

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 937**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2014** **E 14200665 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017** **EP 3040376**

54 Título: **Polietileno multimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.12.2017

73 Titular/es:

**ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED
(BOROUGE) L.L.C. (50.0%)
Sheikh Khalifa Energy Complex, BoroUGE Tower,
Corniche Road, P.O.Box 6925
Abu Dhabi, AE y
BOREALIS AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BURYAK, ANDREY;
KUMAR, ASHISH y
ALI AHMED, IBRAHIM**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 646 937 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

Polietileno multimodal

5 La presente invención se refiere a un copolímero de polietileno multimodal de alta densidad para su uso en la capa de aislamiento de un alambre o cable, tal como un cable de datos o un cable de telecomunicaciones y a cables fabricados a partir del copolímero. La invención también se refiere a un proceso de producción de dicho copolímero. En particular, el copolímero de uso en la capa de aislamiento es un PEAD multimodal que exhibe una baja velocidad de cristalización (y por ende un tiempo medio de cristalización largo) y es capaz por ende de formar una capa de
10 aislamiento sin defectos asociados a menudo con un polietileno multimodal. También es compatible con los compuestos de relleno, tales como vaselina líquida usada a menudo en cables para evitar la entrada de agua.

Antecedentes de la técnica

15 Cables, tales como cables de datos y cables de telecomunicaciones, se han utilizado durante muchos años para transmitir información. En cualquier cable, un conductor está protegido de la influencia externa por una o más capas de revestimiento que actúan para blindar, proteger y aislar el conductor. El conductor es normalmente un alambre metálico, tal como un alambre de cobre que está rodeado por una o más capas de revestimiento. En su forma más simple, un cable puede ser simplemente un alambre de cobre provisto de una única capa de aislamiento. Se
20 apreciará que existan diseños de cables mucho más complejos.

En un método convencional, los cables se fabrican en un proceso de extrusión en el que el conductor está cubierto con polímero fundido que se enfría luego en una serie de baños de agua, creando así una capa de aislamiento. La
25 capa de aislamiento es normalmente un polímero de polietileno.

Es importante que el polietileno utilizado para el aislamiento de cables no tenga una alta velocidad de cristalización (tiempo medio de cristalización corto), es decir, el polietileno no debe cristalizarse demasiado rápido. Si un polímero tiene una tasa de cristalización muy rápida, entonces la capa de aislamiento de cables se contraerá al enfriarse. La
30 contracción de la capa de aislamiento es un proceso que un experto quiere evitar. Asimismo, la adhesión de la capa de aislamiento al conductor es deficiente si la velocidad de cristalización es demasiado rápida, dando lugar a propiedades eléctricas inferiores del cable producido.

Se conoce en la materia que la velocidad de cristalización puede ralentizarse, por ejemplo, disminuyendo la densidad del polímero. No obstante, los polímeros de densidad más baja suelen exhibir propiedades mecánicas más
35 pobres. Asimismo, una densidad más baja da lugar a una mayor adsorción de materiales de relleno que pueden estar presentes en el cable, en particular, vaselina líquida. La vaselina líquida se usa habitualmente en la construcción de cables de teléfono para soportar un grupo de cables. El uso de vaselina líquida se propuso por vez primera en 1968 cuando Bell Telephone Laboratories notificó un nuevo diseño de cable en el que el espacio de aire en un cable se rellenoó con un compuesto dieléctrico que consistía en polietileno y vaselina líquida. En el caso de una
40 rotura de la cubierta exterior, la gelatina impide la entrada de agua, estabiliza la transmisión eléctrica, permite el uso de un diseño económico de cubierta y evita que el agua fluya a lo largo de la longitud del cable.

Si el material de aislamiento de cables adsorbe la vaselina líquida, entonces el rendimiento del cable se ve comprometido de nuevo. Aunque la fabricación de cables multipar telefónicos de cobre tradicionales, en los que se
45 usan vaselina líquida está en declive, subsiste una necesidad de seguir produciendo estos productos en casos en los que es más rentable extender una red existente antes de instalar una nueva tecnología de fibra óptica. Además, se sigue usando una tecnología de relleno de cables similar para cables de fibra óptica.

Los presentes inventores dirigieron una composición de polímero de polietileno multimodal para su uso en la
50 fabricación de la capa de aislamiento en un cable, tal como un cable de datos o un cable de telecomunicaciones. Este cable puede ser un cable de fibra óptica o un cable de telecomunicaciones o un cable de datos tradicional. El cable puede comprender materiales de relleno, tales como vaselina líquida.

A este respecto, se sabe que las calidades de polietileno bimodal ofrecen un equilibrio superior de ciertas
55 propiedades mecánicas en comparación con las calidades de polietileno unimodal. Los polímeros multimodales también tienden a poseer una procesabilidad mejorada (correspondiente a una presión de fusión inferior en la extrusora), debido a su distribución de peso molecular más amplia.

Desafortunadamente, los polietilenos bimodales tienen una velocidad de cristalización más rápida (tiempo medio de
60 cristalización más corto) que sus contrapartes unimodales, resultando en una mayor contracción y adhesión inferior al conductor en el cable. Asimismo, la resistencia a la adsorción de vaselina líquida es peor en un polímero multimodal, lo que le hace un candidato poco ideal en cables en los que la vaselina líquida u otros materiales de relleno están presentes. Por ello, mientras que existen beneficios para usar un polietileno multimodal en términos de sus propiedades mecánicas y reológicas, esos beneficios se ven compensados por el impacto negativo que tiene la
65 multimodalidad sobre la contracción de la capa aislamiento y la adhesión al conductor y los posibles problemas de compatibilidad con materiales de relleno, tales como vaselina líquida.

Existe por lo tanto la necesidad de combinar las buenas propiedades mecánicas y reológicas de polietileno multimodal con una velocidad de cristalización más lenta (tiempo medio de cristalización más largo) y una buena resistencia a la adsorción de vaselina líquida de un polietileno unimodal. Los presentes inventores han descubierto actualmente que ciertos copolímeros de polietileno multimodal se caracterizan por su alta densidad, IF relativamente alto, división de la densidad entre fracciones y la estructura copolimérica ofrece un excelente equilibrio de propiedades para el aislamiento de cables. Los polímeros ofrecen una velocidad de cristalización lenta (tiempo medio de cristalización largo) y una buena resistencia a la vaselina líquida. Al ser multimodales, los polímeros también poseen excelentes propiedades mecánicas, p. ej., en términos de su equilibrio de rigidez/resistencia a la formación de fisuras por tensión y unas excelentes propiedades reológicas, p. ej., en términos de índice de comportamiento pseudoplástico, lo que significa que los polímeros se procesan con facilidad en cables.

El polietileno bimodal se ha utilizado antes en la fabricación de aislamiento de cables. En el documento EP1.159.350, algunos copolímeros de polietileno multimodal se describen como soportes para su uso en cables de fibra óptica. No obstante, los polímeros se basan en polímeros con un IF muy bajo, p. ej., IF₅ de 0,1 a 2,0 g/10 min. El IF parece ofrecer un compromiso entre las propiedades de procesamiento y la estabilidad dimensional. Además, en los ejemplos, el componente de BPM en el polímero es un homopolímero. Nuestros valores de IF más altos son ventajosos para la extrusión.

