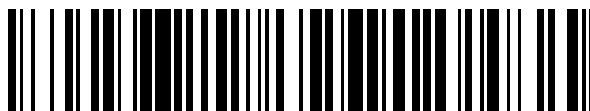


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 161**

51 Int. Cl.:

B05D 7/20 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 1/26 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
H01B 13/14 (2006.01)
H01B 13/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2009 PCT/EP2009/063252**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2010 WO10049260**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2009 E 09783936 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 2351049**

54 Título: **Cable y composición polimérica que comprende un copolímero de etileno multimodal**

30 Prioridad:

31.10.2008 EP 08168051

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

27.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EK, CARL-GUSTAV;
PAKKANEN, ANNELI;
DIX, ALBRECHT;
STEFFL, THOMAS y
BURYAK, ANDREY**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 763 161 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 que comprende un copolímero de etileno multimodal

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un cable que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en donde al menos una capa es una capa de revestimiento que comprende un copolímero de etileno con uno o más comonómeros, en donde el copolímero de etileno es un copolímero de etileno multimodal, a un proceso de preparación del mismo, así como a su uso para producir una capa de cable.

Antecedentes de la técnica

Un cable eléctrico típico comprende generalmente un conductor que está rodeado por una o más capas dependiendo del área de aplicación. Por ejemplo, el cable de alimentación tiene varias capas de materiales poliméricos, incluida una capa semiconductor interna, seguido de una capa aislante, y luego una capa semiconductor externa. A estas capas, se pueden agregar una o más capas auxiliares adicionales. La capa polimérica protectora externa se conoce, entre otras, como capa de revestimiento. Cualquiera de las capas se puede reticular como se conoce bien en el campo.

Uno de los objetivos en el desarrollo de polímeros, entre otros polímeros de polietileno (PE), ha sido combinar, entre otras cosas, una gran flexibilidad manteniendo otras propiedades mecánicas útiles. Por ejemplo, las propiedades mecánicas deseadas en aplicaciones de alambre y cable (W&C), por ejemplo, en aplicaciones de capas de revestimiento de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), incluyen, entre otras cosas, resistencia a la abrasión. El PE multimodal proporciona una forma de adaptar las propiedades del polímero. Además, por ejemplo, el catalizador de sitio único (SSC) ofrece una incorporación controlada de comonómeros que proporciona un medio adicional para adaptar el polímero. Sin embargo, uno de los principales problemas del PE producido con SSC es a menudo la procesabilidad de los polímeros.

Existe una necesidad continua en el campo de los polímeros de encontrar polímeros que sean adecuados para aplicaciones exigentes de polímeros, particularmente para aplicaciones W&C, donde los materiales de cable deben cumplir con altos requisitos y regulaciones estrictas de autoridad.

Objetos de la invención

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un cable alternativo con una o más capas en donde al menos una capa contiene una composición polimérica de polietileno con buena procesabilidad, incluyendo buen rendimiento de extrusión, que proporciona preferentemente una suavidad de superficie ventajosa a la capa obtenida, y propiedades mecánicas ventajosas. También se proporciona un proceso de preparación de dicho cable.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar una composición polimérica que comprenda un polímero de polietileno que tenga excelentes propiedades mecánicas combinadas con propiedades de procesamiento ventajosas. Además, se proporciona un método de preparación y su uso en una capa de cable.

Sumario de la invención

Por tanto, la invención se refiere a un cable que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en donde al menos una capa es una capa de revestimiento que comprende un copolímero de etileno con uno o más comonómeros, en donde el copolímero de etileno es un copolímero de etileno multimodal que en donde el copolímero de etileno

- tiene una densidad inferior a 945 kg/m³;
 - un Mz de al menos 250.000;
 - una Mw/Mn de 2,5 a 10,0; y
 - una Mz/Mw de 2,50 a 10,00,
- y en donde el copolímero de etileno
- se puede obtener mediante la polimerización de etileno en presencia de un catalizador de sitio único y un activador para dicho catalizador.

La combinación de "un catalizador de sitio único y un activador para dicho catalizador" también se denomina en este documento resumidamente catalizador de sitio único, como es evidente para una persona experta,

El cable de la invención, que se denomina en este documento Cable, tiene propiedades de procesamiento sorprendentemente buenas en términos de capacidad de extrusión que dan como resultado una suavidad superficial deseable de la capa de cable extruido obtenida. Se cree que la suavidad superficial se debe a un comportamiento de fractura por fusión disminuido durante la preparación de la capa de cable.

La "composición polimérica de la invención" se denomina en este documento composición polimérica y el "copolímero

de etileno con uno o más comonomero(s) de la invención" se denomina indistintamente en este documento copolímero de PE o resumidamente copolímero de PE.

Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que el mayor valor de M_z y, por tanto, el alto valor de M_z/M_w del copolímero de PE contribuyen a la procesabilidad ventajosa de la composición polimérica y las propiedades superficiales de la capa de cable obtenida de la misma. La alta M_z/M_w indica que la distribución de peso molecular se amplía y particularmente se amplía debido a la presencia de una fracción de peso molecular promedio en peso muy alta en el copolímero de PE. En una realización preferentemente también se mejoran las propiedades mecánicas, tales como flexibilidad y/o resistencia a la abrasión.

El término "conductor" significa en este documento que el conductor comprende uno o más cables. Además, el cable puede comprender uno o más de tales conductores. Preferentemente el conductor es un conductor eléctrico.

"Cable" cubre todo tipo de alambres y cables utilizados en las aplicaciones de alambre y cable (W&C).

Dicha al menos una capa de cable que comprende la composición polimérica es una capa de revestimiento. El cable puede comprender dos o más capas que comprenden la composición polimérica.

La invención también se refiere a un proceso para producir dicho Cable, que comprende las etapas de aplicar, preferentemente por (co)extrusión, una o más capas en un conductor, capas que comprenden un polímero, en donde al menos la capa de revestimiento comprende la composición polimérica definida en este documento.

La composición polimérica es altamente factible para su uso como capa de revestimiento. Como subgrupo que cae dentro de la composición polimérica adecuada definida en la reivindicación 1, el copolímero de etileno puede tener un MFR_2 de 0,2 a 2 g/10 min.

Las propiedades y realizaciones preferentes del Cable, la composición polimérica que incluye la composición polimérica de subgrupo independiente (Pc'), el copolímero de PE, así como los procesos de preparación de estos se describen a continuación. Como es evidente, dichas propiedades y realizaciones preferentes se dan en términos generales, que significa que pueden combinarse en cualquier combinación para definir adicionalmente realizaciones preferentes de la invención.

Figuras

La Figura 1 muestra una superficie muy lisa de la capa de revestimiento de un cable que se formó usando la composición polimérica del Ejemplo 2 de la invención (vista al microscopio óptico).
La Figura 2 muestra a su vez la superficie rugosa de una capa de revestimiento de un cable que se formó usando la composición polimérica del ejemplo comparativo 2 (visto al microscopio óptico).

Descripción detallada

La composición polimérica comprende el copolímero de PE como se definió anteriormente. La siguiente descripción se aplica naturalmente tanto para la composición polimérica del cable como para la composición polimérica independiente (Pc'), que también es el subgrupo preferente de la composición polimérica del cable. Si no se especifica en la parte de descripción, entonces los métodos de medición para las propiedades preferentes adicionales que se definen a continuación para la composición polimérica del cable se describen más adelante en "Métodos de determinación".

Copolímero de PE

El copolímero de PE tiene una M_z/M_w de 2,50 a 10,00, preferentemente de 2,60 a 10,00, más preferentemente de al menos 2,65 a 10,00. La alta M_z/M_w , que indica la presencia de la fracción de peso molecular promedio de peso muy alto en el copolímero de PE, proporciona una buena procesabilidad sin la necesidad de ampliar la M_w/M_n o introducir ramificaciones de cadena larga.

El copolímero de PE tiene un M_z de al menos 250.000, preferentemente de al menos 260.000, preferentemente de 270.000 a 1.000.000, e incluso se puede preferir tan alto como de 320.000 a 700.000, dependiendo de la realización.

El copolímero de PE tiene preferentemente un índice de fluidificación por cizalla $SHI_{2,7/210}$ de al menos 7,0, preferentemente de al menos 8,0, preferentemente de al menos 8,5, preferentemente de 8,5 a 50, preferentemente de 9,0 a 30, más preferentemente de 9,5 a 20. El SHI preferente del copolímero de PE indica buenas propiedades reológicas que contribuyen positivamente a la procesabilidad.

MWD (M_w/M_n) del copolímero de PE es de 2,5 a 10,0, preferentemente de 4,5 a 10,0.

Preferentemente, la densidad del copolímero de PE es inferior a 940 kg/m³, preferentemente de menos de 935 kg/m³,

preferentemente de menos de 930 kg/m³, preferentemente de 905 a 925 kg/m³. Los copolímeros de PE preferentes tienen un MFR₂ de 0,1 a 10,0 g/10 min, preferentemente de 0,2 a 5,0 g/10 min, más preferentemente de 0,2 a 2,5 g/10 min.

