

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 374**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2007 E 07739739 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2006327**

54 Título: **Composición polimérica termoplástica, método de producción de la misma y artículo conformado y cable eléctrico obtenidos a partir de la misma**

30 Prioridad:

31.03.2006 JP 2006096475

16.11.2006 JP 2006309766

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

03.05.2013

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME, MINATO-KU
TOKYO 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**UEHARA, HIROSHI;
HARIGAYA, MARIKO y
YAMAGUCHI, MASAYOSHI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 402 374 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica termoplástica, método de producción de la misma y artículo conformado y cable eléctrico obtenidos a partir de la misma

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición polimérica termoplástica y a un artículo conformado obtenido a partir de la composición. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición polimérica termoplástica que contiene una carga inorgánica en una razón alta y es excelente en su flexibilidad, resistencia mecánica, alargamiento a la rotura, resistencia al calor, resistencia al rayado, resistencia al blanqueamiento e ignifugación, y además a un artículo conformado obtenido usando la composición polimérica termoplástica.

10

Antecedentes de la técnica

15

Los materiales de cubierta y algunos materiales aislantes para cables eléctricos son frecuentemente poli(cloruro de vinilo) y polietileno reticulado, y se aprecian su flexibilidad, ignifugación y propiedad de aislamiento. Sin embargo, hay dificultades para desecharlos o reciclarlos debido a la generación de gases de cloro mediante calentamiento y a la falta de termoplaticidad. Por este motivo, se conoce un artículo conformado que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno cristalino que no está reticulado y puede reciclarse y tiene propiedades mecánicas y eléctricas adecuadas para las condiciones de uso habituales tal como se dan a conocer en el documento de patente 1. El artículo conformado usado en el documento de patente 1 es excelente en su flexibilidad, resistencia al impacto y propiedad de baja temperatura, pero es insuficiente en su resistencia al rayado y resistencia a la tracción.

20

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el publico n.º H11-111061

25

Descripción de la invención

Problemas que han de resolverse por la invención

30

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimérica termoplástica que contiene una carga inorgánica en una razón alta y es excelente en su flexibilidad, resistencia mecánica, alargamiento a la rotura, resistencia al calor, resistencia al rayado, resistencia al blanqueamiento e ignifugación. Es otro objeto de la presente invención que se garantizan flexibilidad y resistencia al calor sin reducir significativamente la temperatura de fragilización y se mejora la resistencia al rayado aumentando la dureza. En otras palabras, un objeto de la presente invención es proporcionar un método de producción de una composición polimérica termoplástica que es excelente en su flexibilidad, resistencia mecánica, alargamiento a la rotura, resistencia al calor, resistencia al blanqueamiento e ignifugación y es especialmente excelente en su resistencia al rayado. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo conformado que comprende la composición, y un cable eléctrico que tiene un material de aislamiento y/o cubierta que comprende la composición.

35

40

Medios para resolver los problemas

[Primera composición polimérica termoplástica]

45

Una primera composición polimérica termoplástica relacionada con la presente invención comprende los siguientes puntos (A), (B), (C) y (D):

(A) del 5 al 64,9% en peso de un polímero basado en propileno que tiene un punto de fusión, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de 120°C a 170°C;

50

(B) del 0 al 59,9% en peso de un polímero basado en propileno que tiene un punto de fusión, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), inferior a 120°C o que no tiene punto de fusión observado;

(C) del 0,1 al 30% en peso de un polímero basado en propileno modificado por injerto obtenido mediante modificación por injerto de un polímero basado en propileno (C-1) que tiene un punto de fusión tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) inferior a 120°C o que no tiene punto de fusión observado con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano; y

55

60

(D) del 35 al 75% en peso de una carga inorgánica.

En este caso, la cantidad total de (A), (B), (C) y (D) es del 100% en peso.

La carga inorgánica (D) es preferiblemente una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en talco,

65

hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos y óxidos metálicos.

La primera composición polimérica termoplástica de la presente invención contiene preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso de un aceite (F) con relación a las 100 partes en peso totales del polímero basado en propileno (A), el polímero basado en propileno (B), el polímero basado en propileno modificado por injerto (C) y la carga inorgánica (D). Además, la composición polimérica termoplástica de la presente invención contiene preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso de un polímero basado en etileno (E) con relación a las 100 partes en peso totales del polímero basado en propileno (A), el polímero basado en propileno (B), el polímero basado en propileno modificado por injerto (C) y la carga inorgánica (D).

Un método de producción de la composición polimérica termoplástica que contiene el polímero basado en etileno (E) comprende amasar en estado fundido el polímero basado en propileno modificado por injerto (C) con el polímero basado en etileno (E) para producir una composición polimérica basada en propileno (G), y amasar en estado fundido la composición polimérica basada en propileno (G) con componentes incluyendo la carga inorgánica (D), el polímero basado en propileno (A) y opcionalmente el polímero basado en propileno (B). Un primer artículo conformado es preferiblemente un material aislante para un cable eléctrico o una cubierta de cable eléctrico.

Un primer cable eléctrico de la presente invención tiene un material aislante que comprende la composición polimérica termoplástica y/o una cubierta que comprende la composición polimérica termoplástica. El cable eléctrico es preferiblemente un cable eléctrico para un automóvil o un cable eléctrico para un instrumento.