El documento EP1.739.110 describe polímeros multimodales para su uso en aplicaciones de cables y de películas, pero estos polímeros son de baja densidad y carecen por lo tanto del rendimiento mecánico de los polímeros de mayor densidad de la presente invención.

Por lo tanto, los presentes inventores han ideado nuevos polímeros con un equilibrio ideal de IF, densidad y división de la densidad basándose en un copolímero de dos componentes. También exhiben velocidad de cristalización lenta ventajosa (tiempo medio de cristalización largo) a medida que nuestros polímeros se basan en dos fracciones de copolímero.

Sumario de la invención

Visto desde un aspecto, la invención proporciona un copolímero de polietileno multimodal adecuado para su uso en el aislamiento de cables, que comprende:

(I) 45 a 55 % en peso de un componente de más bajo peso molecular que es un copolímero de etileno de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C3-12, dicho componente de BPM tiene una densidad de 940 a 962 kg/m³ y un IF₂ de 50 a 500 g/10 min;

(II) 55 a 45% en peso de un componente de copolímero de etileno de etileno de más alto peso molecular y al menos un comonomero de alfa-olefina C3-12;

en el que dicho copolímero de polietileno multimodal tiene una densidad de 940 a 950 kg/m³, un IF₂ de 0,05 a 2,0 g/10 min y al menos uno de

(i) un tiempo medio de cristalización >3,0 min a 120,5 °C;

(ii) un tiempo medio de cristalización >5,0 min a 121 °C; o

(iii) un tiempo medio de cristalización >10,0 min a 122 °C.

En una realización, el polímero de la invención tiene al menos dos de

(i) un tiempo medio de cristalización >3,0 min a 120,5 °C,

(ii) un tiempo medio de cristalización >5,0 min a 121 °C o

(iii) un tiempo medio de cristalización >10,0 min a 122 °C.

Preferentemente, el polímero de la invención cuenta con todos los tiempos medios de cristalización anteriores.

El copolímero de polietileno multimodal de la invención se fabrica preferentemente usando un catalizador de Ziegler Natta.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un cable, tal como un cable de datos o un cable de telecomunicaciones, que comprende un conductor rodeado por una capa de aislamiento, en la que dicha capa de aislamiento comprende, p. ej., consiste esencialmente en, un copolímero de polietileno multimodal como se ha definido anteriormente.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un cable, tal como un cable de datos o un cable de telecomunicaciones, que comprende un conductor rodeado por una capa de aislamiento, en la que dicha capa de aislamiento comprende, p. ej., consiste esencialmente en, un copolímero de polietileno multimodal como se ha

definido anteriormente y en la que dicho cable comprende al menos un material de relleno, tal como vaselina líquida. El material de relleno está presente preferentemente y en contacto con la capa de aislamiento.

5 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso del copolímero de polietileno multimodal como se ha definido anteriormente en la fabricación de un cable, p. ej., en la fabricación de la capa de aislamiento de un cable, tal como un cable de datos o un cable de telecomunicaciones. En una realización, el cable de la invención comprende adicionalmente al menos un material de relleno, tal como vaselina líquida.

10 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso de preparación de un copolímero de polietileno multimodal como se ha definido anteriormente, que comprende;
 15 polimerizar el etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C3-12 en presencia de un catalizador de Ziegler Natta para formar dicho componente de más bajo peso molecular (I); y, posteriormente, polimerizar el etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C3-12 en presencia del componente (I) y en presencia del mismo catalizador de Ziegler Natta para formar dicho componente de más alto peso molecular (II) y por ende formar dicho copolímero de polietileno multimodal como se ha definido anteriormente.

20 La invención comprende además la extrusión del polímero formado en torno a un conductor para formar un cable. Si el material de relleno está presente, éste se puede añadir en cualquier momento conveniente, p. ej., a una etapa de enfriamiento de la capa aislante.

Definiciones

25 Todos los parámetros mencionados anteriormente y a continuación se miden según los métodos de ensayo establecidos antes de los ejemplos.

Descripción detallada de la invención

30 Se ha descubierto que el copolímero de polietileno de alta densidad según la invención proporciona un material mejorado para el aislamiento de cables, en particular para cables de datos o de telecomunicaciones, especialmente un cable que comprende al menos un material de relleno, tal como vaselina líquida. El polímero multimodal de la invención posee una velocidad de cristalización lenta (vida media de cristalización larga) y resistencia a la adsorción de vaselina líquida que es característica de un polietileno unimodal. No obstante, puesto que el polímero de la invención es un polímero multimodal, éste ofrece las propiedades ventajosas anteriores, en combinación con las propiedades de reología, mecánicas y procesabilidad asociada con polímeros multimodales mejoradas.

35 El polímero de la invención es un copolímero de etileno multimodal de alta densidad que contiene al menos dos fracciones de copolímero de etileno. El copolímero de polietileno multimodal de la invención comprende una fracción de más bajo Pm que es una fracción de copolímero de etileno que comprende etileno copolimerizado con al menos una alfa-olefina C3-12. Los términos componente y fracción pueden usarse indistintamente en la presente memoria.

40 El componente de APM, que por definición es diferente del componente de BPM, es también un copolímero de etileno y al menos una alfa-olefina C3-12 pero es obviamente de un Pm más alto que el componente de BPM.

45 En una fracción de copolímero de etileno, la mayor parte por mol de residuos de monómeros presentes se derivan de unidades monoméricas de etileno. La contribución del comonómero en el componente de APM es preferentemente de hasta 10 % en moles, más preferentemente hasta 5 % en moles en cualquier fracción de copolímero. En la fracción de BPM, las cantidades de comonómero tienden a ser inferiores que en el componente de APM y son suficientes para crear un polímero que tiene los requisitos de densidad de la invención.

50 Idealmente, existen niveles muy bajos de comonómero presentes en la fracción de copolímero de BPM, tales como 0,05 a 3,0 % en moles, por ejemplo, 0,1 a 2,0 % en moles.

55 El contenido de comonómero total en el copolímero de polietileno multimodal en su conjunto puede ser 0,1 a 4,0 %, p. ej. 0,5 a 3,0 % en moles.

60 El monómero o monómeros copolimerizables presentes en cualquier componente de copolímero son comonómeros de alfa-olefina C3-12, particularmente comonómeros etilénicamente insaturados simples o múltiples, en particular alfa-olefinas C3-12, tales como propeno, but-1-eno, hex-1-eno, oct-1-eno y 4-metil-pent-1-eno. Se prefiere particularmente el uso de 1-hexeno y 1-buteno. Idealmente solo hay un comonómero presente. Idealmente este comonómero es 1-buteno. Por lo tanto, se prefiere que ambos componentes de BPM y APM sean copolímeros de 1-buteno etileno.

65 El polímero de la invención es multimodal y comprende por lo tanto al menos dos componentes. En general, se prefiere que el componente de más alto peso molecular (APM) tenga un Pm de al menos 5.000 más que el componente de más bajo peso molecular (BPM), tal como al menos 10.000 más. Considerado alternativamente, el IF₂ del componente de APM es menor que el IF₂ del componente de BPM.

El PEAD de la invención es multimodal. Por lo general, una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que han sido producidas en condiciones de polimerización diferentes dando lugar a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina "multimodal". Por consiguiente, en este sentido, las composiciones de la invención son polietilenos multimodales. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas en las que consiste la composición. Así, por ejemplo, una composición que consiste en solo dos fracciones se llama "bimodal".

