimérica de la invención.

30 Los Cables según la presente invención pueden producirse según los procedimientos conocidos en la técnica usando la composición polimérica tal como se ha descrito anteriormente.

Los componentes de la Composición polimérica pueden proporcionarse al procedimiento de preparación del Cable en forma de granos, polvo o gránulos. Los gránulos pueden ser de cualquier forma o tamaño.

35 En consecuencia, la invención también proporciona un procedimiento de producción de un Cable, procedimiento que comprende etapas de a) aplicar sobre un conductor una o más capas usando la composición polimérica tal como se ha definido anteriormente y se define a continuación.

40 El procedimiento para producir un Cable, tal como un cable de comunicación o eléctrico, tal como se ha definido anteriormente y se define a continuación, comprende un mezclado en estado fundido, es decir, mezclar los componentes de la composición polimérica tal como se ha definido anteriormente, que incluye los subgrupos y realizaciones del mismo, opcionalmente con otros componentes poliméricos y, opcionalmente, con aditivos, por encima del punto de fusión de al menos el/los componente(s) polimérico(s) principal(es) de la mezcla obtenida, y se (co)extrude la mezcla fundida obtenida sobre un conductor para formar una o más capas poliméricas, de las que al menos una contiene la composición polimérica. El mezclado en estado fundido se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 20-25 °C superior al punto de fusión o de reblandecimiento del/de los componente(s) polimérico(s).

45 Preferentemente, dicha Composición polimérica es una mezcla de componentes poliméricos (1) y (2) y el componente opcional y preferente de negro de humo (CB) (3). Los componentes poliméricos (1) y (2) y el componente de CB (3) preferentes se mezclan conjuntamente en un mezclador convencional y/o una extrusora de producción de cables. Los componentes poliméricos (1) y (2) se añaden cada uno preferentemente en forma de gránulos a la etapa de mezclado y después se mezclan en estado fundido. Preferentemente, el componente de CB (3), preferentemente la mezcla maestra (CBMB) (3), se añade después a la mezcla de componentes poliméricos (1) y (2). Las cantidades usadas y preferentes se han definido anteriormente y se definen en las reivindicaciones. Puede añadirse otro componente, por ejemplo aditivos adicionales, antes o durante el procedimiento de fabricación del Cable. Las temperaturas y los dispositivos de procesamiento son bien conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante mezcladores y extrusoras convencionales, tales como extrusoras de tornillo único o de tornillos gemelos, son adecuados para el procedimiento de la invención.

El Cable puede reticularse, en el que al menos una de las capas puede reticularse para proporcionar un Cable reticulado. La invención proporciona también un Cable que puede reticularse y un Cable reticulado.

En consecuencia, el procedimiento de fabricación del Cable comprende opcionalmente un etapa adicional subsiguiente de b) reticulación de un polímero reticulable, por ejemplo una composición polimérica reticulable, en al menos una capa de cable del Cable obtenido, en el que la reticulación se realiza en presencia de un agente reticulante, que es preferentemente un peróxido. Normalmente, la temperatura de reticulación es al menos 20 °C superior a la temperatura usada en la etapa de mezclado en estado fundido y puede estimarse por parte de un experto.

Los procedimientos y dispositivos de fabricación y reticulación que pueden usarse son conocidos y están bien documentados en la literatura.

La capa del Cable que comprende la composición polimérica, preferentemente consiste en la Composición polimérica.

Procedimientos de determinación

A menos que se indique lo contrario, se usaron los procedimientos siguientes para determinar las propiedades de la Composición polimérica o de los componentes de la misma tal como se dan en la descripción o en la parte experimental y en las reivindicaciones más adelante. A menos que se indique lo contrario, las muestras usadas en los ensayos consisten en la composición polimérica o, respectivamente tal como se especifica, del componente polimérico que se va a analizar.

Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad en estado fundido del polímero. El MFR se determina a 190 °C para PE y a 230 °C para PP. La carga bajo la que se determina el índice de fluidez se indica generalmente como subíndice, por ejemplo MFR₂ se mide bajo 2,16 kg de carga (condición D), MFR₅ se mide bajo 5 kg de carga (condición T) o MFR₂₁ se mide bajo 21,6 kg de carga (condición G).

Densidad

La densidad del polímero se mide según la norma ISO 1183/1872-2B.

Para los fines de la presente invención, la densidad de la mezcla puede calcularse a partir de las densidades de los componentes según:

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

en la que ρ_b es la densidad de la mezcla,

w_i es la fracción en peso del componente "i" en la mezcla y

ρ_i es la densidad del componente "i".

Mz, Mw, Mn y MWD se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el procedimiento siguiente:

El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso; Mz es el peso molecular promedio z) se miden según las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Un instrumento Waters GPCV2000, equipado con un detector de índice refractario y viscosímetro en línea se usó con columnas de gel (2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT TSK de Tosoh Bioscience) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra por análisis. El ajuste de la columna se realizó usando calibración universal (según la norma ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (el mismo como fase móvil) y se guardaron durante un máximo de 3 horas a una temperatura máxima de 160 °C con una agitación cuidadosa continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

Módulo de flexión

El módulo de flexión se determinó según la norma ISO 178:1993. Los especímenes de ensayo se prepararon a partir de gránulos de la composición polimérica de ensayo prensados a unas dimensiones de 80 x 10 x 4,0 mm (longitud x

anchura x espesor). La longitud de la distancia entre los soportes fue de 64 mm, la velocidad del ensayo fue de 2 mm/min y la célula de carga fue de 100 N. El equipo usado fue un Alwetron TCT 25.