[Segunda composición polimérica termoplástica]

Una segunda composición polimérica termoplástica relacionada con la presente invención comprende los siguientes puntos (A), (BB) y (D):

(A) del 5 al 64,9% en peso de un polímero basado en propileno que tiene un punto de fusión, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de 120°C a 170°C;

(BB) del 0,1 al 60,0% en peso de un polímero basado en propileno modificado que está modificado por injerto parcial o totalmente con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano, y que tiene un punto de fusión, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), inferior a 120°C o no tiene punto de fusión observado; y

(D) del 35 al 75% en peso de una carga inorgánica.

En este caso, la cantidad total de (A), (BB) y (D) es del 100% en peso.

La carga inorgánica (D) es preferiblemente una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en talco, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos y óxidos metálicos.

La segunda composición polimérica termoplástica de la presente invención contiene preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso de un polímero basado en etileno (E) con relación a las 100 partes en peso totales del polímero basado en propileno (A), el polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) y la carga inorgánica (D). Además, la segunda composición polimérica termoplástica de la presente invención contiene preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso de un aceite (F) con relación a las 100 partes en peso totales del polímero basado en propileno (A), el polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) y la carga inorgánica (D).

Además, un método de producción de la segunda composición polimérica termoplástica que contiene el polímero basado en etileno (E) comprende amasar en estado fundido el polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) con el polímero basado en etileno (E) para producir una composición polimérica basada en propileno (GG), y amasar en estado fundido la composición polimérica basada en propileno (GG) con componentes incluyendo la carga inorgánica (D) y el polímero basado en propileno (A).

Un segundo artículo conformado de la presente invención comprende la segunda composición polimérica termoplástica. El segundo artículo conformado es preferiblemente un material de aislamiento para un cable eléctrico o una cubierta de cable eléctrico.

Un segundo cable eléctrico de la presente invención tiene un material aislante que comprende la segunda composición polimérica termoplástica y/o una cubierta que comprende la segunda composición polimérica termoplástica.

El segundo cable eléctrico es preferiblemente un cable eléctrico para un automóvil o un cable eléctrico para un instrumento.

Efecto de las invenciones

Las composiciones poliméricas termoplásticas primera y segunda de la presente invención contienen la carga inorgánica en una razón alta y tienen buena flexibilidad así como excelente resistencia mecánica, alargamiento a la rotura, resistencia al blanqueamiento y resistencia al rayado.

En el caso en el que el aceite está contenido en las composiciones poliméricas termoplásticas primera y segunda de la presente invención, las composiciones son excelentes especialmente en su resistencia al rayado y resistencia a la fragilidad a baja temperatura. Además, en el caso en el que el polímero basado en etileno está contenido en las composiciones poliméricas termoplásticas de la presente invención, las composiciones son excelentes especialmente en su resistencia al rayado. Además, según los métodos de producción de las composiciones poliméricas termoplásticas primera y segunda de la presente invención, pueden obtenerse composiciones poliméricas termoplásticas que son excelentes en su flexibilidad, resistencia mecánica, alargamiento a la rotura e ignifugación así como en su resistencia al rayado.

Puesto que las composiciones poliméricas termoplásticas primera y segunda de la presente invención contienen la carga inorgánica en una razón alta, son aptas para producir artículos conformados excelentes en su ignifugación, especialmente cables eléctricos.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se explicará en detalle la presente invención.

[Primera composición polimérica termoplástica]

<Polímero basado en propileno (A)>

Como el polímero basado en propileno (A) usado en la presente invención, pueden mencionarse un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con al menos una olefina seleccionada de etileno y α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. En este caso, como el etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, pueden mencionarse etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno, y se prefieren etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Estas α -olefinas pueden formar un copolímero al azar o un copolímero de bloque con propileno.

Las unidades constituyentes derivadas de etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono pueden estar contenidas en una cantidad del 35% en moles o menos, preferiblemente el 30% en moles o menos en las unidades constituyentes totales del polímero basado en propileno (A).

El polímero basado en propileno (A) tiene habitualmente un índice de flujo del fundido (temperatura: 230°C, carga: 2,16 kg) de 0,01 a 1000 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 100 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 50 g/10 min y además más preferiblemente de 0,1 a 10 g/10 min, tal como se mide según la norma ASTM D1238.

El polímero basado en propileno (A) usado en la presente invención tiene un punto de fusión tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de 120°C o mayor, preferiblemente de desde 120 hasta 170°C y más preferiblemente de desde 125 hasta 165°C. La medición del punto de fusión (Tf) se lleva a cabo tal como sigue. Es decir, el punto de fusión es una temperatura pico en una curva endotérmica observada cuando se calienta una muestra en una cápsula de aluminio hasta 200°C a una velocidad de elevación de 100°C/min y se mantiene a 200°C durante 5 minutos y luego se enfría hasta -150°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y posteriormente se calienta de nuevo hasta 200°C a una temperatura de elevación de 10°C/min.

El polímero basado en propileno (A) puede tener una estructura isotáctica o una estructura sindiotáctica, pero tiene preferiblemente una estructura isotáctica en cuanto a la resistencia al calor y similares.

Además, puede usarse una pluralidad de polímeros basados en propileno (A) simultáneamente si fuese necesario. Por ejemplo, pueden usarse dos o más componentes que son de diferente punto de fusión y rigidez.