- 5 El copolímero de PE tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (Mw) de 75.000 g/mol a 250.000 g/mol, más preferentemente de 100.000 g/mol a 250.000 g/mol e incluso se puede preferir tan alto como de 120.000 g/mol a 220.000 g/mol, dependiendo de la realización deseada.

10 El copolímero de PE es un copolímero de PE multimodal. El término "multimodal" significa en este documento, a menos que se indique de otra manera, multimodalidad con respecto a la distribución de peso molecular e incluye también polímero bimodal. Generalmente, un polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización que resultan en diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se conoce como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero. Por tanto, por ejemplo, el polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, de un polímero multimodal mostrará dos o más máximos o típicamente se ensancha claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso secuencial de etapas múltiples, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero 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 típicamente forman juntas una curva de distribución de peso molecular ensanchada para el producto polimérico resultante total.

- 25 El copolímero de PE multimodal preferente de la presente invención comprende un componente (A) de peso molecular promedio en peso (LMW) y un componente (B) de peso molecular promedio (HMW) en peso inferior. Dicho componente LMW tiene un peso molecular más bajo que el componente HMW. El copolímero de PE comprende preferentemente:

- 30 (A) del 30 al 70 % en peso, basado en la cantidad combinada de los componentes (A) y (B), de un polímero de etileno de bajo peso molecular (LMW) seleccionado de homopolímero de etileno y un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y
(B) del 30 al 70 % en peso, basado en la cantidad combinada de los componentes (A) y (B), de un copolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.

Dicho polímero (A) LMW es preferentemente un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente con uno o más de 4 a 8 átomos de carbono, y dicho copolímero de etileno (B) HMW es un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente con uno o más de 4 a 8 átomos de carbono.

Comonómero, como se usa en este documento, significa unidades monoméricas distintas del etileno que son copolimerizables con etileno.

- 45 Más preferentemente, dicho polímero (A) LMW tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 150.000 g/mol, preferentemente 5.000 a 130.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 100.000 g/mol, más preferentemente de 15.000 a 80.000 g/mol. Preferentemente dicho polímero (A) LMW puede tener una densidad de menos de 945 g/m³, preferentemente de 910 a 943 kg/m³.

- 50 Dicho polímero (B) HMW tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 1.000.000 g/mol, preferentemente de 130.000 a 500.000 g/mol, más preferentemente de 150.000 a 500.000 g/mol. Dicho polímero (B) HMW tiene preferentemente un índice de fusión MFR₂ de 0,01 a 0,3 g/10 min. Además, el polímero HMW (B) tiene una distribución de peso molecular que tiene una relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número preferentemente de 2,0 a 5,0, más preferentemente de 2,0 a 4,5. Además, el polímero (B) HMW tiene preferentemente una densidad de 880 a 929 kg/m³, más preferentemente de 880 a 925 kg/m³, y especialmente preferentemente de 880 a 922 kg/m³.

En una realización muy preferente de la invención, el copolímero de PE tiene un módulo de flexión de menos de 750 MPa, preferentemente menos de 500 MPa. En algunas realizaciones en donde se desea alta flexibilidad, entonces el módulo de flexión es menos de 450 MPa, preferentemente de menos de 400 MPa, más preferentemente menos de 330 MPa. En aplicaciones en donde se desea alta flexibilidad, entonces un módulo de flexión de incluso menos de 300 MPa, preferentemente de 50 a 280 MPa, puede proporcionarse mediante el copolímero de PE. En esta realización de alta flexibilidad, el copolímero de PE es preferentemente dicho copolímero de PE multimodal, en donde dicho polímero (A) LMW es un copolímero y tiene preferentemente una densidad de menos de 945 g/m³, preferentemente de 910 a 943 kg/m³. El copolímero de PE de esta realización puede tener así un módulo de flexión bajo, que proporciona una alta flexibilidad, que es una propiedad deseable, entre otras, en aplicaciones de W&C.

La expresión "copolímero de PE" como se usa en este documento abarca polímeros que comprenden unidades repetidas derivadas de etileno y al menos otro monómero de alfa olefina C3-20. Preferentemente, el copolímero de PE se puede formar a partir de etileno junto con al menos un comonómero de alfa-olefina C4-10, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, el copolímero de PE 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 de PE comprende un copolímero de etileno hexeno, copolímero de etileno octeno o copolímero de etileno buteno. La cantidad de comonómero presente en el copolímero de PE es al menos del 0,25 % en moles, preferentemente al menos el 0,5 % en moles, tal como preferentemente del 0,5 al 10 % en moles, por ejemplo, del 2 al 5 % en moles con respecto al etileno. Alternativamente, los contenidos de comonómero presentes en el copolímero de PE pueden ser del 0,5 al 20 % en peso, especialmente del 2 al 10 % en peso con respecto al etileno. En cualquier componente copolimérico HMW, preferentemente al menos el 0,5 % en moles, por ejemplo al menos el 1,0 % en moles, tal como hasta el 10 % en moles, de unidades repetidas derivan de dicho comonómero.

Como subgrupo del copolímero de PE adecuado para el Cable, la invención proporciona además independientemente una composición polimérica (Pc') como se define en la reivindicación 1, en donde el copolímero tiene un MFR₂ de 0,2 a 10 g/10 min. Preferentemente, en este subgrupo independiente de copolímero de PE (Pc'), el copolímero de PE tiene un MFR₂ de 0,2 a 5,0 g/10 min, más preferentemente de 0,2 a 2,5 g/10 min, la densidad de menos de 940, preferentemente menos de 935, preferentemente menos de 930, preferentemente de 905 a 925 kg/m³, Mz/Mw preferentemente de 2,60 a 10,00, más preferentemente de al menos 2,65 a 10,00.

Más preferentemente, en este subgrupo independiente de composición poliméricas (Pc'), el copolímero de etileno es preferentemente un copolímero de PE multimodal que comprende:

(A) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso, más preferentemente del 45 al 55 % en peso, basado en la cantidad combinada de los componentes (A) y (B), de un polímero de etileno de bajo peso molecular (LMW) seleccionado de homopolímero de etileno y un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, y

(B) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso, más preferentemente del 45 al 55 % en peso, basado en la cantidad combinada de los componentes (A) y (B), de un copolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.

En este subgrupo independiente de la composición polimérica (Pc'), el copolímero de PE tiene más preferentemente al menos una, preferentemente dos o más, en cualquier combinación, de las siguientes propiedades adicionales,

(i) El copolímero de PE es dicho copolímero de PE multimodal que comprende dicho polímero LMW

(A) que es un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente con una o más de 4 a 8 átomos de carbono, y dicho copolímero HMW

(B) que es un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente con una o más de 4 a 8 átomos de carbono,

(ii) Mz de al menos 260.000, preferentemente de 270.000 a 1.000.000, e incluso se puede preferir tan alto como de 320.000 a 700.000, dependiendo de la realización,

(iii) MWD (Mw/Mn) de 4,55 a 10,

(iv) SHI_{2,7/210} de al menos 7,0, preferentemente de al menos 8,0, preferentemente de al menos 8,5, preferentemente de 8,5 a 50, preferentemente de 9,0 a 30, más preferentemente de 9,5 a 20,

(v) módulo de flexión de menos de 750 MPa, preferentemente menos de 500 MPa, preferentemente menos de 450 MPa, preferentemente menos de 400 MPa, preferentemente de menos de 330 MPa,

(vi) el copolímero de PE es dicho copolímero de PE multimodal que comprende dicho polímero (A) LMW que tiene una densidad de menos de 945 g/m³, preferentemente de 910 a 943 kg/m³, o

(vii) el copolímero de PE se dice copolímero de PE multimodal que tiene un módulo de flexión de menos de 750 MPa, preferentemente menos de 500 MPa, preferentemente menos de 450 MPa, preferentemente menos de 400 MPa, preferentemente de menos de 330 MPa, y comprende el copolímero de etileno (A) (LMW) que tiene una densidad de menos de 945 g/m³, preferentemente de 910 a 943 kg/m³; - preferentemente el copolímero de PE tiene todas, las propiedades anteriores (i) a (vii).

Se sabe que las propiedades de los polímeros difieren dependiendo de si el polímero se polimeriza usando un catalizador Ziegler-Natta, catalizador de Cr o catalizador de sitio único. La invención se basa así en una composición polimérica adecuada para una capa de cable, cuyo polímero tiene propiedades ventajosas y se produce mediante un catalizador de sitio único. El copolímero de PE de la composición polimérica, incluyendo cualquier realización y composición polimérica de subgrupo (Pc'), si obtiene así mediante la polimerización de etileno en presencia de un catalizador de sitio único y un activador para dicho catalizador, preferentemente el copolímero de PE es un copolímero de etileno multimodal que comprende un copolímero de etileno (A) de bajo peso molecular y un copolímero de etileno (B) de alto peso molecular y se puede obtener mediante la polimerización de etileno en presencia de un catalizador de sitio único y un activador para dicho catalizador. En el caso del copolímero de PE multimodal preferente, el polímero

(A) LMW y el polímero (B) HMW pueden obtenerse preferentemente usando el mismo catalizador de sitio único. Naturalmente, la polimerización de etileno se produce junto con unidades de monómero de uno o más comonómeros.