Propiedades de tracción

Tensión de rotura y alargamiento de rotura

- 5 La tensión de rotura y el alargamiento de rotura se midieron según la norma ISO 527-1:1993 usando una muestra preparada según la norma ISO 527-2: 1993 5A (espécimen de ensayo prensado preparado a partir de gránulos de la composición polimérica de ensayo).

Analizador de tracción de la tensión de rotura: Alwetron TCT10, Lorentzen & WettreAB

Velocidad de estiramiento: 50 mm/min

- 10 Longitud de muestra eficaz: 50 mm

Procedimiento de determinación de la ramificación de cadena corta (SCB)

Determinación de la ramificación de cadena corta como función del peso molecular (perfil SCB(MW)):

- La distribución de peso molecular (MWD) y su ramificación de cadena corta como función del peso molecular se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se usó un instrumento Waters GPC2000, 15 equipado con célula de flujo calentada (a 140 °C) conectado mediante una línea de transferencia de calor (a 140 °C) con columnas (2 x Olexis y 1 x Olexis Guard de Polymer laboratories) y con 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140 °C y una velocidad constante baja de 1 ml/min. La célula de flujo calentada está montada en una placa de muestras ubicada en un Perkin Elmer Spectrum 100 equipado con un detector MCT. El detector MCT está enfriado con nitrógeno líquido. Durante el proceso cromatográfico se registran una serie de espectros FTIR usando 20 el programa informático Perkin Elmer Time Base V3.0. Los ajustes del espectrómetro fueron 16 acumulaciones, un intervalo de barrido de 3000 cm⁻¹ a 2700 cm⁻¹, resolución de 8 cm⁻¹. El espectro de fondo tomado en condiciones del proceso de GPC se sustrae de cada espectro registrado durante el proceso cromatográfico. Se inyectaron 423,5 µl de solución de muestra por análisis. El ajuste de la columna se realizó usando calibración universal (según la norma ISO 16014-2:2003) con al menos 10 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,6 kg/mol a 25 6000 kg/mol. Las constantes Mark Houwink para PS y PE usadas son como para la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 7,0-9,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (estabilizado con 250 ml/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) y se guardaron durante un máximo de 3 horas a una temperatura máxima de 160 °C con una agitación cuidadosa continua antes del muestreo en el instrumento de GPC. Los datos de los espectros registrados mediante el programa informático Perkin Elmer TimeBase 3.0 se importan al programa 30 informático Polymer Laboratories Cirrus V3.1 y la evaluación frente a los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares se realizó con este programa informático. Los datos de los espectros se convirtieron en cromatogramas usando la media cuadrática (RMS) de la absorbancia a lo largo de la región espectral de 3000-2700 cm⁻¹. Las distribuciones de pesos moleculares se calcularon a partir del cromatograma generado y calibración universal. No se realizó una corrección de la influencia de la ramificación de cadena larga sobre el volumen 35 hidrodinámico, viscosidades intrínsecas y, por lo tanto, los pesos moleculares calculados.

- La evaluación frente a la ramificación de cadena corta se realizó tal como se describe por P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfing, E.T. Hsieh: Polymer 2002, 43, 159-170. Este procedimiento quimiométrico es una correlación de los espectros de absorbancia obtenidos por FTIR por tiempo de retención o por peso molecular de la porción 40 respectivamente con ramificación de metilo por 100 carbonos totales obtenida por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de carbono 13. El ajuste de ensayo de ramificación de cadena corta cubrió un amplio intervalo de polietilenos ramificados de forma diferente para generar la calibración SCB más universal. Este ajuste incluyó más de 100 muestras, tanto catalizadas con catalizador de un único sitio como fracciones de medio catalizado con Ziegler Natta a polietileno-co-buteno, polietileno-co-hexeno y polietileno-co-octeno, así como n-alcenos, que cubrían un nivel de ramificación general de 0 a 67 grupos metilo por 1000 carbonos totales 45 (CH₃/1000TC). Las muestras de calibración que tenían durante la generación del modelo quimiométrico unas probabilidades > 0,95 se consideraron atípicas. El grado de ramificación de todas las muestras de ajuste de calibración se determinó por RMN de ¹³C en estado fundido o se calcularon para los n-alcenos. Se generó un cuarto modelo de calibración de componentes a partir de la regresión de mínimos cuadrados parcial (PLS1) usando el programa informático Infometrix Pirouette 3.11.