La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, dicho polietileno multimodal mostrará dos o más máximos o al menos se ampliará claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso de múltiples etapas secuencial, usando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto polimérico resultante total, dando por lo general una curva con dos o más máximos distintos.

Se prefiere que el polímero de la invención sea bimodal.

El polímero de la invención tiene un IF_2 de 0,05 a 2,0 g/10 min, preferentemente 0,2 a 2,0 g/10 min, más preferentemente 0,5 a 1,5 g/10 min. Este intervalo de IF_2 definido estrechamente es crucial para la velocidad de cristalización lenta y resistencia al material de relleno. A menudo, los PEAD multimodales para aplicaciones de cables tienen un IF más bajo que se enseña en la presente memoria. Se es capaz de proporcionar capas de aislamiento en cables usando un polímero de alto IF y por ende un material más extruible sin pérdida de otras propiedades cruciales, tales como integridad estructural. La densidad del copolímero de etileno multimodal es 940 a 950 kg/m³. Los polímeros de la invención son, por tanto, polietilenos de alta densidad, PEAD. Más preferentemente, el polímero tiene una densidad de 942 a 948 kg/m³, tal como 943 a 947 kg/m³.

Preferentemente, el copolímero de polietileno tiene una distribución de peso molecular P_m/P_n , siendo la relación del peso molecular promedio en peso P_m y el peso molecular promedio en número P_n , de más de 9,0, más preferentemente más de 10,0, tal como 11,0 a 20,0.

El copolímero de etileno multimodal tiene preferentemente un P_m/P_n de 30,0 o inferior, más preferentemente de 25,0 o inferior.

El peso molecular promedio en peso P_m del copolímero de etileno multimodal de la invención es preferentemente al menos 50.000, más preferentemente al menos 70.000. Además, el P_m de la composición es preferentemente como máximo 200.000, más preferentemente como máximo 150.000.

El índice de comportamiento pseudoplástico (ICP 5,0/300) puede ser al menos 16,0, tal como al menos 20,0. Idealmente, el ICP se encuentra en el intervalo de 20,0 a 50,0, preferentemente 25,0 a 45,0.

Los tiempos medios de cristalización del polímero de la invención son importantes. A 120,5 °C, el tiempo medio de cristalización es preferentemente superior a 3,0 minutos. A 121 °C, el tiempo medio de cristalización es preferentemente superior a 5,0 minutos. A 122 °C, el tiempo medio de cristalización es preferentemente superior a 10,0 minutos, tal como superior a 11,5 min, especialmente superior a 12,0 o superior a 12,5 minutos.

El copolímero de la invención tiene una adsorción de vaselina líquida de 5,0 a 9,0 % en peso, preferentemente 5,5 a 8,5 % en peso.

Como se ha señalado anteriormente, los polímeros de la invención comprenden preferentemente un componente de copolímero de etileno (I) de más bajo peso molecular y un componente de copolímero de etileno (II) de más alto peso molecular. La relación en peso de la fracción de BPM (I) a la fracción APM (II) en la composición se encuentra en el intervalo de 45:55 a 55:45, más preferentemente 47:53 a 53:47. Se ha descubierto por lo tanto que se obtienen los mejores resultados cuando el componente de APM está presente en torno al mismo porcentaje que el componente de BPM o incluso ligeramente menor, p. ej., 47 a 50 % en peso del componente de APM (II) y 53 a 50 % en peso de la fracción (I).

Por tanto, un polímero ideal es un componente de copolímero de etileno (I) de más bajo peso molecular (p. ej., con un comonomero de buteno) con un componente (II) de más alto peso molecular que es un componente de copolímero de etileno (p. ej., con un comonomero de buteno).

La fracción de más bajo peso molecular (I) tiene un IF_2 de 50 a 500 g/10 min, preferentemente de 200 a 450 g/10 min. Se prefiere un intervalo de 200 a 400 g/10 min.

Este alto IF_2 en la fracción de BPM asegura que existe una gran diferencia de P_m entre los componentes de BPM y APM y es importante para dar al copolímero de polietileno multimodal de la invención buenas propiedades reológicas que se observan.

- 5 La fracción (I) es un copolímero de etileno con al menos un comonómero de alfa-olefina C3-12, preferentemente 1-buteno o 1-hexeno.

El componente (I) puede tener una densidad de 940 a 962 kg/m^3 , preferentemente 950 a 962 kg/m^3 . El uso de un copolímero en este componente ralentiza la velocidad de cristalización.

- 10 El componente de APM es un copolímero de etileno. Sus propiedades se eligen de manera que se consiguen la densidad final e IF deseados. Tiene un IF_2 inferior al componente de BPM y una densidad más baja. El IF_2 del componente de APM debe determinarse o calcularse para ser inferior a 0,15 g/10 min.

- 15 Cuando en la presente memoria se dan las características de las fracciones (I) y/o (II) de la composición de la presente invención, estos valores son generalmente válidos para los casos en los que se pueden medir directamente en la fracción respectiva, p. ej., cuando la fracción se produce por separado o se produce en la primera etapa de un proceso de múltiples etapas. No obstante, la composición también puede ser y producirse preferentemente en un proceso de múltiples etapas en el que p. ej., las fracciones (I) y (II) se producen en etapas posteriores. En tal caso, las propiedades de las fracciones producidas en el segundo paso (o pasos adicionales) del proceso de múltiples etapas pueden deducirse de polímeros que se producen por separado en una única etapa mediante la aplicación de condiciones de polimerización idénticas (p. ej., temperatura, presiones parciales de los reactivos/diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción idénticos) con respecto a la etapa del proceso de múltiples etapas en el que se produce la fracción, y mediante el uso de un catalizador en el que no está presente un polímero producido previamente. Alternativamente, las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del proceso de múltiples etapas también se pueden calcular, p. ej., según B. Hagström, *Conference on Polymer Processing* (The Polymer Processing Society), *Extended Abstracts and Final Programme*, Gotemburgo 19 a 21 de agosto de 1997, 4:13.

- 30 De este modo, aunque no se miden directamente en los productos del proceso de múltiples etapas, las propiedades de las fracciones producidas en etapas superiores de dicho proceso de múltiples etapas se pueden determinar mediante la aplicación de uno o ambos de los métodos anteriores. El experto será capaz de seleccionar el método apropiado.

- 35 Un polietileno multimodal (p. ej. bimodal), como se describe anteriormente, se puede producir mediante la combinación mecánica de dos o más polietilenos (p. ej., polietilenos monomodales) que tienen máximos diferentemente centrados en sus distribuciones de peso molecular. Los polietilenos monomodales requeridos para la combinación pueden estar disponibles comercialmente o se pueden preparar usando cualquier procedimiento convencional conocido por el experto en la materia. Cada uno de los polietilenos usados en una combinación y/o la composición de polímero final pueden tener las propiedades descritas anteriormente para el componente de más bajo peso molecular, componente de más alto peso molecular y la composición, respectivamente.