Las expresiones "se puede obtener por" o "producido por" se usan en este documento indistintamente y significan la categoría "producto por proceso", es decir, que el producto tiene una característica técnica que se debe al proceso de preparación.

El copolímero de PE puede comprender componentes poliméricos adicionales, por ejemplo, tres componentes son un copolímero de PE trimodal. La cantidad de dichos componentes adicionales es preferentemente de hasta el 10 % en peso, preferentemente hasta el 5 % en peso, basado en la cantidad del copolímero de PE. Preferentemente, el copolímero de PE consiste en componentes poliméricos LMW y HMW. Opcionalmente, el copolímero multimodal de PE, por ejemplo, el copolímero bimodal de PE preferente, también puede comprender, por ejemplo, hasta el 5 % en peso de un prepolímero de polietileno bien conocido que puede obtenerse de una etapa de prepolymerización bien conocida en la técnica, por ejemplo, como se describe en el documento WO9618662. En caso de tal prepolímero, el componente de prepolímero está típicamente comprendido en uno de los componentes LMW y HMW, o alternativamente forma una fracción de Mw separada, es decir, otro componente, del copolímero de PE, y contribuye así a la multimodalidad,

Por homopolímero de etileno se entiende un polímero que consiste sustancialmente en unidades de etileno. Como las corrientes del proceso pueden tener una pequeña cantidad de otras especies polimerizables como impurezas el homopolímero puede contener una pequeña cantidad de unidades distintas al etileno. El contenido de tales unidades debe ser inferior al 0,2 % en moles, preferentemente menos del 0,1 % en moles.

Proceso de polimerización

El copolímero de PE es un copolímero de PE multimodal (por ejemplo, bimodal) que puede obtenerse mezclando mecánicamente dos o más componentes poliméricos separados o, preferentemente, mediante mezcla *in situ* en un proceso de polimerización en varias etapas durante el proceso de preparación de los componentes del polímero. Tanto la mezcla mecánica como *in situ* se conocen bien en el campo.

El copolímero de PE multimodal preferente se produce típicamente en un proceso de polimerización de múltiples etapas en presencia de un catalizador de sitio único.

En el proceso de polimerización de múltiples etapas, el etileno y las alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono se polimerizan en un proceso que comprende al menos dos etapas de polimerización. Cada etapa de polimerización puede realizarse en un reactor separado pero también puede realizarse en al menos dos zonas de polimerización distintas en un reactor. Preferentemente, el proceso de polimerización en varias etapas se realiza en al menos dos etapas de polimerización en cascada.

Catalizador

La polimerización se lleva a cabo típicamente en presencia de un catalizador de polimerización de sitio único. preferentemente, el catalizador de sitio único es un catalizador de metalloceno. Tales catalizadores comprenden un compuesto de metal de transición que típicamente contiene un ligando orgánico, preferentemente un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo. preferentemente el catalizador contiene dos ligandos de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, que pueden formar un puente con un grupo que preferentemente contiene silicio y/o átomos de 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 se conocen en la técnica y se desvelan, entre otros, en los documentos WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A- 03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, WO-A-2005/002744, EP-A-1752462 y EP-A-1739103.

Especialmente, el compuesto de metalloceno debe poder producir polietileno que tenga un peso molecular suficientemente alto. Especialmente se ha descubierto que los compuestos de metalloceno que tienen hafnio como átomo de metal de transición o compuestos de metalloceno que comprenden un ligando de tipo indenilo o tetrahidroindenilo a menudo tienen las características deseadas.

Un ejemplo de compuestos de metalloceno adecuados es el grupo de compuestos de metalloceno que tiene circonio, titanio o hafnio como metal de transición y uno o más ligandos que tienen estructura de indenilo que tiene un sustituyente siloxi, tales como [dicloruro de etilenbis(3,7-di(tri-isopropilsiloxi)inden-1-il)]circonio (tanto rac como meso), dicloruro de [etilenbis(4,7-di(tri-isopropilsiloxi)inden-1-il)]circonio (tanto rac como meso), dicloruro de [etilenbis(5-*terc*-butildimetilsiloxi)inden-1-il)]circonio (tanto rac como meso), dicloruro de bis(5-*terc*-butildimetilsiloxi)inden-1-il)]circonio, dicloruro de [dimetilsililenobis(5-*terc*-butildimetilsiloxi)inden-1-il)]circonio (tanto rac como meso), dicloruro de (N-*terc*-butilamido)(dimetil)(η^5 -inden-4-iloxi)silanotitanio y dicloruro de [etilenbis(2-(*terc*-butildimetilsiloxi)inden-1-il)]circonio (tanto rac como meso).

Otro ejemplo es el grupo de compuestos de metalloceno que tiene hafnio como átomo de metal de transición y que tiene un ligando de tipo ciclopentadienilo, tales como dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio, bis(n-butilciclopentadienil)dibencilhafnio, dicloruro de dimetilsililenobis(n-butilciclopentadienil)hafnio (tanto rac como meso) y dicloruro de bis[1,2,4-tri(etil)ciclopentadienil]hafnio.

Otro ejemplo más es el grupo de compuestos de metalloceno que tienen un ligando de tetrahidroindenilo, tal como dicloruro de bis(4,5,6,7-tetrahidroindenilo)circonio, dicloruro de bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)hafnio, dicloruro de etilenobis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de dimetilsililenobis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio.

Es evidente que el catalizador de sitio único también comprende típicamente un activador. Los activadores utilizados generalmente son compuestos de alumoxano, tales como metilalumoxano (MAO), tetraisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO). También pueden usarse activadores de boro, tales como los desvelados en el documento US-A-2007/049711. Los activadores mencionados anteriormente pueden usarse solos o combinarse, por ejemplo, alquilaluminios, tales como trietilaluminio o tri-isobutilaluminio.

El catalizador es preferentemente soportado. El soporte puede ser cualquier soporte particulado, incluyendo soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina o titanía, o soporte polimérico, tal como polímero que comprende estireno o divinilbenceno.

El catalizador también puede comprender el compuesto de metalloceno en alumoxano solidificado o puede ser un catalizador sólido preparado según la tecnología de solidificación en emulsión. Dichos catalizadores se desvelan, entre otros, en los documentos EP-A-1539775 o WO-A-03/051934.

Polimerización

Es evidente que las propiedades reivindicadas como tales, es decir, individualmente, se conocen bien, pero el equilibrio reivindicado de las mismas (es decir, la combinación de los intervalos reivindicados) es novedoso y sorprendentemente adecuado para aplicaciones de W&C. El nuevo equilibrio de propiedades puede obtenerse controlando las condiciones del proceso y, opcionalmente, eligiendo el catalizador, que puede ser un catalizador convencional, bien conocido por una persona experta. Por ejemplo, la distribución del peso molecular (MWD) y el peso molecular (M_w , M_n y M_z) pueden adaptarse, entre otras cosas, adaptando la división y longitud de cadena del componente HMW usando, por ejemplo, hidrógeno, como se conoce bien en la materia.

El copolímero multimodal de PE puede producirse en cualquier proceso de polimerización adecuado conocido en la técnica. El proceso de polimerización se describe en este documento para el copolímero de PE multimodal y es evidente que el copolímero de PE unimodal puede producirse, por ejemplo, en cualquiera de las siguientes zonas de reacción y reactores.

En la zona de polimerización se introducen un catalizador, etileno, opcionalmente un diluyente inerte, y opcionalmente hidrógeno y/o comonómero. El componente polimérico de etileno de bajo peso molecular se produce preferentemente en una primera zona de polimerización y el componente copolimérico de etileno de alto peso molecular se produce en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización pueden estar conectadas en cualquier orden, es decir, la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización, o la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, alternativamente, las zonas de polimerización pueden conectarse en paralelo. Sin embargo, es preferente operar las zonas de polimerización en modo cascada. Las zonas de polimerización pueden operar en condiciones de suspensión, solución, o fase gaseosa o en cualquier combinación de las mismas. Se describen configuraciones de reactor adecuadas, entre otros, en los documentos WO-A-92/12182, EP-A-369436, EP-A-503791, EP-A-881237 y WO-A-96/18662. Se desvelan ejemplos de procesos en donde las zonas de polimerización están dispuestas dentro de un sistema de reactor en los documentos WO-A-99/03902, EP-A-782587 y EP-A-1633466.