- 50 La evaluación de la ramificación de cadena corta se realizó mediante análisis multivariado aplicando un modelo de calibración quimiométrico. La detección atípica de mediciones individuales se generó a partir de valores de probabilidad. Ambos se obtuvieron mediante el programa informático quimiométrico (Infometrix Instep 1.2) en combinación con un programa informático de adición de Polymer Laboratories FTIR para el programa informático Cirrus. La ramificación de cadena corta se determinó como ramificación de metilo por 1000 carbonos totales 55 (CH₃/1000TC). No se realizó ninguna corrección para posibles grupos terminales de cadena de metilo. Los datos de SCB que tenían probabilidades > 0,96 se consideraron atípicos.

Cálculo de la sección de datos principal (90 % en peso centrado de la totalidad de la región MWD).

Las curvas acumulativas normalizadas (el área total bajo la curva es 1) de la distribución de pesos moleculares se calculó a partir de MWD ($dw/d\log M$ como función de $\log M$). Se usaron solo datos SCB obtenidos en la región de $0,05 \leq x \leq 0,95$ (fracción en peso) o $5 \% \text{ en peso} \leq x \leq 95 \% \text{ en peso}$ (porcentaje en peso) respectivamente. Se calculó la media aritmética a partir de los datos SCB (determinada como CH3/1000TC) en la región de peso molecular del 90 % en peso centrada.

ESCR (agrietamiento por tensión ambiental)

La determinación se llevó a cabo según el procedimiento descrito en la norma IEC 60811-4-1:2004, capítulo 8, "Resistance to environmental stress cracking", procedimiento B, solución al 10 % (en volumen) en agua de Igepal CO-630. La Comisión Electrotécnica Internacional (IEC) es una organización mundial para la estandarización que comprende comités electrotécnicos nacionales (Cómite Nacional de la IEC). Los especímenes de ensayo prensados se prepararon a partir de gránulos de la composición polimérica de ensayo.

Reología, (viscosidad, índice de dilución por cizallamiento) dinámicos:

Los parámetros reológicos tales como índice de dilución por cizallamiento SHI y la viscosidad se determinaron usando un reómetro, preferentemente un reómetro Anton Paar Physica MCR 300 en muestras moldeadas por compresión en atmósfera de nitrógeno a 190 °C usando placas de 25 mm y geometría de placa con una distancia de separación de 1,8 mm. Los experimentos de cizallamiento oscilatorio se realizaron dentro del intervalo de viscosidad lineal de alargamiento a frecuencias de 0,05 a 300 rad/s (ISO 6721-1). Se realizaron cinco puntos de medición por cada diez.

Los valores de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron como función de la frecuencia (ω). η_{100} se usó como abreviatura para la viscosidad compleja en la frecuencia de 100 rad/s.

El índice de dilución por cizallamiento (SHI), que se correlaciona con MWD y es independiente de M_w , se calculó según Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11° (1992), 1,360-362, y "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).

El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades complejas a valores dados de módulo complejo y calculando la relación de las dos viscosidades. Por ejemplo, usando los valores de módulo complejo de 2,7 kPa y 210 kPa, entonces $\eta^*(2,7 \text{ kPa})$ y $\eta^*(210 \text{ kPa})$ se obtienen a un valor constante de módulo complejo de 2,71 kPa y 210 kPa, respectivamente. El índice de dilución por cizallamiento $SHI_{2,7/210}$ se define entonces como la relación de dos viscosidades $\eta^*(2,7 \text{ kPa})$ y $\eta^*(210 \text{ kPa})$, es decir $\eta(2,7)/\eta(210)$.

No siempre es práctico medir la viscosidad compleja a un valor bajo de la frecuencia directamente. El valor puede extrapolarse conduciendo las mediciones de forma decreciente a la frecuencia de 0,126 rad/s, dibujando el gráfico de viscosidad compleja frente a frecuencia en una escala logarítmica, dibujando una línea de ajuste óptimo a lo largo de los cinco puntos correspondientes a los valores más bajos de frecuencia y leyendo el valor de la viscosidad en esta línea.

Parte experimental:

Componentes poliméricos de los ejemplos de la invención:

Componente polimérico (1): LDPE (1), que es un homopolímero polietilénico de baja densidad convencional, producido en un procedimiento a alta presión, en un reactor tubular, y tiene las propiedades que se dan en la tabla 2.

Componente polimérico (2): znLLDPE multimodal (bimodal) (2)

Preparación del catalizador:

Preparación del complejo:

Se añadieron 87 kg de tolueno al reactor. Después se añadieron también 45,5 kg de Bomag A en heptano al reactor. Después se introdujeron en el reactor 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99,8 % con un caudal de 24-40 kg/h. La relación molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol fue de 1:1,83.

Preparación del componente de catalizador sólido:

Se cargaron en un reactor de preparación de catalizadores 275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tiene un tamaño de partícula promedio de 20 μm) activada a 600 °C en nitrógeno. Después se añadieron al reactor 411 kg de EADC al 20 % (2,0 mmol/g de sílice) diluidos en 555 litros de pentano a temperatura ambiente durante una hora.