Dependiendo de las propiedades físicas deseadas, el polímero basado en propileno (A) puede seleccionarse del grupo que consiste en un homopolipropileno excelente en su resistencia al calor (en el que un comonomero distinto a propileno representa el 3% en moles o menos), un polipropileno de bloque excelente en su equilibrio entre resistencia al calor y resistencia al impacto (que tiene normalmente del 3 al 30% en peso de un componente de caucho soluble en n-decano), y un polipropileno al azar excelente en su equilibrio entre flexibilidad y transparencia (que tiene normalmente un punto de fusión de 120°C o mayor y preferiblemente en el intervalo de 125°C a 150°C, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)). Estos polipropilenos pueden usarse simultáneamente.

Tal polímero basado en propileno (A) puede producirse polimerizando propileno o copolimerizando propileno con etileno y la α -olefina (s) usando un componente de catalizador sólido que contiene magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones como componentes esenciales; un sistema de catalizador de Ziegler que comprende un compuesto de organoaluminio y un donador de electrones; o un sistema de catalizador de metalloceno que contiene un compuesto de metalloceno como componente del catalizador.

<Polímero basado en propileno (B)>

El polímero basado en propileno (B) usado opcionalmente en la presente invención es un copolímero de propileno con al menos una olefina seleccionada de etileno y α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. El polímero contiene normalmente del 40 al 99% en moles, preferiblemente del 40 al 92% en moles y más preferiblemente del 50 al 90% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno, y del 1 al 60% en moles, preferiblemente del 8 al 60% en moles y más preferiblemente del 10 al 50% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono (en este caso, el total de propileno, etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono es del 100% en moles).

El polímero basado en propileno (B) usado en la presente invención es preferiblemente un copolímero de propileno con al menos una olefina seleccionada de etileno y α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Como el etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, pueden mencionarse específicamente etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-penteno, 4-etil-1-hexeno, 1-octeno, 3-etil-1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. Éstos pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. De estas, se usa de manera especialmente preferible al menos uno de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El polímero basado en propileno (B) usado en la presente invención tiene habitualmente un índice de flujo del fundido (temperatura: 230°C y carga: 2,16 kg) de 0,1 a 50 (g/10 min). Además, el polímero basado en propileno (B) tiene un punto de fusión tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) inferior a 120°C o no tiene punto de fusión observado, y tiene preferiblemente un punto de fusión de 100°C o menor o no tiene punto de fusión observado. En este caso, que no se observa un punto de fusión significa que no se observa un pico de fusión cristalina con un calor de fusión cristalina de 1 J/g o mayor en el intervalo de -150 a 200°C. Se describen las condiciones de medición en los ejemplos.

Un método de producción del polímero basado en propileno (B) no está particularmente limitado. Por ejemplo, el polímero basado en propileno (B) puede producirse mediante un método descrito en el documento WO 04/87775.

Como ejemplos específicos del polímero basado en propileno (B) que tiene las características mencionadas anteriormente, pueden mencionarse un copolímero al azar (B-1) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y un copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

Usando el copolímero al azar (B-1) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, la composición polimérica termoplástica que puede obtenerse muestra excelente resistencia mecánica, alargamiento a la rotura, resistencia al rayado y resistencia al blanqueamiento.

Usando el copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, la composición polimérica termoplástica que puede obtenerse muestra excelente flexibilidad, resistencia al rayado y resistencia al blanqueamiento.

A continuación en el presente documento, se explicarán el copolímero al azar (B-1) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y el copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

[Copolímero al azar (B-1) de propileno y α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono]

El copolímero al azar (B-1) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono usado preferiblemente en la presente invención contiene unidades constituyentes derivadas de propileno, unidades constituyentes derivadas de etileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y satisface los siguientes puntos (a) y (b).

(a) La distribución de peso molecular (M_w/M_n) tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) está en el intervalo de 1 a 3.

(b) El punto de fusión (T_f) (°C) y el contenido M (% en moles) de unidades constituyentes derivadas del comonomero

tal como se determina mediante el espectro de ^{13}C -RMN satisfacen la siguiente relación (1). El punto de fusión Tf es inferior a 120°C y preferiblemente inferior a 100°C. El valor de M no está particularmente limitado pero, por ejemplo, puede ser de desde 5 hasta 45.

$$5 \qquad 146\text{exp}(-0,022\text{M}) \geq \text{Tf} \geq 125\text{exp}(-0,032\text{M}) \qquad (1)$$

El punto de fusión (Tf) del copolímero al azar (B-1) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono se mide mediante DSC tal como sigue. La medición se lleva a cabo llenando una cápsula de aluminio con una muestra, (i) calentar la muestra hasta 200°C a una temperatura de elevación de 100°C/min y mantener la muestra a 200°C durante 5 minutos, (ii) enfriar la muestra hasta -150°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y posteriormente (iii) calentar la muestra hasta 200°C a una temperatura de elevación de 10°C/min. La temperatura de un pico endotérmico observado en la etapa (iii) es el punto de fusión (Tf). El punto de fusión (Tf) es normalmente inferior a 120°C, preferiblemente de 100°C o menor, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 95°C y además más preferiblemente en el intervalo de 50 a 90°C. Si el punto de fusión (Tf) está dentro de este intervalo, el artículo conformado que puede obtenerse muestra excelente equilibrio entre flexibilidad y resistencia, y también muestra reducida adhesividad superficial para permitir un fácil procesamiento.