A menudo es preferente retirar los reactivos de la etapa de polimerización precedente del polímero antes de introducirlo en la etapa de polimerización posterior. Esto se hace preferentemente cuando se transfiere el polímero de una etapa de polimerización a otra. Se desvelan métodos adecuados, entre otros, en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258.

La polimerización en la zona de polimerización puede realizarse en suspensión. El catalizador puede alimentarse, por ejemplo, de manera convencional al reactor. Entonces las partículas poliméricas formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactivos del fluido a las partículas.

La polimerización tiene lugar habitualmente en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc., o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferido es propano, que posiblemente contenga una cantidad menor de metano, etano y/o butano.

El contenido de etileno en la fase fluida de la suspensión puede ser del 2 a aproximadamente el 50 % en moles, preferentemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 20 % en moles y en particular de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % en moles. El beneficio de tener una alta concentración de etileno es que la productividad del catalizador aumenta, pero el inconveniente es que se necesita reciclar más etileno que si la concentración fuera menor.

La temperatura en la polimerización en suspensión es típicamente de 50 a 115 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y en particular de 70 a 105 °C. La presión es de 0,1 a 15 MPa (1 a 150 bares), preferentemente de 1 a 10 MPa (10 a 100 bares).

La polimerización en suspensión puede realizarse en cualquier reactor conocido usado para polimerización en suspensión. Dichos reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Es especialmente preferente realizar la polimerización en un reactor de bucle. En tales reactores, la suspensión circula a alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada utilizando una bomba de circulación. Los reactores de bucle se conocen generalmente en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

A veces es ventajoso realizar la polimerización en suspensión por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla fluida. Dicha operación se describe en el documento US-A-5391654. En tal operación la temperatura es típicamente de 85 a 110 °C, preferentemente de 90 a 105 °C y la presión es de 4 a 15 MPa (40 a 150 bares), preferentemente de 5 a 10 MPa (50 a 100 bares).

La suspensión puede retirarse del reactor continua o intermitentemente. Una forma preferente de extracción intermitente es usar patas de sedimentación donde se permite que la suspensión se concentre antes de retirar un lote de la suspensión concentrada del reactor. Se desvela el uso de patas de sedimentación, entre otros, en los documentos US-A-3374211, US-A-3242150 y EP-A-1310295. Se desvela la retirada continua, entre otros, en los documentos EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591459, EP-A-1591460 y WO-A-2007/025640. La retirada continua se combina ventajosamente con un método de concentración adecuado, como se desvela en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460.

Si el polímero de etileno de bajo peso molecular se produce en la etapa de polimerización en suspensión, entonces se agrega hidrógeno al reactor de suspensión para que la relación molar de hidrógeno a etileno en la fase de reacción sea de 0,1 a 1,0 mol/kmol, y preferentemente de 0,2 a 0,7 mol/kmol. El comonomero también puede introducirse en la etapa de polimerización en suspensión de modo que la relación molar de comonomero a etileno en la fase de reacción no exceda de 150 mol/kmol.

Si el polímero de etileno de alto peso molecular se produce en la etapa de polimerización en suspensión, entonces se agrega hidrógeno al reactor de suspensión para que la relación molar de hidrógeno a etileno en la fase de reacción sea como máximo 0,1 mol/kmol, preferentemente de 0,01 a 0,07 mol/kmol. El comonomero se introduce en la etapa de polimerización en suspensión de modo que la relación molar de comonomero a etileno sea de 30 a 120 mol/kmol.

La polimerización también puede realizarse en fase gaseosa. En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, se polimeriza una olefina en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor contiene típicamente un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo ubicado sobre una rejilla de fluidización.

El lecho polimérico se fluidifica con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, comonomeros eventuales, controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena eventuales, tales como hidrógeno y un gas inerte eventual. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Para asegurarse que el flujo de gas se distribuya uniformemente sobre el área de la superficie de sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento divisor de flujo como se conoce en la técnica, por ejemplo, los documentos US-A-4933149 y EP-A-684871.

Desde la cámara de entrada, el flujo de gas pasa hacia arriba a través de una rejilla de fluidización hacia el lecho fluidizado. El fin de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas de manera uniforme a través del área de sección transversal del lecho. A veces la rejilla de fluidización puede estar dispuesta para establecer una corriente de gas para barrer a lo largo de las paredes del reactor, como se desvela en el documento WO-A-2005/087361. Se desvelan otros tipos de rejillas de fluidización, entre otros, en los documentos US-A-4578879, EP-A-600414 y EP-A-721798. Una descripción general se da en Geldart y Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad mínima de fluidización de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que de lo contrario no se produciría fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser menor que la velocidad de inicio del transporte neumático, ya que de lo contrario todo el lecho se arrastraría con el gas de fluidización. La velocidad mínima de

fluidización y la velocidad de inicio de transporte neumático pueden calcularse cuando se conocen las características de las partículas utilizando prácticas de ingeniería comunes. Se da una visión general, entre otros en Geldart: Gas Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986.

- 5 Cuando el gas de fluidización se pone en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo los componentes reactivos del gas, tales como monómeros y agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas de fluidización retira el calor de reacción de las partículas de polimerización en el lecho fluidizado.
- 10 El gas de fluidización sin reaccionar se elimina de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para retirar el calor de reacción. El gas se enfría a una temperatura inferior a la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura donde una parte del mismo se condense. Cuando las gotas de líquido entran en la zona de reacción se vaporizan. El calor de vaporización contribuye entonces a la retirada del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y se desvelan variaciones del mismo, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495.
- 15 También es posible agregar agentes de condensación en la corriente de gas reciclado, como se desvela en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobuteno, que están al menos parcialmente condensados en el refrigerador.
- 20 El gas se comprime después, enfría y recicla en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos recientes en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y la retirada del producto. En general se sabe analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener la composición constante. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.
- 25 El catalizador puede introducirse en el reactor de varias maneras, de forma continua o intermitente. Entre otros, los documentos WO-A-01/05845 y EP-A-499759 desvelan dichos métodos. Cuando el reactor de fase gaseosa es parte de una cascada del reactor, el catalizador se dispersa generalmente dentro de las partículas de polímero de la etapa de polimerización precedente. Las partículas de polímero pueden introducirse en el reactor de fase gaseosa como se desvela en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258.
- 30 El producto polimérico puede retirarse del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También pueden usarse combinaciones de estos métodos. Se desvela la retirada continua, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. Se desvela la retirada intermitente, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.
- 35 La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir la denominada zona de desconexión. En tal zona el diámetro del reactor aumenta para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que se transportan desde el lecho con el gas de fluidización se depositen nuevamente en el lecho.
- 40 El nivel del lecho puede observarse mediante diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la diferencia de presión entre el fondo del reactor y una altura específica del lecho puede registrarse en toda la longitud del reactor y el nivel del lecho puede calcularse en función de los valores de diferencia de presión. Tal cálculo produce un nivel promediado en el tiempo. También es posible utilizar sensores ultrasónicos o sensores radiactivos. Con estos métodos
- 45 pueden obtenerse niveles instantáneos, que, por supuesto, pueden promediarse con el tiempo para obtener el nivel de lecho promediado en el tiempo.
- También pueden introducirse agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa si es necesario. Se desvelan agentes antiestáticos adecuados y métodos para usarlos, entre otros, en los documentos US-A-5026795, US-A-4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 y EP-A-560035. Generalmente son compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.
- 50 El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar aún más la mezcla dentro del lecho fluidizado. Un ejemplo de diseño de agitador adecuado se da en el documento EP-A-707513.
- 55 Si el polímero de etileno de bajo peso molecular se produce en la etapa de polimerización en fase gaseosa, entonces se agrega hidrógeno al reactor de fase gaseosa de modo que la relación molar de hidrógeno a etileno sea de 0,1 a 1,0 mol/kmol, y preferentemente de 0,2 a 0,7 mol/kmol. El comonómero también puede introducirse en la etapa de polimerización en fase gaseosa de modo que la relación molar de comonómero a etileno no exceda de 150 mol/kmol.
- 60 Si el polímero de etileno de alto peso molecular se produce en la etapa de polimerización en fase gaseosa, entonces se agrega hidrógeno al reactor de fase gaseosa de modo que la relación molar de hidrógeno a etileno sea como máximo 0,6 mol/kmol, preferentemente como máximo 0,5 mol/kmol. El comonómero se introduce en la etapa de polimerización en fase gaseosa de modo que la relación molar de comonómero a etileno sea típicamente de 30 a
- 65 120 mol/kmol.

Quando los demás los componentes, por ejemplo, el componente de mayor peso molecular, se preparan como segunda etapa en una polimerización multietapa no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, por ejemplo, la densidad, MFR₂ etc. del componente, por ejemplo, el componente HMW, preparado en la etapa siguiente pueden calcularse utilizando las ecuaciones de Kim McAuley. Por tanto, tanto densidad como MFR₂ pueden encontrarse usando K. K. McAuley y J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, junio de 1991, Vol. 37, n.º 6, páginas 825-835. La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, donde se conoce la densidad final y la densidad después del primer reactor. MFR₂ se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, donde se calculan MFR₂ final y MFR₂ después del primer reactor.