Después la temperatura se aumentó a 35 °C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50 °C durante 8,5 horas. Después se añadieron 655 kg del complejo preparado tal como se ha descrito anteriormente (2 mmol de Mg/g de sílice) a 23 °C durante diez minutos. Se añadieron 86 kg de pentano al reactor a 22 °C durante diez minutos. La suspensión se agitó a 50 °C durante 8 horas. Finalmente, se añadieron 52 kg de TiCl_4 durante 0,5 horas a 45 °C. La suspensión se agitó a 40 °C durante cinco horas. El catalizador se secó después purgando con nitrógeno.

Polimerización:

Se preparó polímero znLLDPE multimodal en un sistema de reactores de varias etapas a escala piloto que contenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa. Una etapa de prepolymerización precedió a la etapa de polimerización real. La etapa de prepolymerización se llevó a cabo en suspensión en un reactor de bucle de 50 dm^3 a aproximadamente 80 °C a una presión de aproximadamente 65 bares (6500 kPa) usando el catalizador de polimerización preparado tal como se ha descrito anteriormente y trietilaluminio como cocatalizador. La relación molar de aluminio del cocatalizador con respecto al titanio del catalizador fue de aproximadamente 20. Se alimentó etileno con una relación de (200 g de C_2)/(1 g/catalizador). Se usó propano como diluyente y se alimentó hidrógeno en una cantidad para ajustar el MFR_2 del prepolymero a aproximadamente 10 g/10 min. La suspensión obtenida junto con catalizador prepolymerizado y cocatalizador de trietilaluminio se transfirió a la etapa de polimerización real, es decir, se introdujo en un reactor de bucle de 500 dm^3 , en el que también se introdujo una alimentación en continuo de propano, etileno e hidrógeno. La relación de H_2/C_2 en la mezcla de reacción fue de 240 mol/kmol. También se añadió comonomero, 1-buteno, al reactor de bucle en las cantidades que se proporcionan en la tabla 1 siguiente. El reactor de bucle se operó a 95 °C de temperatura y 60 bares (6.000 kPa) de presión. Las condiciones del procedimiento se ajustaron tal como se muestra en la Tabla 1 para formar un polímero que tenía un MFR_2 de 300 g/10 min y una densidad de aproximadamente 951 kg/m^3 a una velocidad de producción de 30 kg/h.

La suspensión se transfirió después a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, al que también se añadieron etileno adicional, comonomero 1-buteno e hidrógeno, junto con nitrógeno como gas inerte para producir el componente HMW en presencia del componente LMW. La relación de H_2/C_2 en el gas de reciclaje fue de 7 mol/kmol y la relación de C_4/C_2 fue de 460 mol/kmol. El reactor en fase gaseosa se opera a una temperatura de 80 °C y a una presión de 20 bares (2.000 kPa). La velocidad de producción del polímero fue de aproximadamente 75 kg/h. La distribución (% en peso) bucle/fase gaseosa fue de 41/59. El polímero obtenido del reactor en fase gaseosa tenía un MFR_2 de 0,2 g/10 min y una densidad de aproximadamente 923 kg/m^3 .

El polvo del reactor se estabilizó después con aditivos convencionales y se paletizó de un modo conocido usando una extrusora de tornillos gemelos de contrarrotación CIM9OP fabricada por Japan Steel Works. Las condiciones de polimerización, propiedades de polímeros y productos de los polímeros finales granulados se dan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1: Condiciones de polimerización y propiedades del producto del polímero obtenido del ejemplo 1

Polímero	Ejemplo 1 znLLDPE
Concentración de etileno en el reactor de bucle, % en moles	6,7
Relación de hidrógeno con respecto a etileno en el reactor de bucle, mol/kmol	240
Relación en moles de 1-buteno con respecto a etileno en el reactor de bucle, mol/kmol	570
Velocidad de producción de polímero en el reactor de bucle, kg/h	30
MFR_2 de polímero producido en el reactor de bucle, g/10 min	300
Densidad de polímero producido en el reactor de bucle, kg/m^3	951
Concentración de etileno en el reactor de fase gaseosa, mol/kmol	19
Relación de hidrógeno con respecto a etileno en el reactor de fase gaseosa, mol/kmol	7
Relación en moles de 1-buteno con respecto a etileno en el reactor de fase gaseosa, mol/kmol	460
Velocidad de producción de polímero en el gpr (reactor de fase gaseosa), kg/h	75
Distribución bucle/gpr	41/59
MFR_2 de polímero final granulado, g/10 min	0,2
Densidad de polímero final granulado, kg/m^3	923

Componente CB (3): Mezcla maestra de negro de humo y un polímero de soporte. Contiene el 35 % en peso de CB que es un negro de horno suministrado por Evonic y el 75 % en peso de polímero de soporte, que es un homopolímero LDPE convencional producido en un procedimiento a alta presión. Las propiedades se enumeran como en la tabla 2.

Ejemplos de referencia:

Referencia 1: Un grado de referencia disponible comercialmente de un polietileno de baja densidad usado en capas de cubierta de cables y que comprende el 88 % en peso de un homopolímero de referencia LDPE convencional producido en un procedimiento a alta presión, el 5,5 % en peso de un copolímero convencional de etileno con

comómonero de acetato de vinilo (AV) (contenido de AV del 28 %) producido en un procedimiento a alta presión y el 6,5 % en peso del componente de CBMB (3). Por lo tanto, el componente de CBMB es el mismo que el CBMB (3) dado anteriormente para las composiciones de la invención. Las propiedades se enumeran en la tabla 2.