El copolímero al azar (B-1) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono satisface de manera deseable:

(c) el grado de cristalinidad medido mediante difracción de rayos X es preferiblemente del 40% o menos y más preferiblemente del 35% o menos.

En el copolímero al azar (B-1) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, el contenido de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es preferiblemente del 5 al 50% en moles y más preferiblemente del 10 al 35% en moles. Como la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, se usa preferiblemente 1-buteno.

Tal copolímero al azar (B-1) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede obtenerse mediante un método descrito en el documento WO 04/87775.

[Copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono]

El copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono usado preferiblemente en la presente invención contiene unidades constituyentes derivadas de propileno, unidades constituyentes derivadas de etileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y satisface los siguientes puntos (m) y (n).

(m) La distribución de peso molecular (Mw/Mn) tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) está en el intervalo de 1 a 3.

(n) El copolímero al azar (B-2) contiene del 40 al 85% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno, del 5 al 30% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno y del 5 al 30% en moles de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono (en este caso, el total de unidades constituyentes derivadas de propileno, unidades constituyentes derivadas de etileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es del 100% en moles. Además, el total de unidades constituyentes derivadas de etileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es preferiblemente del 60 al 15% en moles).

Además, el copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono satisface preferiblemente al menos uno, más preferiblemente ambos de los siguientes puntos (o) y (p).

(o) La dureza Shore A es de 30 a 80 y preferiblemente de 35 a 60.

(p) El grado de cristalinidad medido mediante difracción de rayos X es del 20% o menos y preferiblemente del 10% o menos.

Además, el punto de fusión (Tf) del copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono medido mediante DSC es preferiblemente de 50°C o menor o preferiblemente no se observa. La medición del punto de fusión puede llevarse a cabo mediante el mismo método que el del copolímero (B-1).

En lo que respecta a las cantidades del componente de propileno y otros componentes comonoméricos, más particularmente, el copolímero al azar (B-2) contiene preferiblemente del 60 al 82% en moles y más preferiblemente del 61 al 75% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno; del 8,0 al 15% en moles y más

preferiblemente del 10 al 14% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno; y del 10 al 25% en moles y más preferiblemente del 15 al 25% en moles de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Como la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, se usa de manera especialmente preferible 1-buteno.

5 Tal copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede obtenerse, por ejemplo, mediante un método descrito en el documento WO 04/87775.

10 Usando el copolímero al azar (B-2) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono en la presente invención, el artículo conformado que puede obtenerse tiene flexibilidad mejorada y excelente resistencia a la fragilidad a baja temperatura. El artículo conformado, por ejemplo cable eléctrico, tiene la ventaja de que es improbable que se rompa el recubrimiento del cable eléctrico incluso cuando se expone a una temperatura baja.

15 <Polímero basado en propileno modificado por injerto (C)>

Como el polímero usado como material de partida del polímero basado en propileno modificado por injerto (C), se prefiere un polímero basado en propileno (C-1) que tiene un punto de fusión tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) inferior a 120°C o que no tiene punto de fusión observado en cuanto a la mejora en el alargamiento a la rotura por tracción y la resistencia a la abrasión.

20 El polímero basado en propileno (C-1) es un copolímero de propileno con al menos una olefina seleccionada de etileno y α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. El polímero habitualmente contiene del 40 al 99% en moles, preferiblemente del 40 al 92% en moles y más preferiblemente del 50 al 90% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno; y del 1 al 60% en moles, preferiblemente del 8 al 60% en moles y más preferiblemente del 10 al 50% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono usadas como comonómeros (en este caso, el total de propileno, etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono es del 100% en moles.).

30 El polímero basado en propileno (C-1) usado en la presente invención es preferiblemente un copolímero de propileno con al menos una olefina seleccionada de etileno y α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Como el etileno y las α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, pueden usarse etileno y las α -olefinas descritas en el polímero basado en propileno (B) individualmente o en combinación de dos o más clases. De éstas, se usa de manera especialmente preferible al menos uno de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

35 El polímero basado en propileno (C-1) usado en la presente invención tiene normalmente un índice de flujo del fundido (temperatura: 230°C, carga: 2,16 kg) de 0,1 a 50 (g/10 min). Además, el polímero basado en propileno (C-1) tiene un punto de fusión inferior a 120°C tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o no tiene punto de fusión observado, y tiene preferiblemente un punto de fusión de 100°C o menor o no tiene punto de fusión observado. En este caso, que no se observa un punto de fusión significa que no se observa un pico de fusión cristalina con un calor de fusión cristalina de 1 J/g o mayor en el intervalo de -150 a 200°C. Las condiciones de medición son tal como se describen en los ejemplos.

40 Un método de producción del polímero basado en propileno (C-1) no está particularmente limitado. Por ejemplo, el polímero basado en propileno (C-1) puede producirse mediante un método descrito en el documento WO 04/087775.