La prepolimerización puede preceder a las etapas de polimerización reales, como se conoce bien en el campo. Luego el catalizador de sitio único se alimenta a la etapa de prepolimerización y después de dicha etapa, la mezcla de reacción obtenida junto con el catalizador se alimenta a la(s) etapa(s) de polimerización real(es). En caso de una polimerización multietapa, la mezcla de reacción junto con el catalizador que se obtiene de la zona de polimerización previa, por ejemplo, un reactor, se alimenta luego a la etapa de polimerización posterior a una zona de reacción posterior, por ejemplo, un reactor.

La polimerización preferente es la polimerización multietapa, en donde el polímero (A) LMW se polimeriza preferentemente en una suspensión, tal como bucle, reactor y el producto de reacción obtenido junto con el catalizador de sitio único se transfieren preferentemente a un reactor de fase gaseosa para polimerizar el polímero (B) HMW en presencia de dicho polímero (A) LMW. La polimerización de cada etapa se realiza preferentemente como se describió anteriormente. La prepolimerización puede preceder a los pasos de polimerización reales.

Homogeneización y peletización

La composición polimérica que comprende el copolímero multimodal de PE se homogeneiza y granula usando un método conocido en la técnica. Preferentemente, se utiliza una extrusora de doble tornillo. Tales extrusoras se conocen en la técnica y pueden dividirse en extrusoras de doble tornillo cogiratorias, como se desvela en el documento WO-A-98/15591, y extrusoras de doble tornillo contragiratorias, como se desvela en el documento EP-A-1600276. En la extrusora de doble husillo cogiratoria, los tornillos giran en la misma dirección, mientras que en la extrusora contragiratoria giran en direcciones contrarias. Se da una visión general, por ejemplo, en Rauwendaal: Polymer Extrusion (Hanser, 1986), capítulos 10.3 a 10.5, páginas 460 a 489. Especialmente preferentemente se usa una extrusora de doble husillo contragiratoria.

Para garantizar una homogeneización suficiente de la composición polimérica durante la extrusión, la entrada de energía específica debe estar en un nivel suficientemente alto, pero no excesivo, ya que de lo contrario se produciría la degradación del polímero y/o aditivos. El nivel SEI requerido depende en cierta medida de la configuración y el diseño del tornillo y está dentro de las habilidades de la persona experta. Los niveles adecuados de entrada de energía específica (SEI) son de 200 a 300 kWh/tonelada, preferentemente de 210 a 290 kWh/tonelada.

Composición polimérica

Típicamente, la composición polimérica comprende al menos el 50 % en peso del copolímero multimodal de PE, preferentemente del 80 al 100 % en peso y más preferentemente del 85 al 100 % en peso, basado en el peso total de la composición. La composición polimérica preferente consiste en copolímero de PE. La expresión significa que la composición polimérica no contiene más componentes poliméricos, sino el copolímero multimodal de PE como único componente polimérico. Sin embargo, debe entenderse en este documento que la composición polimérica puede comprender componentes adicionales, tales como aditivos que pueden añadirse opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en el llamado lote maestro.

La composición polimérica puede por tanto contener aditivos adicionales, tales como aditivos usados convencionalmente en aplicaciones de W&C. Parte o la totalidad de los aditivos opcionales pueden añadirse, por ejemplo, al copolímero de PE antes de la etapa de homogeneización y granulación descrita anteriormente para obtener la composición polimérica. Como alternativa igual, parte o la totalidad de los aditivos opcionales pueden añadirse a la composición polimérica después de la etapa de granulación antes o durante el proceso de preparación de un artículo, preferentemente un cable, del mismo. Los aditivos pueden usarse en cantidades convencionales.

Por ejemplo, la composición polimérica puede ser reticulable y contener un aditivo reticulante, tal como un agente generador de radicales libres para reticulación mediante reacción por radicales, o por ejemplo, un catalizador de condensación de silanol para reticular mediante grupos silano hidrolizables. Preferentemente, el agente de reticulación contiene enlace -O-O- o enlace -N=N-, más preferentemente es un peróxido, preferentemente peróxido orgánico, tal como 2,5-di(*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(*terc*-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dicumilo, peróxido de *terc*-butilcumilo, peróxido de di(*terc*-butilo), o sus mezclas, aunque sin limitarse a estos.

Otros ejemplos no limitantes de aditivo(s) para aplicaciones de W&C incluyen antioxidante(s), estabilizador(es), agente(s) retardante(s) de combustión, adyuvante(s) procesando, aditivo(s) ignífugo(s), aditivo(s) retardante(s) de árbol de agua, secuestrador(es) de ácido, refuerzo(s) de reticulación, carga(s) inorgánicas, tales como negro de humo

y estabilizador(es) de tensión.

Cable y fabricación de cable

5 La composición polimérica como se define anterior o posteriormente está presente en al menos la capa de revestimiento del cable. Las capas de cable también pueden comprender una mezcla de la composición polimérica junto con una o más composiciones poliméricas diferentes y/o con otros componentes poliméricos.

El cable se selecciona preferentemente de

- 10
- un cable de comunicación para aplicaciones de comunicación que comprende uno o más cables rodeados por al menos una capa, que es preferentemente una capa de aislamiento, y el cable o un haz de los dos o más cables está rodeado por al menos una capa de vaina, que también se denomina capa de revestimiento y que forma la capa polimérica más externa para proteger el uno o más cables, o de
 - 15 - un cable de alimentación, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa, preferentemente al menos una capa de aislamiento y una capa de revestimiento, en ese orden,

en donde al menos una capa comprende la composición polimérica como se definió anteriormente o en las reivindicaciones posteriormente. El cable de comunicación y alimentación tiene un significado bien conocido en el campo de W&C.

Un cable de comunicación es un cable para transferir señales de información como cables de telecomunicaciones o cables coaxiales. Un cable de telecomunicaciones comprende una pluralidad de cables de telecomunicación individuales, cada uno rodeado por una composición de aislamiento, típicamente una capa de aislamiento. El número de cables de telecomunicación individuales puede variar desde unos pocos en un cable de transmisión de datos hasta varios miles en cables telefónicos. Todos estos cables están rodeados por una capa de cubierta protectora común, también denominada capa de revestimiento, que rodea y protege el haz de cables. preferentemente, la capa de cubierta comprende, preferentemente consiste en la composición polimérica de la invención.

Un cable coaxial tiene típicamente un conductor central y al menos un conductor concéntrico externo. Si se usa más de un conductor externo, por ejemplo, cables triaxiales, están separados por una capa de aislamiento eléctrico. Además, los cables coaxiales están rodeados por al menos una capa de vaina, también llamada de revestimiento. La capa de vaina comprende preferentemente, más preferentemente consiste en, la composición polimérica de la invención.

Un cable de alimentación es un cable que transfiere energía que funciona a cualquier tensión, normalmente opera a tensiones superiores a 220 V. La tensión aplicada al cable de alimentación puede ser alterna (CA), continua (DC) o transitoria (impulso). La composición polimérica también es muy adecuada para capas de cables de alimentación, tales como baja tensión (BT) (por ejemplo, cables de 1 kV), media tensión (MV), cables de alimentación de alta tensión (HV) y extra alta tensión (EHV), términos que tienen un significado bien conocido e indican el nivel operativo de dicho cable.

Las realizaciones preferentes de cable MV, HV y EHV de la invención comprenden al menos una capa semiconductor interna, capa de aislamiento, una capa semiconductor externa y una capa de revestimiento, en ese orden, en donde al menos la capa de revestimiento comprende, preferentemente consiste en, dicha composición polimérica de la invención.

La realización preferente de cable de 1 kV de la invención compromete al menos una capa de aislamiento y opcionalmente una capa de soporte y opcionalmente una capa de revestimiento, en ese orden, en donde al menos la capa de revestimiento, comprende, consiste preferentemente en, dicha composición polimérica de la invención.

Dicha al menos una capa del cable que comprende la composición polimérica como se definió anteriormente o en las reivindicaciones posteriormente es una capa de revestimiento.

Los cables según la presente invención se pueden producir según los métodos conocidos en la técnica usando la composición polimérica como se describió anteriormente.

Por tanto, la invención también proporciona un proceso para producir un cable, proceso que comprende las etapas de aplicar, preferentemente coextruir, una o más capas en un conductor, en donde al menos una capa es una capa de revestimiento y se forma a partir de la composición polimérica como se define anterior y posteriormente.