- 5 **Ejemplo de referencia 2:** Un grado de referencia comercialmente disponible basado en una copolímero de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) bimodal convencional producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta convencional en un procedimiento a baja presión y se usa como capas de cubierta de cables. La referencia 2 comprende el 93,0 % en peso del copolímero de referencia znLLDPE y el 7,0 % en peso del componente de CBMB (3). Por lo tanto, el componente de CBMB es el mismo que el CBMB (3) dado anteriormente para las composición de la invención. Las propiedades son como en la tabla 2.

10

Tabla 2: propiedades de los componentes poliméricos y composiciones poliméricas de la invención y de referencia y datos experimentales

Parámetro	Componente polimérico 1	Componente polimérico 2	Componente de CB 3	Composición polimérica 1 de la inv.	Composición polimérica 2 de la inv.	Composición polimérica 3 de la inv.	Composición polimérica 4 *	Referencia 1	Referencia 2
	LDPE (1)	ZnLLDPE (2) bimodal	CMBM (3)					LDPE ref	ZnLLDPE ref bimodal
% en peso de los componentes en la composición polimérica	100	100	100	LDPE (1)/ ZnLLDPE (2)/ CMBM (3) de 55,4/37,5/7,1	LDPE (1)/ ZnLLDPE (2)/ CMBM (3) de 55,3/37,5/7,2	LDPE (1)/ ZnLLDPE (2)/ CMBM (3) de 40,0/53,0/7,0	LDPE (1)/ ZnLLDPE (2)/ CMBM (3) de 60,0/33,0/7,0	LDPE ref/EVA/CMB M (3) de 88,0/5,5/6,5	ZnLLDPE ref/CMBM (3) de 93,0/7,0
MFR2	1	0,2		0,32	0,35	0,35	0,59	0,2	0,85
ESCR (h)	4			>2500 cont.	>2500 cont.	>3200	1300	>1800	>5000
Tensión de rotura (MPa)	15	28		25,8	25	28	23	>15	25
Alargamiento de rotura (%)	600	600		830	800	790	870	600	750
Densidad		923		927,4	933	932,5	933,4	931	936
Módulo de flexión (MPa)	240	370		290	300	380	325	250	400
SHI (2,7/210)	94	36		84	90	63	69	300	26
Media aritmética de SCB en el 90 % en peso centrado de la región de MWD [CH3/1000TC]	17	15	21	19	17	17	16	18	17
SCB mínimo en el 90 % en peso centrado de la región [CH3/1000TC]	14	11	17	17	15	14	15	14	12
SCB máximo en el 90 % en peso centrado de la región [CH3/1000TC]	21	21	31	22	19	20	19	24	21

* no según la invención

REIVINDICACIONES

1. Un cable que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende una composición polimérica que comprende un componente polimérico y opcionalmente un componente de negro de humo (CB), en el que la composición polimérica tiene un módulo de flexión inferior a 390 MPa, determinado según la norma ISO 178 usando un espécimen de ensayo prensado (80 x 10 x 4,0 mm, longitud x ancho x espesor), un alargamiento de rotura (%) del 700 % o superior, determinado según la norma ISO 527-1:1993 usando un espécimen de ensayo prensado preparado según la norma ISO 527-2:1993 5A y una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) de al menos 1500 horas, determinada según la norma IEC 60811-4-1:2004 (procedimiento del capítulo 8, "Resistance to environmental stress cracking", procedimiento B, solución al 10 % en volumen en agua de Igepal CO-630).
2. El cable según la reivindicación 1, que está seleccionado de entre
 - un cable de comunicación para aplicaciones de comunicación que comprende uno o más alambres rodeados por al menos una capa, que es preferentemente una capa de aislamiento, y el alambre o haz de dos o más alambres está rodeado después por una capa de cubierta, en ese orden, en el que la al menos una capa que comprende la composición polimérica es la capa de cubierta,
 - un cable de alimentación, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa de aislamiento y una capa de cubierta, en ese orden, en el que la al menos una capa que comprende la composición polimérica es la capa de cubierta, o
 - un cable de alimentación, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento, una capa semiconductor exterior opcional y preferente y una capa de cubierta, en ese orden, en el que la al menos una capa que comprende la composición polimérica es la capa de cubierta.
3. El cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente polimérico de la composición polimérica tiene un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) expresado como función del peso molecular (abreviado como perfil SCB(MW)) de $X \pm 5 \text{ CH}_3/1000$ átomos de carbono totales (abreviado como 1000TC), preferentemente de $X \pm 4 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, más preferentemente de $X \pm 3 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, en el que X es la media aritmética en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD).
4. El cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente polimérico de la composición polimérica tiene la media aritmética X de perfil SCB(MW) de 17 en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD) y el componente polimérico de la composición polimérica tiene un perfil SCB(MW) de $17 \pm 5 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, preferentemente de $17 \pm 4 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, más preferentemente de $17 \pm 3 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD).
5. El cable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica tiene una resistencia a la tensión ambiental (ESCR) de al menos 2.000 horas, más preferentemente de al menos 2.500 horas, determinada según la norma IEC 60811-4-1:2004 (procedimiento del capítulo 8, "Resistance to environmental stress cracking", procedimiento B, solución al 10 % en volumen en agua de Igepal CO-630).
6. El cable según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el MFR₂ de la composición polimérica es inferior a 2,0 g/10 min, preferentemente inferior a 1,4 g/10 min, más preferentemente de 0,05 a 1,2 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 1,0 g/10 min, más preferentemente de 0,15 a 0,8 g/10 min, incluso más preferentemente de 0,15 a 0,5 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 (190 °C a 2,16 de carga).
7. El cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica tiene un índice de dilución por cizallamiento SHI_{2,7/210} de al menos 45, preferentemente de al menos 50, preferentemente de al menos 60, preferentemente de al menos 70.
8. El cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica tiene una o más, preferentemente al menos dos, más preferentemente la totalidad, de las propiedades siguientes
 - (a) un módulo de flexión inferior a 350 MPa, preferentemente inferior a 330 MPa, más preferentemente de 320 a 150 MPa, incluso más preferentemente de 310 a 200 MPa,
 - (b) una tensión de rotura de al menos 20 MPa, preferentemente de al menos 23 Mpa, determinada según la norma ISO 527-1:1993 usando un espécimen de ensayo prensado preparado según la norma ISO 527-2: 1993 5A,
 - (c) un alargamiento de rotura (%) del 750 % o superior, determinado según la norma ISO 527-1:1993 usando un espécimen de ensayo prensado preparado según la norma ISO 527-2: 1993 5A o
 - (d) una densidad superior a 890 kg/m³, preferentemente de 900 a 950 kg/m³, preferentemente de 910 a 940 kg/m³, más preferentemente de 915 a 938 kg/m³, más preferentemente de 920 a 937 kg/m³.