45 Como ejemplos específicos del polímero basado en propileno (C-1) que tiene las características mencionadas anteriormente, pueden mencionarse un copolímero al azar (C-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y un copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

50 [Copolímero al azar (C-1a) de propileno con α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono]

El copolímero al azar (C-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono usado preferiblemente en la presente invención contiene unidades constituyentes derivadas de propileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y satisface los siguientes puntos (a1) y (b1).

55 (a1) La distribución de peso molecular (M_w/M_n) tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) está en el intervalo de 1 a 3.

60 (b1) El punto de fusión (T_f)(°C) y el contenido M (% en moles) de unidades constituyentes derivadas del comonómero tal como se determina mediante el espectro de ^{13}C -RMN satisfacen la siguiente relación (1). El punto de fusión T_f es inferior a 120°C y preferiblemente inferior a 100°C.

$$146\exp(-0,022M) \geq T_f \geq 125\exp(-0,032M) \quad (1)$$

5 El copolímero al azar (C-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono tiene habitualmente un punto de fusión (T_f) inferior a 120°C, preferiblemente 100°C o menor, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 95°C y además más preferiblemente en el intervalo de 50 a 90°C. Si el punto de fusión (T_f) está dentro de este intervalo, el artículo conformado que puede obtenerse muestra particularmente excelente equilibrio entre flexibilidad y resistencia, y también muestra reducida adhesividad superficial para permitir un fácil procesamiento. Como método de medición del punto de fusión (T_f) del copolímero al azar (C-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, puede mencionarse el mismo método descrito en el copolímero al azar (B-1) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

El copolímero al azar (C-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono satisface preferiblemente el siguiente punto (c1):

15 (c1) el grado de cristalinidad medido mediante difracción de rayos X es preferiblemente del 40% o menos y más preferiblemente del 35% o menos.

20 En el copolímero al azar (C-1a) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, el contenido de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es preferiblemente del 5 al 50% en moles y más preferiblemente del 10 al 35% en moles. Como la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, se usa preferiblemente 1-buteno.

25 Tal copolímero al azar (C-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede obtenerse, por ejemplo, mediante un método descrito en el documento WO 04/87775.

30 Mediante el uso de un producto modificado del copolímero al azar (C-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, la composición polimérica termoplástica que puede obtenerse muestra excelente resistencia mecánica, alargamiento a la rotura, resistencia al rayado, resistencia al blanqueamiento y resistencia a la fragilidad a baja temperatura. Además, tal composición polimérica termoplástica puede proporcionar un artículo conformado, por ejemplo un cable eléctrico, que tiene la ventaja de que es improbable que se rompa el recubrimiento del cable eléctrico incluso cuando se expone a una temperatura baja.

[Copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono]

35 El copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono usado preferiblemente en la presente invención contiene unidades constituyentes derivadas de propileno, unidades constituyentes derivadas de etileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y satisface los siguientes puntos (m1) y (n1).

40 (m1) La distribución de peso molecular (M_w/M_n) tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) está en el intervalo de 1 a 3.

45 (n1) El copolímero al azar (C-1b) contiene del 40 al 85% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno, del 5 al 30% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno y del 5 al 30% en moles de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono (en este caso, el total de unidades constituyentes derivadas de propileno, unidades constituyentes derivadas de etileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es del 100% en moles. Además, el total de unidades constituyentes derivadas de etileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es preferiblemente del 60 al 15% en moles).

50 Además, el copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono satisface preferiblemente al menos uno, más preferiblemente ambos de los siguientes puntos (o1) y (p1).

55 (o1) La dureza Shore A es de 30 a 80 y preferiblemente de 35 a 60.

(p1) El grado de cristalinidad medido mediante difracción de rayos X es del 20% o menos y preferiblemente del 10% o menos.

60 Además, el punto de fusión (T_f) del copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono medido mediante DSC es preferiblemente de 50°C o menos o preferiblemente no se observa. La medición del punto de fusión puede llevarse a cabo mediante el mismo método que el del copolímero (B-1).

En lo que respecta a las cantidades del componente de propileno y otros componentes comonoméricos, más particularmente, el copolímero al azar (C-1b) contiene preferiblemente del 60 al 82% en moles y más

preferiblemente del 61 al 75% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno; del 8,0 al 15% en moles y más preferiblemente del 10 al 14% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno; y del 10 al 25% en moles y más preferiblemente del 15 al 25% en moles de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Como la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, se usa de manera especialmente preferible 1-buteno.

Tal copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede obtenerse, por ejemplo, mediante un método descrito en el documento WO 04/87775.

Además, mediante el uso de un producto modificado del copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, la composición polimérica termoplástica que puede obtenerse es excelente en su flexibilidad, resistencia al rayado, resistencia al blanqueamiento y resistencia a la fragilidad a baja temperatura. Además, la composición polimérica termoplástica puede proporcionar un artículo conformado, por ejemplo cable eléctrico, que tiene la ventaja de que es improbable que se rompa el recubrimiento del cable eléctrico incluso cuando se expone a una temperatura baja.

Mientras tanto, cuando se usa el polímero basado en propileno (B), el polímero basado en propileno (B) y el polímero basado en propileno (C-1) que es un material de partida antes de la modificación pueden ser iguales o diferentes entre sí.