El proceso para producir un cable, tal como un cable de comunicación o alimentación, como se define anterior y posteriormente, comprende mezclar en estado fundido, es decir, mezclar la composición polimérica como se definió anteriormente, incluyendo los subgrupos y realizaciones de las mismas, 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 (co)extruir la mezcla fundida obtenida en un conductor para formar

una o más capas de polímero, en donde al menos la capa de revestimiento contiene la composición polimérica. La mezcla en estado fundido se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 20-25 °C por encima del punto de fusión o reblandecimiento de los componentes poliméricos. Preferentemente, dicha composición polimérica se usa en forma de gránulos que se añaden a la etapa de mezcla y se mezclan en estado fundido. Los aditivos pueden añadirse antes o durante el proceso de fabricación del cable. Las temperaturas y dispositivos de procesamiento se conocen bien en la técnica, por ejemplo, mezcladoras y extrusoras convencionales, tales como extrusoras de tornillo simple o doble, son adecuadas para el proceso de la invención.

El cable puede ser reticulable, en donde al menos una de las capas se puede reticular para proporcionar un cable reticulado. La invención proporciona también un cable que es reticulable y un cable reticulado.

Por tanto, el proceso de fabricación de cables comprende opcionalmente una etapa posterior adicional de b) reticular un polímero reticulable, por ejemplo, una composición polimérica reticulable, en al menos una capa de cable del cable obtenido, en donde la reticulación se realiza en presencia de un agente de reticulación, que es preferentemente un peróxido. Típicamente la temperatura de reticulación es al menos 20 °C más alta que la temperatura utilizada en la etapa de mezcla en estado fundido y puede estimarse por una persona experta.

Los procesos y dispositivos de fabricación y reticulación utilizables se conocen y están bien documentados en la bibliografía.

Métodos de determinación

A menos que se indique lo contrario, se usaron los siguientes métodos para determinar las propiedades del copolímero de PE, tal como se proporciona en la descripción o en la parte experimental y las reivindicaciones posteriores.

Índice de fusión

El índice de fusión (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad de fusión del polímero. El MFR se determina a 190 °C para PE. La carga bajo la que se determina el índice de fluidez generalmente se indica como un subíndice, por ejemplo MFR₂ se mide con una carga de 2,16 kg (condición D), MFR₅ se mide bajo 5 kg de carga (condición T) o MFR₂₁ se mide bajo una carga de 21,6 kg (condición G).

La cantidad FRR (tasa de flujo) es una medida de la fluidificación por cizalla e indica la relación de tasas de flujo a diferentes cargas. Por tanto, FRR_{21/2} indica el valor de MFR₂₁/ MFR₂. FRR está influido por la distribución de peso molecular y la estructura de ramificación del polímero.

Contenido de comonomero (RMN)

El contenido de comonomero se determinó por espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN), RMN 13C, después de asignación básica (por ejemplo, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. J. Brandolini y D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Nueva York). Los parámetros experimentales se ajustaron para garantizar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger y S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Los espectros de RMN 13C se registraron en un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 p/p). Las cantidades se calcularon usando proporciones simples corregidas de las integrales de señal de sitios representativos de forma conocida en la técnica.

Densidad

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

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

$$\rho_b = \sum w_i \cdot \rho_i$$

donde

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".

Peso molecular

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

El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de peso molecular ($MWD = M_w/M_n$ en donde M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso; M_z es el peso molecular promedio z) se miden según ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea se utilizó con 2 x GMHXL-HT y 1x columnas de gel TSK G7000HXL-HT de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-Di-*tert*-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con al menos 15 estándares de poliestireno (PS) MWD reducidos en el rango de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink se usaron como se indica en ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniéndose durante un tiempo máximo de 3 horas a una temperatura máxima de 160 °C con agitación suave y continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

Reología

Los parámetros reológicos, tales como índice de fluidificación por cizalla SHI y viscosidad, se determinan utilizando un reómetro, preferentemente un reómetro Anton Paar Physica MCR 300 en muestras moldeadas por compresión bajo atmósfera de nitrógeno a 190 °C usando placas de 25 mm de diámetro y geometría de placa y placa con un espacio de 1,8 mm según ASTM 1440-95. Los experimentos de cizalla oscilatoria se realizaron dentro del intervalo de viscosidad lineal de deformación a frecuencias de 0,05 a 300 rad/s (ISO 6721-1). Se realizaron cinco puntos de medición por década. El método se describe con detalle en el documento WO 00/22040.

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

El índice de fluidificación por cizalla (SHI), que 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^a (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, utilizando 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 2,7 kPa y 210 kPa, respectivamente. El índice de fluidificación por cizalla $SHI_{2,7/210}$ se define entonces como la relación de las dos viscosidades $\eta^*(2,7 \text{ kPa})$ y $\eta^*(210 \text{ kPa})$, es decir, $\eta(2,7)/\eta(210)$.

No siempre es práctico medir directamente la viscosidad compleja a un valor bajo de la frecuencia. El valor puede extrapolarse realizando las mediciones hasta la frecuencia de 0,126 rad/s, representando la gráfica de viscosidad compleja frente a frecuencia en una escala logarítmica, trazando una línea de mejor ajuste a través de los cinco puntos correspondientes a los valores más bajos de frecuencia y leyendo el valor de viscosidad de esta línea.

Módulo de flexión

El módulo de flexión se determinó según ISO 178. Las muestras de prueba fueron de 80 x 10 x 4,0 mm (largo x ancho x grosor). La longitud del tramo entre los soportes fue de 64 mm, la velocidad de prueba fue de 2 mm/min y la celda de carga fue de 100 N. El equipo utilizado fue un Alwetron TCT 25.

Parte experimental:

Los ejemplos 1-3 se prepararon como se describe posteriormente y representaron el polímero multimodal SS PE y la composición polimérica de la invención. Los ejemplos comparativos 1 y 2 también se prepararon como copolímeros de referencia SS PE que tienen valores M_z/M_w más bajos.

Ejemplo 1

Catalizador 1

Preparación del catalizador

El complejo catalítico utilizado en los ejemplos de polimerización fue bis(n-butilciclopentadienil)hafniodibencilo, ((n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂), y se preparó según el "Ejemplo de preparación de catalizador 2" del documento WO2005/002744, a partir de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio (suministrado por Witco).

La preparación del catalizador se realizó en un reactor discontinuo de 160 l en el que se añadió una solución de complejo de metaloceno. La velocidad de mezcla fue de 40 rpm durante la reacción y 20 rpm durante el secado. El reactor se lavó cuidadosamente con tolueno antes de la reacción y se purgó con nitrógeno después de la adición de sílice

5 Sistema de catalizador activado

10,0 kg de sílice activada (soporte de sílice comercial, XPO2485A, que tiene un tamaño medio de partícula de 20 µm, proveedor: Grace) se suspendieron en 21,7 kg de tolueno seco a temperatura ambiente. Luego se añadió la suspensión de sílice a 14,8 kg de metilalumoxano al 30 % en peso en tolueno (MAO, suministrado por Albemarle) durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla de MAO/sílice se calentó a 79 °C durante 6 horas y luego se enfrió nuevamente a temperatura ambiente.

La solución resultante se hizo reaccionar con 0,33 kg de (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ en tolueno (67,9 % en peso) durante 8 horas a temperatura ambiente.

El catalizador se secó bajo purga de nitrógeno durante 5,5 horas a 50 °C.

El catalizador obtenido tenía una relación molar Al/Hf de 200, una concentración de Hf del 0,44 % en peso y una concentración de Al de 13,2 % en peso.

Catalizador 2

El complejo catalítico utilizado en los ejemplos de polimerización fue bis(n-butilciclopentadienil)hafniodibencilo, ((n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂), y se preparó según el "Ejemplo de preparación de catalizador 2" del documento WO2005/002744, a partir de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio (suministrado por Witco).

12,4 kg del 30 % en peso de metilalumoxano en tolueno (MAO, suministrado por Albemarle), 281 g de (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ en tolueno (67,9 % en peso, suministrado por Degussa) y 3,6 kg de tolueno se mezclaron durante 2 horas a 40 rpm a temperatura ambiente. El reactor se enjuagó cuidadosamente con tolueno antes de la reacción.

La solución resultante se transfirió luego a un reactor de 160 l sobre 10,0 kg de sílice activada (soporte de sílice comercial, XPO2485A, que tiene un tamaño medio de partícula de 20 µm, proveedor: Grace, calcinada a 600 °C durante 4 horas) y mezcló a 40 rpm durante 2 horas a 20 °C.

El catalizador se secó con 15 rpm mezclando bajo purga de nitrógeno a 60 °C durante 2 horas, y luego se secó al vacío a 65 °C durante 4 horas.

El catalizador obtenido tenía una relación molar Al/Hf de 200, una concentración de Hf del 0,33 % en peso y una concentración de Al del 11,2 % en peso.

Polimerización en dos etapas

Un reactor de bucle que tiene un volumen de 500 dm³ fue operado a 85 °C y 5,7 MPa (57 bares) de presión. En el reactor se introdujeron 148 kg/h de diluyente de propano, 36 kg/h de etileno y 2,2 kg/h de 1-buteno. Además, el catalizador de polimerización preparado según la descripción anterior se introdujo en el reactor de modo que la velocidad de polimerización fue de 31 kg/h y las condiciones en el reactor como se muestran en la Tabla 1.