9. El cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica comprende al menos el 50 % en peso del componente polimérico y del 0 al 20 % en peso de negro de humo como tal, preferentemente la composición polimérica comprende al menos el 50 % en peso del componente polimérico y hasta el 50 % en peso de mezcla maestra de negro de humo (CBMB) que contiene un negro de humo y un polímero de soporte, en base a la cantidad total de la composición polimérica, preferentemente en base a la cantidad combinada del componente polimérico y el componente de CB.
10. El cable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica es una composición de polietileno en la que el polímero comprende al menos un componente de polietileno, preferentemente una mezcla de al menos dos componentes de polietileno (1) y (2) que son diferentes, más preferentemente la composición polimérica comprende
- (1) al menos el 30 % en peso de un componente de polietileno que es un homopolímero etilénico o copolímero de etileno que contiene uno o más comonómeros,
- (2) menos del 70 % en peso de un componente de polietileno que es un homopolímero olefínico etilénico o copolímero de etileno que contiene uno o más comonómeros, y
- (3) hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 6 % en peso, de negro de humo opcional como tal, en base a la cantidad total de la composición polimérica.
11. El cable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición polimérica contiene,
- (1) al menos el 40 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso, más preferentemente al menos el 50 % en peso, más preferentemente al menos del 53 al 70 % en peso de un polímero LDPE seleccionado de entre un homopolímero LDPE o un copolímero LDPE de etileno con uno o más comonómero(s);
- (2) menos del 60 % en peso, más preferentemente menos del 55 % en peso, más preferentemente menos del 50 % en peso, más preferentemente menos del 43 % en peso, más preferentemente del 40 al 30 % en peso de un polímero LLDPE que es preferentemente un copolímero multimodal lineal de baja densidad de etileno con uno o más comonómeros de olefina, preferentemente con comonómero(s) de alfa-olefina C3-C20, y
- (3) del 1 al 20 % en peso, más preferentemente del 3 al 15 % en peso de CBMB, en base a la cantidad total de la composición polimérica, preferentemente en base a la cantidad combinada del componente polimérico (1), el componente polimérico (2) y el componente de CBMB (3).
12. El cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que (2) el polímero LLDPE es un copolímero multimodal de etileno (copolímero LLDPE multimodal) que comprende:
- (A) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso, en base a la cantidad combinada de componentes (A) y (B), de un polímero de etileno de bajo peso molecular (LMW) seleccionado de entre un homopolímero etilénico y un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y
- (B) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso, en base a la cantidad combinada de componentes (A) y (B), de un polímero de alto peso molecular (HMW) de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, en el que el componente de LMW y el componente de HMW son diferentes.
13. El cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- el componente polimérico (1) es un polímero LDPE que tiene un MFR₂ (ISO 1133, 190 °C a 2,16 de carga) inferior a 10 g/10 min, preferentemente inferior a 5 g/10 min, más preferentemente inferior a 3 g/10 min, más preferentemente inferior a 2,0 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 1,5 g/10 min, preferentemente de 0,5 a 1,4 g/10 min, más preferentemente de 0,7 a 1,2 g/10 min, y
- el componente polimérico (2) es preferentemente un copolímero LLDPE multimodal, más preferentemente un copolímero LLDPE multimodal producido mediante un catalizador basado en Ziegler Natta y tiene una o más, preferentemente al menos dos, más preferentemente la totalidad, de las propiedades siguientes:
- (a) una densidad de 950 kg/m³ o inferior, preferentemente de 905 a 940 kg/m³, preferentemente superior a 915 kg/m³, más preferentemente de 915 a 935 kg/m³, o
- (b) un MFR₂ (ISO 1133, 190 °C a 2,16 de carga) de 0,01 a 20 g/10 min, preferentemente de 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,05 a 5,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,05 a 2,5 g/10 min e incluso más preferentemente de 0,1 a 0,5 g/10 min.