El polímero basado en propileno modificado por injerto (C) usado en la presente invención puede obtenerse mediante modificación por injerto del polímero basado en propileno (C-1) que tiene un punto de fusión tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) inferior a 120°C o que no tiene punto de fusión observado, con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano. Los ejemplos de los compuestos de vinilo incluyen compuestos de vinilo que tienen un grupo que contiene oxígeno tal como ácido, anhídrido de ácido, éster, alcohol, epoxi y éter; y compuestos de vinilo que tienen un grupo que contiene nitrógeno tal como isocianato y amida. Los ejemplos de los compuestos de silano incluyen vinilsilano, aminosilano y γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano. De éstas, se prefieren los compuestos de vinilo que tienen un grupo que contiene oxígeno, específicamente monómeros epoxídicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de los mismos.

Los monómeros epoxídicos insaturados incluyen un glicidil éter insaturado y un éster glicidílico insaturado (por ejemplo, metacrilato de glicidilo).

Los ácidos carboxílicos insaturados incluyen ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidrofáltico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico y nadic acid™ (ácido endocis-biciclo[2.2.1]hepto-5-en-2,3-dicarboxílico).

Además, como los derivados de los ácidos carboxílicos insaturados, pueden mencionarse compuestos de haluro de ácido, compuestos de amida, compuestos de imida, anhídridos de ácido y compuestos de éster de los ácidos carboxílicos insaturados, y específicamente pueden mencionarse cloruro de malenilo, maleimida, ácido maleico anhidro, ácido citracónico anhidro, maleato de monometilo, maleato de dimetilo y maleato de glicidilo.

De éstos, se prefieren los ácidos dicarboxílicos insaturados y anhídridos de ácido de los mismos, y se usan de manera especialmente preferible el ácido maleico, nadic acid™ y anhídridos de ácido de los mismos.

La posición de injerto del ácido carboxílico insaturado o su derivado injertado en el copolímero basado en propileno no modificado no está particularmente limitada. El ácido carboxílico insaturado o su derivado pueden unirse a un átomo de carbono arbitrario del polímero basado en etileno.

El polímero basado en propileno modificado por injerto (C) tal como se mencionó anteriormente puede prepararse mediante diversos métodos conocidos de manera convencional, por ejemplo, usando los siguientes métodos.

(1) Se funde el polímero sin modificar mediante una extrusora o similar. Se añade el ácido carboxílico insaturado o similar y se injerta en el polímero.

(2) Se disuelve el polímero sin modificar en un disolvente. Se añade el ácido carboxílico insaturado o similar y se injerta en el polímero.

En cualquier caso, con el fin de copolimerizar por injerto de manera eficaz el monómero de injerto tal como el ácido carboxílico insaturado, la reacción de injerto se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un iniciador de radicales. Como el iniciador de radicales, por ejemplo, se usan preferiblemente un peróxido orgánico, un azocompuesto y similares.

Como el peróxido orgánico, pueden mencionarse peróxido de benzoílo, peróxido de diclorobenzoílo y peróxido de

dicumilo. Como el azocompuesto, pueden mencionarse azobisisobutil-nitrilo y azoisobutirato de dimetilo.

Como tal iniciador de radicales, específicamente, se usa preferiblemente un peróxido de dialquilo tal como peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-3-hexino, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano y 1,4-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno.

Estos iniciadores de radicales se usan normalmente en una cantidad de 0,001 a 1 partes en peso, preferiblemente de 0,003 a 0,5 partes en peso y más preferiblemente de 0,05 a 0,3 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del polímero sin modificar.

La temperatura de reacción de la reacción de injerto que usa o no usa el iniciador de radicales tal como se mencionó anteriormente está normalmente en el intervalo de 60 a 350°C y preferiblemente de 150 a 300°C.

La cantidad de injerto del compuesto de vinilo que tiene un grupo polar en el polímero basado en propileno modificado por injerto (C) así obtenido no está particularmente limitado, pero es normalmente del 0,01 al 10% en peso y preferiblemente del 0,05 al 5% en peso, siempre que la masa del polímero modificado por injerto es del 100% en peso. En la presente invención, mediante el uso del polímero modificado por injerto (C) tal como se mencionó anteriormente, el artículo conformado que puede obtenerse es especialmente excelente en el equilibrio entre resistencia a la tracción y resistencia al rayado.

<Carga inorgánica (D)>

La carga inorgánica (D) usada en la presente invención no está particularmente limitada. Por ejemplo, pueden usarse ampliamente compuestos metálicos y compuestos inorgánicos tales como vidrio, cerámica, talco y mica. Entre éstos, se usan preferiblemente talco, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos (carbonatos) y óxidos metálicos. En la presente invención, las cargas inorgánicas (D) pueden usarse solas o en combinación de dos o más clases. Como los hidróxidos metálicos usados en la presente invención, pueden mencionarse hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de manganeso, hidróxido de zinc, hidrotalcita, y mezclas de los mismos. En particular, se prefiere el hidróxido de magnesio solo o una mezcla que contiene hidróxido de magnesio.

El tamaño de partícula promedio de la carga inorgánica (D) no está particularmente limitado pero es normalmente de 0,1 a 20 μm y preferiblemente de 0,5 a 15 μm . En este caso, el tamaño de partícula promedio es un valor determinado mediante un método con láser.