La suspensión de polímero se retiró del reactor de bucle y se transfirió a un recipiente instantáneo operado a una presión de 0,3 MPa (3 bares) y una temperatura de 70 °C donde los hidrocarburos se retiraron sustancialmente del polímero. El polímero se introdujo luego en un reactor de fase gaseosa operado a una temperatura de 80 °C y una presión de 2 MPa (20 bares). Además 108 kg/h de etileno, se introdujeron 14 kg/h de 1-buteno y 1,7 g/h de hidrógeno en el reactor. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

Los copolímeros multimodales de PE del ejemplo 2, el ejemplo 3 y los ejemplos comparativos (E.C.) 1 y 2 se prepararon de manera análoga al ejemplo 1, pero usando el catalizador, comonomero(s), cantidades y condiciones en los reactores que se indican en la Tabla 1.

Los copolímeros inventivos y comparativos resultantes se estabilizaron cada uno con 1500 ppm de Irganox 1010, 500 ppm de Irgafos 168 y 540 ppm de estearato de Ca y después las composiciones poliméricas obtenidas se extruyeron en gránulos en un extrusor de doble husillo contragiratorio CIM90P (fabricado por Japan Steel Works) en las condiciones indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones experimentales y datos

Ejemplos		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	E.C. 1	E.C. 2
tipo de catalizador	tipo	Cat 1	Cat 1	Cat 2	Cat 1	Cat 1
Reactor de prepolimerización		Sin uso	Sin uso	En uso, véase (a)	Sin uso	Sin uso
Reactor de bucle						
Temperatura	°C	85	85	85	85	85
Presión	MPa (bar)	5,7 (57)	5,7 (57)	6,0 (60)	5,7 (57)	5,7 (57)
Alimentación de C3	kg/h	148	149	134	122	121
Alimentación de C2	kg/h	36	36	32	35	34
Alimentación de C4	kg/h	2,2	1,9	2,7	1,8	1,7
Concentración de etileno	% en moles	4,9	4,3	6,3	4,3	3,6
Reactor de bucle						
Relación H2/C2	mol/kmol	0,46	0,45	0,56	0,52	0,56
Relación C4/C2	mol/kmol	141	138	111	121	129
Tasa de producción	kg/h	31	33	27	32	31
Separación	% en peso	53	52	50	53	49
Polímero de bucle, MFR2	g/10 min	186	180	120	150	320
Polímero de bucle, densidad	kg/m3	940	941	936	940	941
Reactor de fase gaseosa						
Temperatura	°C	80	80	80	80	80
Presión	MPa (bar)	2,0 (20)	2,0 (20)	2,0 (20)	2,2 (22)	2,2 (22)
Alimentación de C2	kg/h	108	102	65	63	71
Alimentación de C4	kg/h	14	15	2,4	5	6
Alimentación de C6	kg/h			7,2		
Alimentación de H2	kg/h	1,7	1,8	2,0	2,7	1,7
Concentración de etileno	% en moles	56	55	49	41	33
Relación H2/C2	mol/kmol	0,27	0,28	0,44	0,49	0,43
Relación C4/C2	mol/kmol	57	72	17	36	38
Relación C6/C2	mol/kmol			21		
Tasa de producción	kg/h	28	32	28	32	36
Separación	% en peso	47	48	50	47	51
Densidad final de polvo polimérico después de GPR	kg/m3	922	916	913	927	923
Densidad calculada del componente GPR	kg/m3	900	893	890	912	908
Extrusora (JSW CIM90P)						
Rendimiento	kg/h	222	225	221	221	218
Velocidad de un tornillo	rpm	352	271	339	352	352
SEI	kWh/kg	194	173	284	163	163
Temperatura de fusión	°C	232	222	219	213	215
Composición polimérica (gránulo)	Gránulo					
MFR2 final	g/10 min	0,8	0,3	1,4	2,0	1,8
Densidad	kg/m3	922	918	915	927	923

Etapa de prepolimerización para el Ejemplo 3: (a) Una etapa de prepolimerización precedió la etapa de polimerización real. La etapa de prepolimerización se realizó en suspensión en un reactor de bucle de 50 dm³ a aproximadamente 80 °C a una presión de aproximadamente 6,5 MPa (65 bares) usando el catalizador de polimerización 2. El comonomero de etileno buteno se alimentó en una relación para proporcionar un polímero de prepolimerización con una densidad de 945 kg/m³. Se usó propano como diluyente y se alimentó hidrógeno en cantidad para ajustar el MFR2 del prepólmero a aproximadamente 10 g/10 min. La suspensión obtenida junto con el catalizador 2 prepolimerizado se introdujo en un reactor de bucle de 500 dm³ para realizar la polimerización real.

Las propiedades de los polímeros de la invención del Ej. 1, Ej. 2 y Ej. 3 y los polímeros comparativos E.C. 1 y 2 se dan en la tabla 2.

Tabla 2: Análisis de GPC/reología de las composiciones poliméricas

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	E.C. 1	E.C. 2
GPC-det.					
Mn	22.200	27.700	21.400	22.700	14.900
Mw	125.000	169.000	106.000	95.600	101.000
Mz	333.000	460.000	279.000	233.000	245.000
Mw/Mn	5,6	6,1	4,9	4,2	6,8
Mz/Mw	2,7	2,7	2,6	2,4	2,4
Reología dinámica					
SHI(2,7/210)	10,7	13,9	10,5	6,1	5,5

Los resultados en la tabla 2 muestran que Ej. 1 y Ej. 2 tienen Mz/Mw más altas, indicando una distribución de peso molecular más amplia debido a la presencia de la fracción de muy alto Mw. Esto no se puede ver valores Mw/Mn, que están en niveles similares para los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos.

El índice de fluidificación por cizalla SHI(2,7/210) admite la mejor procesabilidad (es decir, la superficie de los cables). La procesabilidad de Ej. 1, Ej. 2 y Ej. 3 se incrementa notablemente sin cambiar Mw/Mn o introducir ramificaciones de cadena larga. La Tabla 3 muestra la excelente flexibilidad de las composiciones poliméricas de Ej. 1, Ej. 2 y Ej. 3 de la invención.

Tabla 3: Propiedades mecánicas de las composiciones poliméricas

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	E.C. 1	E.C. 2
Módulo de flexión	MPa	400	320	230	480	410

Procesabilidad: Prueba de suavidad superficial:

Se formaron capas de revestimiento a partir de las composiciones poliméricas de Ej. 1, Ej. 2, E.C.1 y E.C.2 como sigue:

Tabla 4: Condiciones de extrusión: Conductor: Al; Diámetro: 3 mm; sin precalentamiento.

Extrusora de diseño de tornillo (denominada herramienta de semipresión): manto, Matriz: 5,9 mm, guía de alambre 3,65 mm, velocidad de línea 75 m/min, longitud de muestras 20 m. Temperatura del baño de refrigeración: 23 °C								
Temperatura de extr. °C en diferentes zonas								
Tornillo	Zon 1	Zon 2	Zon 3	Zon 4	Zon 5	Cuello	Cabecal	Matriz
°C	202	205	210	220	220	240	240	240
Ejemplos			Ej. 1	Ej. 2	E.C. 1	E.C. 2		
Velocidad de línea		m/min	75	75	75	75		
Separación de aire		cm	100	100	100	100		

Sorprendentemente, las composiciones poliméricas de Ej. 1, Ej. 2 y Ej. 3 pueden procesarse de manera más factible en una capa de revestimiento de W&C que las muestras comparativas. La Figura 1 muestra una superficie muy lisa de la capa de cable que se formó a partir de Ej. 2 de la invención, cuando se ve al microscopio. La composición polimérica del Ej. 1 dio como resultado una suavidad de capa similar. Sin embargo, cuando se formaron capas de revestimiento usando composiciones de polímero de E.C.1 y E.C.2, el fenómeno de fractura por fusión fue dominante y dio como resultado una superficie rugosa de la capa como se muestra en la Figura 2 para E.C. 2.