14. Un procedimiento de producción de un cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende aplicar, preferentemente coextrudir, una o más capas sobre un conductor, en el que al menos una capa, preferentemente al menos la capa de cubierta, comprende la composición polimérica tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

- 5 15. Una composición polimérica para su uso como una capa de un cable que comprende un componente polimérico y un componente de negro de humo (CB), teniendo la composición polimérica un módulo de flexión inferior a 390 MPa, determinado según la norma ISO 178 usando un espécimen de ensayo prensado (80 x 10 x 4.0 mm, longitud x ancho x espesor), un alargamiento de rotura (%) del 700 % o superior, determinado según la norma ISO 527-1:1993 usando un espécimen de ensayo prensado preparado según la norma ISO 527-2:1993 5A y una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) de al menos 1500 horas, determinada según la norma IEC 60811-4-1:2004 (procedimiento del capítulo 8, "Resistance to environmental stress cracking", procedimiento B, solución al 10 % en volumen en agua de Igepal CO-630)

16. La composición polimérica según la reivindicación 15, en la que el componente polimérico de la composición polimérica tiene un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) y en la que

- 15 - el componente polimérico de la composición polimérica tiene un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) expresado como función del peso molecular (abreviado como perfil SCB(MW)) de $X \pm 5 \text{ CH}_3/1000$ átomos de carbono totales (abreviado como 1000TC), preferentemente de $X \pm 4 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, más preferentemente de $X \pm 3 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, en el que X es la media aritmética en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD)

20 y/o

- el componente polimérico de la composición polimérica tiene una media aritmética X de perfil SCB(MW) de 17 en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD) y el componente polimérico de la composición polimérica tiene un perfil SCB(MW) de $17 \pm 5 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, preferentemente de $17 \pm 4 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, más preferentemente de $17 \pm 3 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$, en el 90 % en peso centrado de la región total de la distribución de peso molecular (MWD).

- 25 17. La composición polimérica según la reivindicación 15 o 16 que es además tal como se ha definido para la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13.