- 45 No obstante, se prefiere que el copolímero de la invención se forme en un proceso de múltiples etapas. El proceso de la invención implica preferentemente:

- polimerizar el etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C3-12 a fin de formar un componente de más bajo peso molecular (I) como se define en la presente memoria; y posteriormente polimerizar el etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C3-12 en presencia del componente (I) a fin de formar un componente de más alto peso molecular (II) y por ende para formar el copolímero de polietileno multimodal deseado de la invención. El mismo catalizador de Ziegler Natta se usa en ambas etapas del proceso y se transfiere desde el paso (I) al paso (II) junto con el componente (I).

Se prefiere que al menos un componente se produzca en una reacción en fase gaseosa.

- 55 Más preferente, una de las fracciones (I) y (II) de la composición de polietileno, preferentemente la fracción (I), se produce en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle, y una de las fracciones (I) y (II), preferentemente la fracción (II), se produce en una reacción en fase gaseosa.

- 60 Preferentemente, la composición de polietileno multimodal se puede producir por polimerización usando condiciones que crean un producto de polímero multimodal (p. ej. bimodal) usando un sistema de catalizador de Ziegler Natta que usa dos o más etapas, es decir, múltiples etapas, un proceso de polimerización con diferentes condiciones de proceso en las diferentes etapas o zonas (p. ej. diferentes temperaturas, presiones, medios de polimerización, presiones parciales de hidrógeno, etc.).

- 65 Preferentemente, la composición multimodal (p. ej. bimodal) se produce mediante una polimerización de etileno de múltiples etapas, p. ej., usando una serie de reactores. Un proceso de múltiples etapas se define por ser un proceso

de polimerización en el que un polímero que comprende dos o más fracciones se produce mediante la producción de cada una o al menos dos fracciones de polímero en una etapa de reacción distinta, normalmente con diferentes condiciones de reacción en cada etapa, en presencia del producto de reacción de la etapa previa que comprende un catalizador de polimerización. Las reacciones de polimerización usadas en cada etapa pueden implicar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno, p. ej., polimerizaciones en fase gaseosa, en fase en suspensión, en fase líquida, usando reactores convencionales, p. ej., reactores de bucle, reactores de fase gaseosa, reactores discontinuos, etc. (véase, por ejemplo el documento WO97/44371 y el documento WO96/18662).

Las composiciones poliméricas producidas en un proceso de múltiples etapas también se designan como combinaciones "*in situ*".

Se conocen previamente por producir polímeros de olefinas multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en un proceso de múltiples etapas que comprende dos o más reactores conectados en serie.

Como ejemplo de esta técnica anterior, se puede hacer mención al documento EP 517 868, que se incorpora en la presente memoria a modo de referencia en su totalidad, incluyendo todas sus realizaciones preferentes que se describen en la misma, como un proceso de múltiples etapas preferente para la producción de la composición de polietileno según la invención.

Preferentemente, las etapas principales de polimerización del proceso de múltiples etapas para producir la composición según la invención son tales que se describen en el documento EP 517 868, es decir, la producción de fracciones (I) y (II) se lleva a cabo como una combinación de polimerización en suspensión para la fracción (I)/polimerización en fase gaseosa para la fracción (II). La polimerización en suspensión se realiza preferentemente en un reactor denominado de bucle. Aún más preferente, la etapa de polimerización en suspensión precede a la etapa en fase gaseosa.

Opcionalmente y ventajosamente, las etapas principales de polimerización pueden estar precedidas por una prepolimerización, en cuyo caso se produce hasta el 20 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso, más preferentemente 1 a 5 % en peso, de la composición total. El prepolímero es preferentemente un homopolímero de etileno (PE de alta densidad). En la prepolimerización, preferentemente todo el catalizador se carga en un reactor de bucle y la prepolimerización se realiza como una polimerización en suspensión. Tal prepolimerización conduce a partículas menos finas que se producen en los siguientes reactores y a un producto más homogéneo que se obtiene al final. Cualquier prepolímero se considera parte del componente de BPM de la presente memoria.

El catalizador de polimerización es un catalizador de Ziegler-Natta (ZN). El catalizador puede estar soportado, p. ej., con soportes convencionales, incluyendo soportes basados en dicloruro de magnesio o sílice. Preferentemente, el catalizador es un catalizador ZN, más preferentemente el catalizador es sílice soportado en el catalizador ZN.

El catalizador Ziegler-Natta comprende además preferentemente un compuesto metálico del grupo 4 (numeración del grupo según el nuevo sistema UIQPA), preferentemente titanio, dicloruro de magnesio y aluminio.

El catalizador puede estar disponible comercialmente o puede producirse según la literatura o de forma análoga a la literatura. Para la preparación del catalizador preferente usable en la invención se hace referencia a los documentos WO2004055068 y WO2004055069 de Borealis, EP 0 688 794 y EP 0 810 235. El contenido de estos documentos en su totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia, en particular en relación con las realizaciones generales y todas las realizaciones preferentes de los catalizadores descritos en las mismas, así como los métodos para la producción de los catalizadores. Los catalizadores de Ziegler-Natta particularmente preferentes se describen en el documento EP 0 810 235.

El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros procedentes de los dos o más reactores, las diferentes curvas de distribución de pesos moleculares de estos polímeros forman entre sí una curva de distribución de pesos moleculares que tiene un ancho máximo o dos o más máximos, es decir, el producto final es una mezcla polimérica multimodal, tal como una mezcla bimodal.

Se prefiere que la resina base, es decir, la totalidad de todos los constituyentes poliméricos, de la composición según la invención sea una mezcla de polietileno bimodal que consiste en fracciones (I) y (II), que comprende opcionalmente además una pequeña fracción de prepolimerización en la cantidad que se ha descrito anteriormente. También se prefiere que esta mezcla de polímero bimodal se haya producido por polimerización como se ha descrito anteriormente en diferentes condiciones de polimerización en dos o más reactores de polimerización conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenidas de este modo, resulta más preferente que la polimerización se lleve a cabo en una combinación de reactor de bucle/reactor en fase gaseosa.

Preferentemente, las condiciones de polimerización en el método preferente de dos etapas se eligen de manera que el copolímero molecular comparativamente más bajo se produce en una etapa, preferentemente la primera etapa, debido a un alto contenido de agente de transferencia de cadena (gas hidrógeno), mientras que el copolímero

molecular superior que tiene un mayor contenido de comonomero se produce en otra etapa, preferentemente la segunda etapa. El orden de estas etapas puede, no obstante, invertirse.

5 En la realización preferente de la polimerización, en la que un reactor de bucle es seguido por un reactor en fase gaseosa, la temperatura de polimerización en el reactor de bucle es preferentemente de 85 a 115 °C, más preferentemente es de 90 a 105 °C, y lo más preferentemente es de 92 a 100 °C, y la temperatura en el reactor en fase gaseosa es preferentemente de 70 a 105 °C, más preferentemente es de 75 a 100 °C, y lo más preferentemente es de 82 a 97 °C.

10 Un agente de transferencia de cadena, preferentemente hidrógeno, se añade según se requiera a los reactores, y preferentemente se añaden 100 a 800 moles de H₂/kmoles de etileno al reactor, cuando la fracción de BPM se produce en este reactor, y se añaden 50 a 500 moles de H₂/kmoles de etileno al reactor en fase gaseosa cuando este reactor está produciendo la fracción de APM.

15 En la producción de la composición de la presente invención, se aplica preferentemente una etapa de composición, en la que la composición de la resina base, es decir la combinación, que se obtiene normalmente como un polvo de resina base del reactor, se extruye en una extrusora y luego se microgranula en microgránulos poliméricos de una manera conocida en la materia.