REIVINDICACIONES

1. Un cable que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en donde al menos una capa es una capa de revestimiento que comprende un copolímero de etileno con uno o más comonómeros, en donde el copolímero de etileno es un copolímero de etileno multimodal cuya densidad es menos de 945 kg/m³, un Mz de al menos 250.000, una Mw/Mn de 2,5 a 10,0 y una Mz/Mw de 2,50 a 10,00 y en donde el copolímero de etileno se puede obtener mediante la polimerización de etileno en presencia de un catalizador de sitio único y un activador para dicho catalizador.
2. El cable según la reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno tiene la Mz/Mw de 2,55 a 10,00, preferentemente de 2,60 a 10,00, más preferentemente de al menos 2,65 a 10,00.
3. El cable según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el copolímero de etileno tiene un índice de fluidificación por cizalla SHI_{2,7/210} de al menos 7,0, preferentemente de al menos 8,0, preferentemente de al menos 8,5, preferentemente de 8,5 a 50, preferentemente de 9,0 a 30, más preferentemente de 9,5 a 20.
4. El cable según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de etileno tiene un Mz de al menos 260.000, preferentemente de 270.000 a 1.000.000, e incluso se puede preferir tan alto como de 320.000 a 700.000, dependiendo de la realización.
5. El cable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de etileno es un copolímero multimodal que comprende:
 - (A) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, basado en la cantidad combinada de los componentes (A) y (B), de un polímero de etileno de bajo peso molecular (LMW) seleccionado de homopolímero de etileno y un copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y
 - (B) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, basado en la cantidad combinada de los componentes (A) y (B), de un copolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) y una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.
6. El cable según la reivindicación 5, en donde el polímero (A) de LMW es un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono, y el copolímero de etileno (B) de HMW es un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.
7. El cable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de etileno es un copolímero de etileno multimodal que comprende un copolímero de etileno (A) de bajo peso molecular que se puede obtener mediante la polimerización de etileno en presencia de un catalizador de sitio único y un activador para dicho catalizador y un copolímero de etileno (B) de alto peso molecular que se puede obtener mediante la polimerización de etileno en presencia de un catalizador de sitio único y un activador para dicho catalizador.
8. El cable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el copolímero de etileno de la composición polimérica tiene al menos una, preferentemente dos o más, en cualquier combinación, de las siguientes propiedades:
 - (i) MWD (Mw/Mn) de 4,5 a 10,0,
 - (ii) densidad de menos de 940 kg/m³, preferentemente de menos de 935 kg/m³, preferentemente menos de 930 kg/m³, preferentemente de 905 a 925 kg/m³,
 - (iii) módulo de flexión de menos de 750 MPa, preferentemente menos de 500 MPa, preferentemente menos de 450 MPa, preferentemente menos de 400 MPa, preferentemente de menos de 330 MPa,
 - (iv) MFR₂ de 0,1 a 10,0 g/10 min, preferentemente de 0,2 a 5,0 g/10 min, más preferentemente de 0,2 a 2,5 g/10 min, o
 - (v) el copolímero de etileno es el polímero (A) multimodal de LMW que tiene una densidad de menos de 945 g/m³, preferentemente de 910 a 943 kg/m³
- preferentemente el copolímero de etileno de la composición polimérica tiene todas las propiedades (i) a (v) anteriores.
9. Un proceso para producir un cable que comprende aplicar, preferentemente coextruir, una o más capas en un conductor, en donde al menos una capa es una capa de revestimiento y se forma a partir de la composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
10. Uso de una composición polimérica multimodal que comprende un copolímero de etileno con uno o más comonómeros, en donde el copolímero de etileno tiene una densidad de menos de 945 kg/m³, una Mw/Mn de 2,5 a 10,0, un Mz de al menos 250.000, una Mz/Mw de 2,50 a 10,00, un MFR₂ de 0,2 a 10 g/10 min y se puede obtener mediante la polimerización de etileno en presencia de un catalizador de sitio único y un activador para dicho catalizador, para producir una capa de revestimiento de cable.

11. Uso según la reivindicación 10, en donde el copolímero de etileno es un copolímero multimodal de etileno y comprende:

5 (A) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, basado en la cantidad combinada de los componentes (A) y (B), de un polímero de etileno de bajo peso molecular (LMW) seleccionado de homopolímero de etileno y un copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 16 átomos de carbono, y (B) del 30 al 70 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, basado en la cantidad combinada de los componentes (A) y (B), de un copolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) y una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 16 átomos de carbono.

12. Uso según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en donde el copolímero de etileno tiene el MFR₂ de 0,2 a 5,0 g/10 min, más preferentemente de 0,2 a 2,5 g/10 min, la densidad de menos de 940, preferentemente menos de 935, preferentemente menos de 930, preferentemente de 905 a 925 kg/m³, y una Mz/Mw de 2,55 a 10,00, preferentemente de 2,60 a 10,00, más preferentemente de al menos 2,65 a 10,00.

13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 10 a 12, en donde el copolímero de etileno de la composición polimérica tiene al menos una, preferentemente dos o más, en cualquier combinación, de las siguientes propiedades adicionales,

20 (i) el copolímero de etileno es el copolímero de etileno multimodal, que comprende dicho polímero (A) de LMW que es un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 8 átomos de carbono, y dicho copolímero (B) de HMW que es un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono,

25 (ii) Mz de al menos 260.000, preferentemente de 270.000 a 1.000.000, e incluso se puede preferir tan alto como de 320.000 a 700.000, dependiendo de la realización,

(iii) MWD (Mw/Mn) de 4,5 a 10,

30 (iv) SHI_{2,7/210} de al menos 7,0, preferentemente de al menos 8,0, preferentemente de al menos 8,5, preferentemente de 8,5 a 50, preferentemente de 9,0 a 30, más preferentemente de 9,5 a 20,

(v) módulo de flexión de menos de 750 MPa, preferentemente menos de 500 MPa, preferentemente menos de 450 MPa, preferentemente menos de 400 MPa, preferentemente de menos de 330 MPa,

35 (vi) el copolímero de etileno es dicho copolímero de etileno multimodal que comprende el polímero de etileno (A) (LMW) que tiene una densidad de menos de 945 g/m³, preferentemente de 910 a 943 kg/m³, o

(vii) el copolímero de etileno es dicho copolímero de etileno multimodal que tiene un módulo de flexión de menos de 750 MPa, preferentemente de menos de 500 MPa, más preferentemente de menos de 450 MPa, más preferentemente de menos de 400 MPa, preferentemente de menos de 330 MPa, y comprende el copolímero de etileno (A) (LMW) que tiene una densidad de menos de 945 g/m³, preferentemente de 910 a 943 kg/m³;

40 - preferentemente el copolímero de etileno tiene todas las propiedades (i) a (vii) anteriores.

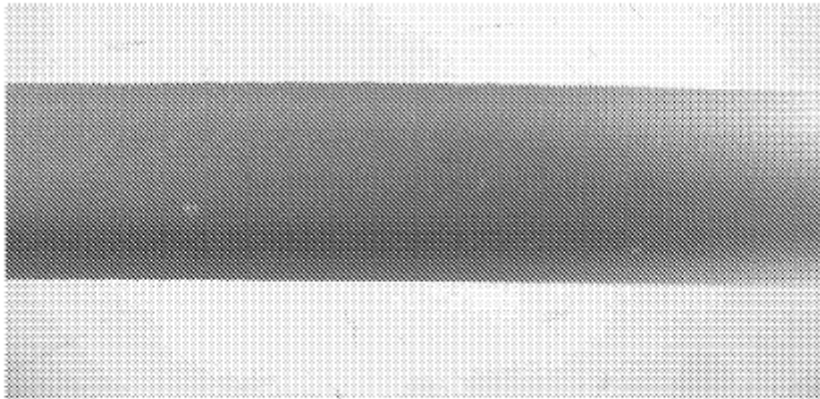


Fig. 1

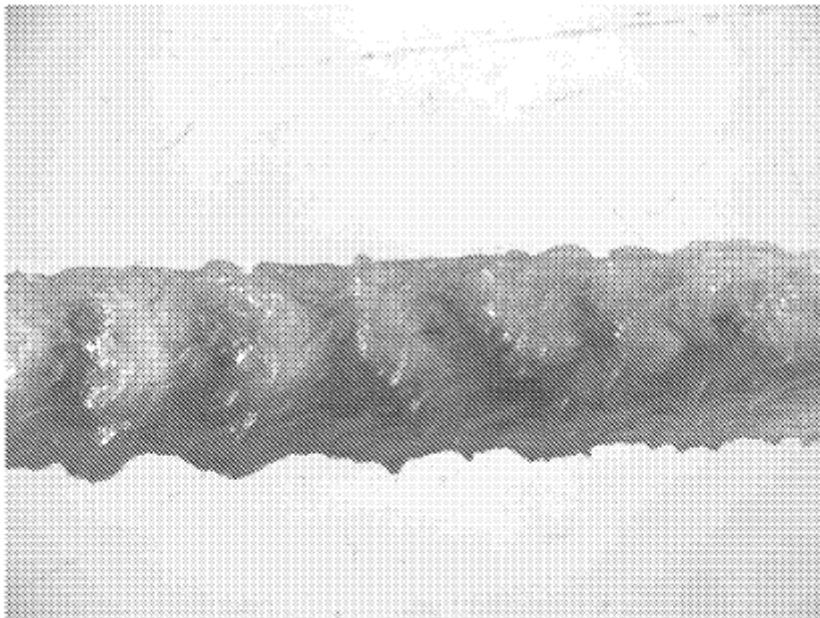


Fig. 2