Fig. 1

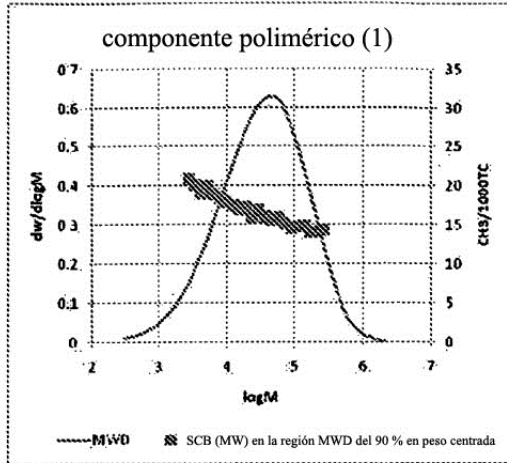


Fig. 2

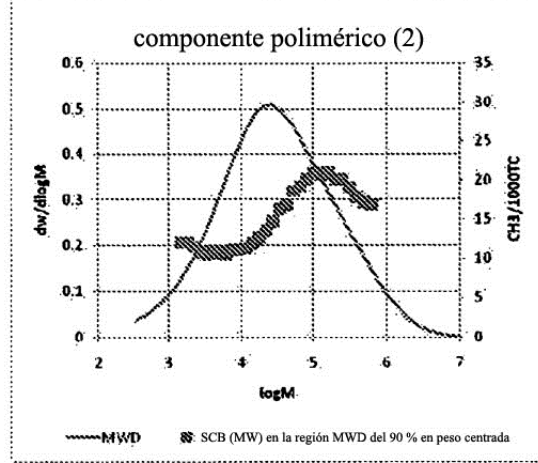


Fig.3

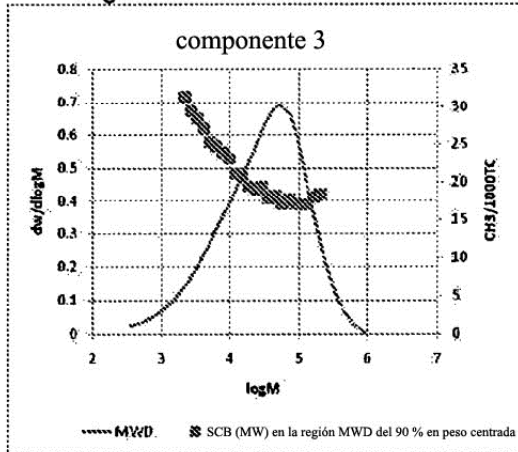


Fig.4

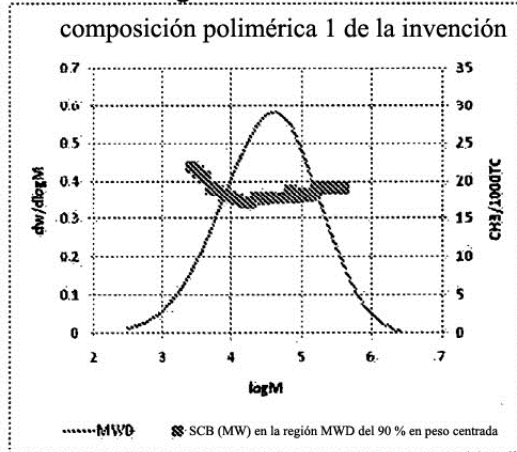


Fig.5

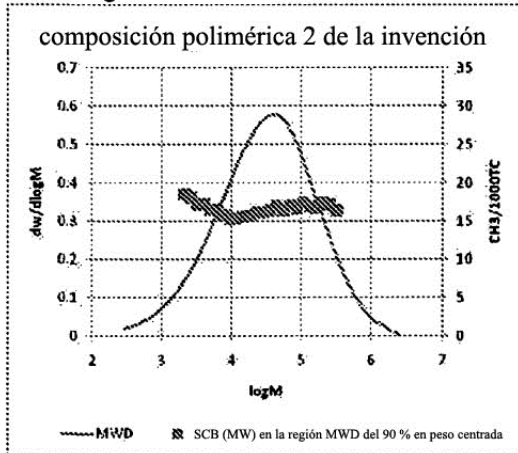


Fig.6

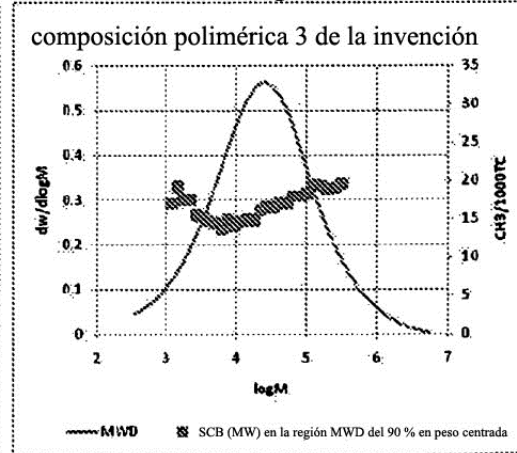


Fig.7

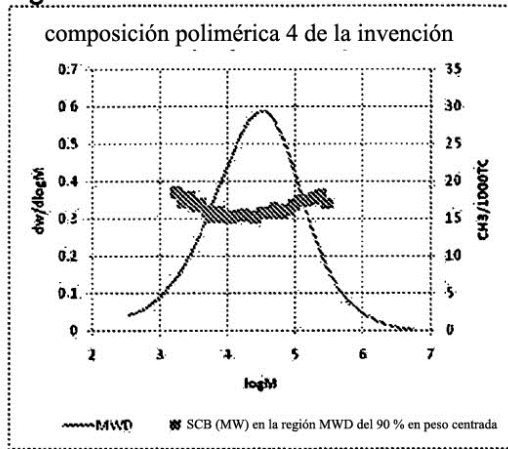


Fig.8

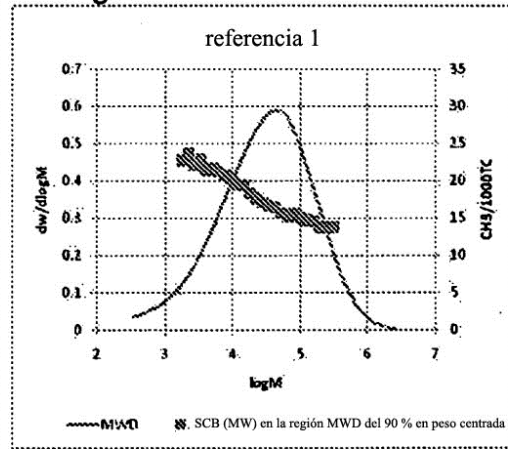


Fig. 9

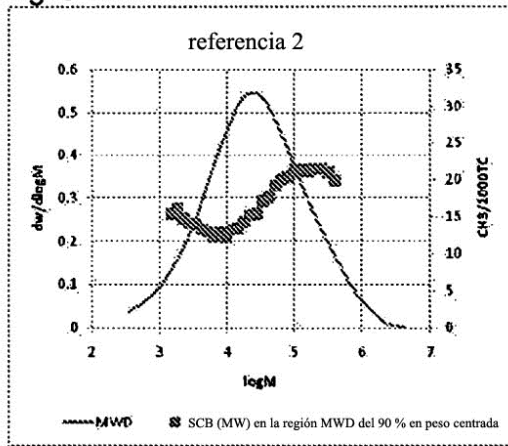


Fig. 10