20 La composición de polietileno también puede contener pequeñas cantidades de aditivos, tales como pigmentos, agentes nucleantes, agentes antiestáticos, materiales de relleno, antioxidantes, etc., en cantidades generalmente de hasta 10 % en peso, preferentemente hasta 5 % en peso.

25 Opcionalmente, aditivos u otros componentes poliméricos se pueden añadir a la composición durante el paso de composición en la cantidad que se ha descrito anteriormente. Preferentemente, la composición de la invención obtenida del reactor se compone en la extrusora junto con aditivos de una manera conocida en la materia.

30 El polímero de polietileno de la invención también puede combinarse con otros componentes poliméricos, tales como otros polímeros de la invención, con otros PEADs o con otros polímeros, tales como PELBD o PEBD. No obstante, la capa de aislamiento de cables de la invención es preferentemente al menos 90 % en peso del polímero de la invención, tal como al menos 95 % en peso. En una realización, la capa de aislamiento consiste esencialmente en el polímero de la invención. La expresión "consiste esencialmente en" significa que el polímero de la invención es la única poliolefina "sin aditivos" presente. Se apreciará, no obstante, que un polímero tal puede contener aditivos poliméricos convencionales, algunos de los cuales pueden soportarse en una poliolefina (una denominada mezcla madre que es bien conocida en la materia). La expresión "consiste esencialmente en" no excluye la presencia de tal aditivo de soporte o un material de relleno, tal como vaselina líquida.

La capa de aislamiento en cualquier cable puede tener 0,2 a 5 mm de espesor.

40 Aplicaciones

Aún más, la presente invención se refiere a un cable que comprende un conductor rodeado por una capa de aislamiento que comprende un copolímero de polietileno como se ha descrito anteriormente y al uso de dicho copolímero de polietileno para la producción de la capa de aislamiento en un cable. Los cables de la invención son preferentemente cables de datos o cables de telecomunicaciones. Los cables de la invención pueden contener materiales de relleno, tales como vaselina líquida. El polímero de la invención también podría utilizarse en la fabricación de revestimientos de cables de fibra óptica. Otros cables de interés son cables de pares y cables coaxiales.

50 Los cables de la invención pueden comprender una única capa de recubrimiento (es decir, la capa de aislamiento definida en la presente memoria), o múltiples capas, p. ej., una capa de aislamiento y una capa de envoltura externa. Se prefiere que la capa de aislamiento de la invención sea adyacente al conductor. Se prefiere que la capa de aislamiento sea la única capa presente.

55 El experto apreciará que los cables se puedan formar comprendiendo múltiples conductores en haces. El polímero de la invención es adecuado para la formación de un cable de este tipo.

60 El cable puede estar provisto de un material de relleno que es bien conocido en la materia. La fabricación de cables puede efectuarse convencionalmente. Es altamente preferido, por tanto, que el cable de la invención sea un cable de telecomunicaciones o de datos. Estos también se conocen como CuPM - cables de múltiples pares de cobre. La capa de aislamiento rodea el conductor de cobre y los cables pueden torsionarse a continuación en pares múltiples. En una realización, no hay ninguna otra capa aparte de la de aislamiento de PEAD que rodea un conductor de cobre, p. ej., para un cable de datos. Alternativamente, también puede haber una capa de envoltura presente.

En particular, para cables de telecomunicaciones, también puede haber una capa de envoltura presente. Además, el interior del cable se puede rellenar con un material de relleno, tal como vaselina líquida para evitar la penetración de humedad.

5 Se apreciará que cualquier parámetro mencionado anteriormente se mida según el ensayo detallado dado a continuación. En cualquier parámetro en el que se desvelan una realización más estrecha y más amplia, estas realizaciones se desvelan en relación con las realizaciones más estrechas y más amplias de otros parámetros.

10 La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y a la figura 1. La figura 1 representa tiempos medios de cristalización como una función de la temperatura.

Métodos de ensayo:

Índice de fluidez

15 El índice de fluidez (IF) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El IF es una indicación de la viscosidad de fusión del polímero. El IF se determina a 190 °C. La carga bajo la cual se determina el índice de fluidez se indica generalmente como un subíndice, por ejemplo IF₂ se mide bajo una carga de 2,16 kg (condición D), IF₅ se mide bajo una carga de 5 kg (condición T) o IF₂₁ se mide bajo una carga de 21,6 kg (condición G).

20 La cantidad RC (relación de caudal) es una indicación de la distribución de peso molecular y denota la proporción de los caudales a diferentes cargas. De este modo, RC_{21/2} denota el valor de IF₂₁/IF₂.

Densidad

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

Para el fin de la presente invención, la densidad de la combinación se puede calcular a partir de las densidades de los componentes de la combinación según:

$$30 \quad \rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

en la que ρ_b es la densidad de la combinación,
 w_i es la fracción en peso del componente "i" en la combinación y
 ρ_i es la densidad del componente "i".

Peso molecular

Promedios de peso molecular, distribución de peso molecular (Pn, Pm, Pz, DPM)

40 Los promedios de peso molecular (Pz, Pm y Pn), distribución del peso molecular (DPM) y su amplitud, descritos por Pm/Pn (en el que Pn es el peso molecular promedio en número y Pm es el peso molecular promedio en peso) se determinaron por cromatografía de permeación en gel (CPG) según las normas ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2: 2003, ISO 16014-4: 2003 y ASTM D 6474-12 usando las siguientes fórmulas:

$$45 \quad P_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

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

$$P_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (3)$$

Para un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i , en el que A_i y M_i son el área de una parte del pico cromatográfico y el peso molecular (P_m) de poliolefina, asociado respectivamente con el volumen de elución, V_i , en el que N es igual al número de puntos de datos obtenido a partir del cromatograma entre los límites de integración.

5 Se usó un instrumento de CPG de alta temperatura, equipado con un detector de infrarrojos (IR) (IR4 o IR5 de PolymerChar (Valencia, España) o refractómetro diferencial (RI) de Agilent Technologies, equipado con guarda columnas 3 x Agilent-PLgel Olexis y 1x Agilent-PLgel Olexis. Como se usó el disolvente y la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB) se estabilizó con 250 mg/l de 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol). El sistema cromatográfico se hizo funcionar a 160 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. 200 μ l de solución de muestra se inyectaron por análisis.
10 La recopilación de datos se realizó usando el software Agilent Cirrus versión de software 3.3 o software de control PolymerChar CPG-IR.

El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal (según la norma ISO 16014-2:2003) con 19 patrones estrechos de DPM de poliestireno (PS) en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Los patrones de PS se disolvieron a temperatura ambiente durante varias horas. La conversión del peso molecular de pico de poliestireno a pesos moleculares de poliolefina se logra mediante el uso de la ecuación de Mark Houwink y las siguientes constantes de Mark Houwink:

15
20 $K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \alpha_{PS} = 0,655$
 $K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \alpha_{PE} = 0,725$
 $K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \alpha_{PP} = 0,725$

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

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

Propiedades de tracción

30 Las propiedades de tracción se midieron en muestras moldeadas por inyección según la norma ISO 527-2, tipo de espécimen barra multiusos 1A, 4 mm de espesor. El módulo de tracción se midió a una velocidad de 1 mm/min. La preparación de la muestra se efectuó según la norma ISO 1872-2.

Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de RMN

35 La espectroscopia de resonancia nuclear magnética cuantitativa (RMN) se usó para cuantificar el contenido de comonomeros de los polímeros.

40 Los espectros de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativa se registraron en el estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 500 que opera a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de giros de ángulos mágicos (GAM) de 7 mm optimizado con ^{13}C a 150 °C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Aproximadamente 200 mg de material se envasó en un rotor de GAM de circonia con un diámetro exterior de 7 mm y se centrifugó a 4 kHz. Se empleó excitación de impulso único convencional usando NOE transitorio en los retrasos de reciclaje cortos de 3 s {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {fillip05, griffin07}. Un total de 1.024 transitorios (1k) se adquirieron por espectro. Esta configuración se eligió debido a su alta sensibilidad hacia los bajos contenidos de comonomero.

45
50 Los espectros de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativa se procesaron, integraron y las propiedades cuantitativas se determinaron usando programas de automatización de análisis espectral a medida. Todos los desplazamientos químicos son referenciados internamente con la señal de metileno en masa (δ^+) a 30,00 ppm {randall89}.

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-buteno (randall89) y todos los contenidos se calcularon con respecto a todos los otros monómeros presentes en el polímero.

55 Las señales características resultantes de la incorporación aislada de 1-buteno es decir, se observaron secuencias de comonomero EEBEE. La incorporación aislada de 1-buteno se cuantificó usando la integral de la señal a 39,84 ppm asignada a los sitios de *B2, que representa el número de sitios notificados por comonomero:

$$B = I_{*B2}$$

60 Sin otras señales indicativas de otras secuencias de comonomero, es decir, la incorporación consecutiva de comonomeros, observado el contenido total de comonomero 1-buteno, se calculó basándose únicamente en la cantidad de secuencias aisladas de 1-buteno:

$$65 \quad B_{\text{total}} = B$$

El contenido relativo de etileno se cuantificó usando la integral de las señales de metileno en masa (δ^+) a 30,00 ppm:

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

5 El contenido total de comonomero de etileno se calculó basándose en las señales de metileno en masa y representando las unidades de etileno presentes en otras secuencias de comonomero o grupos terminales observados:

$$E_{\text{total}} = E + (5/2) * B$$

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

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

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

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

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

$$B [\% \text{ en peso}] = 100 * (fB * 56,11) / ((fB * 56,11) + (fH * 84,16) + ((1 - (fB + fH)) * 2,05))$$

25 klimke06

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207:382.

pollard04

30 Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37:813.

filip05

Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239

35 griffin07

Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., *Mag. Res. en Chem.* 2007 45, S1, S198

randall89

J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.

40 Reología

La caracterización de las masas fundidas del polímero por medio de mediciones de cizalla dinámica cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional de esfuerzo controlado Anton Paar MCR301, equipado con una geometría de placas paralelas con una separación de 25 mm. Las mediciones se llevaron a cabo en placas moldeadas por compresión, usando atmósfera de nitrógeno y ajustando una deformación dentro del régimen viscoelástico lineal. Los ensayos de cizalla oscilatoria se realizaron a T °C (T por 230 °C para PP y 190 °C para PE) aplicando un intervalo de frecuencias entre 0,0154 y 500 rad/s y ajustando un hueco de 1,2 mm.

50 En un experimento de cizalla dinámica, la sonda se somete a una deformación homogénea a una deformación de cizalla de variación sinusoidal o esfuerzo de cizalla (modo controlado de deformación y esfuerzo, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la sonda se somete a una deformación sinusoidal que puede expresarse por

$$55 \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta al esfuerzo sinusoidal resultante puede darse por

$$60 \quad \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

en la que

σ_0 y γ_0 son las amplitudes de esfuerzo y deformación, respectivamente
 ω es la frecuencia angular
 δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdidas entre la respuesta de esfuerzo y deformación aplicadas)
 t es el tiempo

5 Los resultados del ensayo dinámico se expresan normalmente por medio de varias funciones reológicas diferentes, a saber, el módulo de almacenamiento de cizallamiento, G' , el módulo de pérdida de cizallamiento, G'' , el módulo de cizallamiento complejo, G^* , el complejo de viscosidad de cizallamiento, η^* , la viscosidad de cizallamiento dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizallamiento complejo, η'' , y la tangente de pérdidas, $\tan \eta$, que se pueden expresar según se indica:

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

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

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

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

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

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

15 Además de las funciones reológicas mencionadas anteriormente también se puede determinar otros parámetros reológicos, tales como el llamado índice de elasticidad $EI(x)$. El índice de elasticidad $EI(x)$ es el valor del módulo de almacenamiento, G' determinado para un valor del módulo de pérdida, G'' de x kPa y puede describirse por la ecuación 9.

$$20 \quad EI(x) = G' \text{ para } (G'' = x \text{ kPa}) \quad [\text{Pa}] \quad (9)$$

Por ejemplo, el $EI(5 \text{ kPa})$ es el definido por el valor del módulo de almacenamiento G' , determinado por un valor de G'' igual a 5 kPa.

25 Se realiza la determinación de los denominados índices de comportamiento pseudoplástico, como se describe en la ecuación 10.

$$ICP(x/y) = \frac{\text{Eta}^* \text{ para } (G^* = x \text{ kPa})}{\text{Eta}^* \text{ para } (G^* = y \text{ kPa})} \quad [\text{Pa}] \quad (10)$$

30 Por ejemplo, el $ICP(5,0/300)$ se define por el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinado por un valor de G^* igual a 5,0 kPa, dividido por el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinado por un valor de G^* igual a 300 kPa. Los valores se determinan por medio de un procedimiento de interpolación con un único punto, como se define por el software Rheoplus. En situaciones para las que no se alcanza experimentalmente un valor G^* dado, el valor se determina por medio de una extrapolación, usando el mismo procedimiento que antes. En ambos casos
 35 (interpolación o extrapolación), se aplicó la opción de Rheoplus - " *Interpolar valores y a valores x a partir del parámetro*" y el " *tipo de interpolación logarítmica*".

Referencias:

- 40 [1] " *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.*, 11th (1992), 1, 360-362
 [2] " *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
 45 [3] *Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers*, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 70, n.º. 3, págs. 701-754, 1998

Viscosidad de cizalla cero

50 La determinación de la denominada viscosidad de cizalla cero se efectúa en el software Rheoplus por el uso del modelo Carreau-Yasuda. La ecuación de Carreau-Yasuda describe la curva de viscosidad de un material con regiones newtonianas a bajas tasas de cizalla y una región de comportamiento pseudoplástico (región según la ley de la potencia) a tasas de cizalla medias.

El modelo Carreau-Yasuda se define según el software Rheoplus por la ecuación 1:

$$y = (y_0 - y_{inf}) \cdot (1 + (\lambda \cdot x)^a)^{\frac{n-1}{a}} + y_{inf} \quad (1)$$

en la que

5

x	frecuencia angular en rad/s
y	viscosidad compleja en Pa s
y ₀	viscosidad compleja para la frecuencia angular → 0 (viscosidad de cizalla cero) en Pa s
y _{inf}	viscosidad compleja a la frecuencia angular → ∞ (viscosidad infinita) en Pa s
10 a	constante de Carreau
n	índice de la potencia
λ	tiempo de relajación en s

15

Este procedimiento asegurará una mejora significativa de precisión entre laboratorios (reproducibilidad) para los parámetros derivados de la viscosidad de cizalla cero y de la viscosidad de cizalla cero en sí (p. ej., ICP(0/50). ICP(0/100). Etc.).