Además, la carga inorgánica (D) usada en la presente invención puede tratarse en superficie con un ácido graso tal como ácido esteárico o ácido oleico, un organosilano o similar. La carga inorgánica puede ser un agregado de partículas finas que tienen el tamaño de partícula promedio anterior.

<Polímero basado en etileno (E)>

El polímero basado en etileno es un elastómero basado en etileno que tiene al menos el 61% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno con relación al total de unidades constituyentes. Como el polímero basado en etileno, se prefieren especialmente un homopolímero de etileno y copolímeros de etileno/ α -olefina que comprenden unidades constituyentes derivadas de etileno y unidades constituyentes derivadas de una α -olefina. Entre los copolímeros de etileno/ α -olefina, se prefiere un copolímero (E-1) de etileno con una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Como las α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, pueden mencionarse específicamente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-penteno, 4-etil-1-hexeno, 1-octeno, 3-etil-1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. Éstos pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. Entre éstos, se prefiere especialmente usar al menos uno de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En lo que respecta al contenido de cada unidad constituyente en el copolímero basado en etileno, el contenido de unidades constituyentes derivadas de etileno es preferiblemente del 75 al 95% en moles y el contenido de unidades constituyentes derivadas de al menos una olefina seleccionada de las α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono es preferiblemente del 5 al 25% en moles.

El copolímero de etileno/ α -olefina tiene:

(i) una densidad de 0,855 a 0,910 g/cm^3 y preferiblemente de 0,857 a 0,890 g/cm^3 ;

(ii) un índice de flujo del fundido (temperatura: 190°C, carga: 2,16 kg) de 0,1 a 100 g/10 min y preferiblemente de 0,1 a 20 g/10 min; y

(iii) un índice de la distribución de peso molecular (M_w/M_n) tal como se evalúa mediante CPG de 1,5 a 3,5,

preferiblemente de 1,5 a 3,0, y más preferiblemente de 1,8 a 2,5. El copolímero de etileno/ α -olefina puede ser un polímero basado en etileno modificado por injerto (E-1) injertado con un compuesto de vinilo que tiene un grupo polar.

5 En ese caso, el compuesto de vinilo que tiene un grupo polar es tal como se describe con respecto al polímero basado en propileno modificado por injerto (C). Además, la cantidad de injerto del compuesto de vinilo que tiene un grupo polar en el polímero basado en etileno modificado por injerto (E-1) no está particularmente limitada pero es normalmente del 0,01 al 10% en peso y preferiblemente del 0,05 al 5% en peso siempre que la masa del polímero modificado por injerto sea del 100% en peso.

10 <Aceite (F) >

Los ejemplos de los aceites (F) usados en la presente invención incluyen diversos aceites tales como aceite de parafina, aceite nafténico, aceite aromático y aceite de silicio. Entre éstos, se usan preferiblemente aceite de parafina y aceite nafténico.

El aceite (F) no está particularmente limitado pero tiene normalmente una viscosidad cinemática a 40°C de 20 a 800 cst (centistokes) y preferiblemente de 40 a 600 cst. Además, el aceite (F) tiene normalmente una fluidez de 0 a -40°C y preferiblemente de 0 a -30°C, y tiene un punto de inflamación (método COC) de 200 a 400°C y preferiblemente 250 a 350°C. Mediante el uso del aceite (F), la composición polimérica termoplástica que puede obtenerse de la presente invención muestra excelentes características a baja temperatura tales como resistencia a la fragilidad a baja temperatura, y resistencia al rayado.

El aceite de proceso nafténico usado de manera adecuada en la presente invención es un agente de ablandado basado en petróleo que se usa comúnmente en el procesamiento del caucho con el fin de obtener un efecto de ablandamiento, efecto de dispersión de componentes, efecto lubricante y características mejoradas a baja temperatura, y contiene del 30 al 45% en peso de un hidrocarburo nafténico. Si se añade tal aceite de proceso, la fluidez en estado fundido al conformar la composición de resina y la flexibilidad y las características a baja temperatura del artículo conformado pueden mejorarse adicionalmente, y puede reducirse la adhesividad superficial del artículo conformado debido a exudación. En la presente invención, entre los aceites de proceso nafténico, se usan de manera adecuada aquéllos que tienen un contenido en hidrocarburos aromáticos de no más del 10% en peso. Si se usan tales aceites, es improbable que se produzca exudación sobre la superficie del artículo conformado, aunque no está claro el motivo.

35 <Composición polimérica termoplástica y artículo conformado>

La composición polimérica termoplástica de la presente invención contiene del 5,0 al 64,9% en peso del polímero basado en propileno (A), del 0 al 59,9% en peso del polímero basado en propileno (B), del 0,1 al 30% en peso del polímero modificado por injerto basado en propileno (C) y del 35 al 75% en peso de la carga inorgánica (D) (en este caso, la cantidad total de (A), (B), (C) y (D) es del 100% en peso).

Cuando se usa el polímero basado en propileno (B), la composición polimérica termoplástica contiene preferiblemente del 5,0 al 64,9% en peso del polímero basado en propileno (A), del 1,0 al 59,9% en peso del polímero basado en propileno (B), del 0,1 al 29% en peso del polímero basado en propileno modificado por injerto (C) y del 34 al 75% en peso de la carga inorgánica (D) (en este caso, la cantidad total de (A), (B), (C) y (D) es del 100% en peso).