Cristalización isotérmica

20

Las tasas de cristalización isotérmica se midieron según la norma ISO 11357-7, primera edición 01/05/2002 usando un calorímetro de barrido diferencial DSC Q2000 TA Instruments equipado con un accesorio de enfriamiento RCA 90. Los especímenes (3,5 ± 0,2 mg) en crisoles de Al se fundieron por calentamiento a 210 °C a la tasa de calentamiento de 20 K/min, mantenidos durante 5 min, después se enfriaron a la temperatura isotérmica a la tasa de enfriamiento de 40 K/min. Se seleccionaron las temperaturas isotérmicas de 120,5 °C, 121 °C y 122 °C. A partir de las exotermas de cristalización, se calcularon el tiempo para alcanzar la tasa de cristalización máxima (pico t_{máx.}), el tiempo para alcanzar la cristalinidad relativa de 0,5 (t_{50 %}), y la entalpía de cristalización (ΔH_c).

25

Ensayo de vaselina líquida

30

La resistencia a la vaselina líquida se midió según la norma IEC 60811-407. A medida que el punto de caída de vaselina líquida estaba a 68 °C, se eligió un pre-calentamiento a 60 °C.

Se usan las siguientes condiciones:

35

- espesor del conductor: 0,5 mm
- espesor del aislamiento: 0,24 mm
- vaselina líquida: Insojell 2332, punto de caída a 68 °C
- longitud del cable es el mismo que el patrón (600, 800 y 600 mm)

40

Parte experimental

Preparación del complejo:

45

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

Preparación de componente catalizador sólido:

50

Se cargaron 275 Kg de sílice (ES747JR de Crossfield, con un tamaño medio de partículas de 20 μm) activada a 600 °C en nitrógeno en un reactor de preparación del catalizador. A continuación, se añadieron 411 kg de 20 % de EADC (2,0 mmol/g de sílice) diluido en 555 litros de pentano al reactor a temperatura ambiente durante una hora. La temperatura se aumentó a continuación a 35 °C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50 °C durante 8,5 horas. A continuación, se añadieron 655 kg del complejo preparado 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 durante 8 horas a 50 °C. Finalmente, se añadieron 52 kg de TiCl₄ durante 0,5 horas a 45 °C. La suspensión se agitó a 40 °C durante cinco horas. El catalizador se secó por purga con nitrógeno.

55

60

Los polímeros de la invención se prepararon como se resume en la Tabla 1 en un proceso de Borstar usando el catalizador anterior y el co-catalizador TEAL:

Tabla 1

	Lote	Ej. 1 inv.	Ej. 2 inv.
A1 - PREPOLI			
Temperatura	°C	70	70
Presión	bar	62	62
Suministro catalizador	g/h	12,0	10,2
Suministro cocatalizador	g/h	4,4	3,8
Suministro C2	kg/h	2,0	2,0
Suministro H2	g/h	4,8	4,8
Suministro C3	kg/h	42	42
Tasa de producción	kg/h	1,9	1,9
División	% en peso	2	2
A2 - BUCLE			
Temperatura	°C	85	85
Presión	Bar	56	56
Suministro cocatalizador A2	g/h	4,4	3,7
Suministro C2	kg/h	46	46
Suministro H2	g/h	90	67
Suministro C4	kg/h	1,7	3,5
Suministro C3	kg/h	82	82
Relación H2/C2	mol/kmol	282	255
Relación C4/C2	mol/kmol	216	535
Tasa de producción	kg/h	43,8	44,0
División	% en peso	51	49
IF 190 °C 2,16 kg	g/10min	234	240
Contenido de comonomero	% en moles	0,4	1,0
Pn	g/mol	5400	5400
Pm/Pn		5,2	5,2
Densidad	kg/m ³	960,7	952,1
A3 - GPR			
Temperatura	°C	85	85
Presión	bar	20	20
Suministro C2	kg/h	50	52
Suministro H2	g/h	26	46

Suministro C4	kg/h	4,2	2,7
Relación H2/C2	mol/kmol	40	58
Relación C4/C2	mol/kmol	146	102
Tasa de producción	kg/h	40,8	44,0
División	% en peso	47	49
Comonomero		C4	C4
JSW CIM90P			
Suministro	kg/h	221	221
Velocidad del husillo	Rpm	349	349
Apertura válvula de mariposa	Pm	17	17
SEI	kWh/kg	192	189
Temperatura de fusión	°C	237	237
PROPIEDADES FINALES			
	Gránulo		
IF 190 °C 2,16 kg	g/10min	0,88	0,85
IF 190 °C 5,0 kg	g/10min	3,5	3,2
C4	% en moles	1,1	1,2
Densidad	kg/m3	945,6	944,4

- 5 Las propiedades de los ejemplos de la invención se dan en la Tabla 2 en relación con un ejemplo comparativo 1 que es un copolímero multimodal de etileno-buteno con un homopolímero en el componente de BPM fabricado usando un catalizador de Ziegler Natta y con el ejemplo comparativo 2, un PEAD unimodal producido con un catalizador basado en Cr del proceso Unipol.

Tabla 2.

	IF2 final	Densidad final	IF2 de fracción de BPM	Densidad de fracción de BPM	División de fracción de APM
	g/10	Kg/m3	g/10 min	Kg/m3	% en peso
Ej. 1 inv.	0,88	945,6	234	960,7	47
Ej. 2 inv.	0,85	944,4	240	952,1	49
Ej. comp. 1	0,9	945,2	107	970,1	50
Ej. comp. 2	0,75	946			

- 10 Tabla 2 cont.

	Pn	Pm	Pm/Pn	Módulo de tracción	Esfuerzo a la fluencia	Deformación a la ruptura
	g/mol	g/mol	g/mol	MPa	MPa	%
Ej. 1 inv.	9.145	117.500	12,8	656	19,6	378
Ej. 2 inv.	10.250	119.500	11,7	627	19	392

Tabla 3.

	ICP (5/300)	Eta 0	Tiempo medio de cristalización isotérmica			Adsorción de vaselina líquida
			120,5 °C	121 °C	122°C	% en peso
		Pa*S	Min	min	min	
Ej. 1 inv.	35,1	27,964	3,14	5,14	14,49	7,8
Ej. 2 inv.	33,2	28,786	3,45	5,38	13,19	6,7
Ej. comp. 1	32,2	35,030	1,17	1,48	2,84	8,5
Ej. comp. 2	36,4	189,454	2,63	5,01	11,26	6,6

La Tabla 3 muestra el tiempo medio de cristalización, así como la amplitud reológica (índice de comportamiento pseudoplástico) y los resultados de adsorción de vaselina líquida para composiciones de la invención y comparativas. Los resultados de la medición de velocidad de cristalización en forma gráfica se representan en la

5 Figura 1.

10 Todos los ejemplos de la invención y comparativos tienen densidades muy similares que oscilan entre 944-946 kg/m³. Por lo tanto, cualquier diferencia en las propiedades será el resultado de las diferencias en la estructura polimérica en lugar de las diferencias en la densidad final. Lo mismo se aplica al índice de fluidez. En segundo lugar, debido al diseño específico del polímero de los ejemplos n.º 1 y 2 de la invención, se logró una velocidad de cristalización significativamente menor, especialmente en comparación con el ejemplo comparativo 1 - un PEAD bimodal con un homopolímero en el bucle y por ende un componente de bucle de muy alta densidad. Las calidades bimodales de los ejemplos 1 y 2 de la invención se comparan favorablemente con el ejemplo comparativo 2 - calidad de PEAD unimodal producida con un catalizador basado en Cr. Las calidades bimodales de la invención poseen una velocidad de cristalización ligeramente inferior a una calidad unimodal pero también poseen propiedades mecánicas y reológicas superiores debido a su naturaleza bimodal. Esta última resulta evidente por el hecho de que el ejemplo comparativo 2 tiene una viscosidad de tasa de cizalla cero significativamente mayor, lo que resulta en una mayor presión de fusión y temperaturas de extrusión más altas requeridas durante la extrusión de cables. Por último, se puede notar que el ejemplo 1 de la invención y en particular el ejemplo 2 de la invención tienen resultados de adsorción de vaselina líquida cercanos o idénticos a los de la referencia, mientras que los resultados del otro ejemplo comparativo bimodal son más altos. Por tanto, los resultados muestran que una combinación específica de parámetros de diseño de los ejemplos bimodales de la invención permite una característica de velocidad de cristalización baja de una calidad de referencia unimodal combinada con una muy buena resistencia a la adsorción de vaselina líquida, en combinación con las propiedades mecánicas superiores del polietileno bimodal.

25

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de polietileno multimodal adecuado para su uso en el aislamiento de cables, que comprende:
 - 5 (I) del 45 al 55 % en peso de un componente de más bajo peso molecular que es un copolímero de etileno de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C3-12, teniendo dicho componente de BPM una densidad de 940 a 962 kg/m³ y un IF₂ de 50 a 500 g/10 min;
 - 10 (II) del 55 al 45 % en peso de un componente de copolímero de etileno de etileno de más alto peso molecular y al menos un comonomero de alfa-olefina C3-12;
 - 15 en el que dicho copolímero de polietileno multimodal tiene una densidad de 940 a 950 kg/m³, un IF₂ de 0,05 a 2,0 g/10 min y preferentemente al menos uno de un tiempo medio de cristalización >3,0 min a 120,5 °C; un tiempo medio de cristalización >5,0 min a 121 °C o un tiempo medio de cristalización >10,0 min a 122 °C.
2. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, que tiene una densidad de 942 a 948 kg/m³, tal como 943 a 947 kg/m³.
3. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, que tiene un IF₂ de 0,2 a 2,0 g/10 min, preferentemente 0,5 a 1,5 g/10 min.
4. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, preparado usando un catalizador de Ziegler Natta.
5. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho componente de copolímero de APM comprende al menos uno de but-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno.
6. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, que tiene del 47 al 53 % en peso de un componente de APM (II) y del 53 al 47 % en peso de un componente de BPM (I).
7. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, que tiene un índice de comportamiento pseudoplástico (ICP 5,0/300) en el intervalo de 20,0 a 50,0, preferentemente 25,0 a 45,0.
8. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho polímero de BPM es un copolímero con el comonomero 1-buteno.
9. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, que cuenta con al menos dos, tal como, el conjunto de
 - 40 (i) un tiempo medio de cristalización >3,0 min a 120,5 °C,
 - (ii) un tiempo medio de cristalización >5,0 min a 121 °C o
 - (iii) un tiempo medio de cristalización >10,0 min a 122 °C, preferentemente al menos 11,5 min.
10. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, en el que el componente de BPM tiene un IF₂ de 200 a 400 g/10 min.
11. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, en el que el componente de BPM tiene una densidad de 950 a 962 kg/m³.
12. Un copolímero de polietileno multimodal según cualquier reivindicación precedente, en el que el copolímero tiene una adsorción de vaselina líquida del 5,0 al 9,0 % en peso, preferentemente del 5,5 al 8,5 % en peso.
13. Un cable que comprende un conductor rodeado por una capa de aislamiento que comprende un copolímero según la reivindicación 1 a 12, preferentemente en el que dicha capa de aislamiento es adyacente a dicho conductor.
14. Un cable según la reivindicación 13, que comprende además al menos un material de relleno, tal como vaselina líquida.
15. Un cable según las reivindicaciones 13 o 14, que es un cable de datos o un cable de telecomunicaciones.
16. Uso del copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en la fabricación de la capa de aislamiento de un cable.

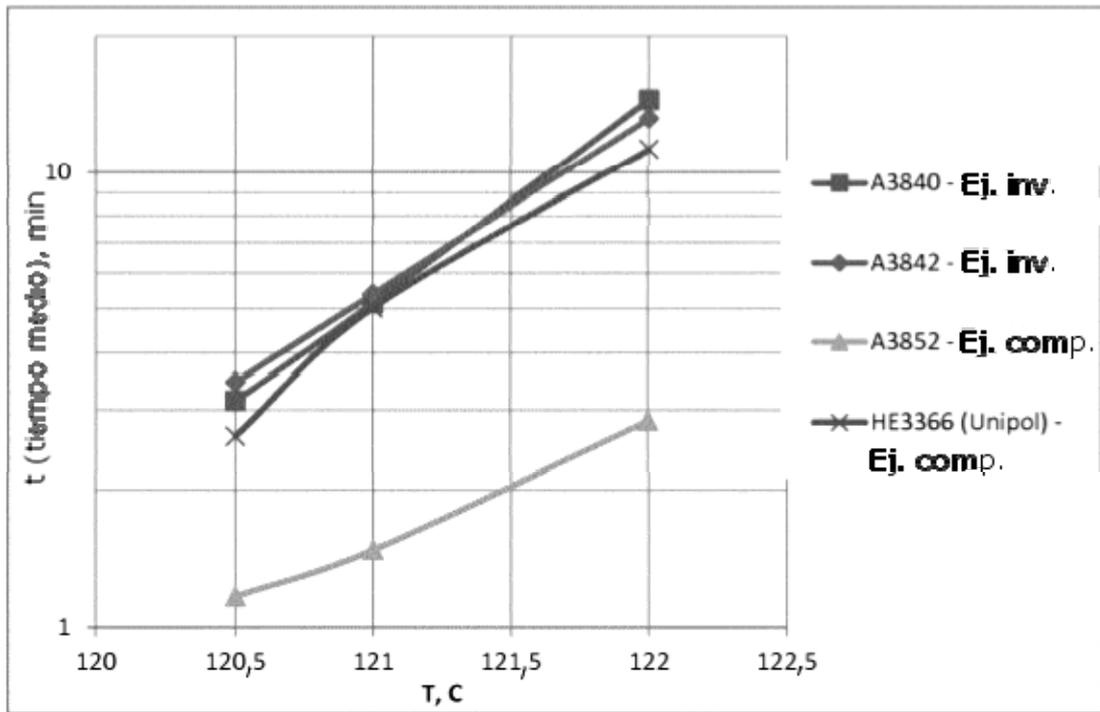


Figura 1. **Tiempo medio de cristalización a diferentes temperaturas**