Además, la composición polimérica termoplástica puede contener el polímero basado en etileno (E). Por ejemplo, el copolímero (E-1) de etileno con la α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono o el polímero modificado por injerto basado en etileno (E-2) pueden usarse en una cantidad de 0,1 a 20 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la cantidad total de los componentes (A), (B), (C) y (D). Si la cantidad del polímero basado en etileno (E-1) está dentro de este intervalo, se mejoran significativamente las características a baja temperatura.

El aceite (F) puede usarse en la presente invención en una cantidad de 0,1 a 20 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la cantidad total de los componentes (A), (B), (C) y (D). Si la cantidad del aceite (F) está dentro de este intervalo, se mejoran significativamente las características a baja temperatura y es improbable que el aceite exude sobre la superficie del artículo conformado.

La composición polimérica termoplástica de la presente invención puede contener aditivos según se requiera a la vez que todavía se logran los objetos de la invención. Los ejemplos de los aditivos incluyen resinas sintéticas, cauchos, antioxidantes, estabilizadores frente al calor, estabilizadores frente a la intemperie, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, agentes de nucleación, pigmentos, absorbentes de ácido clorhídrico e inhibidores de cobre. Las cantidades de tales resinas sintéticas, cauchos y aditivos no están particularmente limitadas siempre que no se vean afectados los objetos de la presente invención. En una realización preferida, los componentes (A), (B), (C) y (D) están contenidos de modo que el total de los mismos es del 60 al 100% en peso de

la composición polimérica termoplástica. El resto está representado por los componentes mencionados anteriormente tales como resinas sintéticas, cauchos, aditivos, polímero basado en etileno (E) y aceite (F).

[Segunda composición polimérica termoplástica]

La segunda composición polimérica termoplástica de la presente invención incluye los siguientes puntos (A), (BB) y (D):

(A) del 5 al 64,9% en peso de un polímero basado en propileno que tiene un punto de fusión, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de 120°C a 170°C;

(BB) del 0,1 al 60,0% en peso de un polímero basado en propileno modificado que está modificado por injerto parcial o totalmente con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano, y que tiene un punto de fusión, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), inferior a 120°C o no tiene punto de fusión observado; y

(D) del 35 al 75% en peso de una carga inorgánica.

En este caso, la cantidad total de (A), (BB) y (D) es del 100% en peso.

En este caso, el componente (A) y realizaciones preferidas del mismo son tal como se describen con respecto a la primera composición polimérica termoplástica.

<Polímero basado en propileno modificado por injerto (BB)>

El polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) usado en la presente invención es preferiblemente un copolímero de propileno modificado por injerto parcial o totalmente con al menos una olefina seleccionada de etileno y α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Como la al menos una olefina seleccionada de etileno y α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, pueden usarse específicamente etileno y las α -olefinas descritas en el polímero basado en propileno (B), y pueden usarse solas o en combinación de dos o más clases. De éstas, se usa de manera especialmente preferible al menos uno de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El copolímero de propileno con etileno y la(s) α -olefina(s) que tiene(n) de 4 a 20 átomos de carbono contiene normalmente del 40 al 99% en moles, preferiblemente del 40 al 92% en moles y más preferiblemente del 50 al 90% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno, y del 1 al 60% en moles, preferiblemente del 8 al 60% en moles y más preferiblemente del 10 al 50% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno y la(s) α -olefina(s) que tiene(n) de 4 a 20 átomos de carbono usado como comonomero(s) (en este caso, el total de propileno, etileno y la(s) α -olefina(s) que tiene(n) de 4 a 20 átomos de carbono es del 100% en moles).

El polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) tiene un punto de fusión tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) inferior a 120°C o no tiene punto de fusión observado, y tiene preferiblemente un punto de fusión de 100°C o menor o no tiene punto de fusión observado. En este caso, que no se observa un punto de fusión significa que no se observa un pico de fusión cristalina con un calor de fusión cristalina de 1 J/g o mayor en el intervalo de -150 a 200°C. Las condiciones de medición son tal como se describen en los ejemplos.

El polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) tiene habitualmente un índice de flujo del fundido de 0,01 a 100 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 50 g/10 min, más preferiblemente de 1 a 40 g/10 min, y de manera especialmente preferible de 5 a 30 g/10 min, tal como se mide a 190°C bajo una carga de 2,16 kg.

Tal polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) puede producirse, por ejemplo, mediante modificación por injerto del polímero basado en propileno (C-1) descrito en la sección de la primera composición polimérica termoplástica con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano. Alternativamente, el polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) puede producirse combinando un producto modificado por injerto del polímero basado en propileno (C-1) con el polímero basado en propileno (B) descrito en la sección de la primera composición polimérica termoplástica. En la producción del polímero basado en propileno modificado por injerto (BB), el polímero basado en propileno (C-1) descrito en la sección de la primera composición polimérica termoplástica y el polímero basado en propileno opcional (B) tienen cada uno preferiblemente una tacticidad de tríada (mm en porcentaje) del 85% o mayor, más preferiblemente del 85 al 97,5%, más preferiblemente además del 87 al 97% y de manera especialmente preferible del 90 al 97%, tal como se mide según el método de ¹³C-RMN. Si la tacticidad de tríada (mm en porcentaje) está dentro de este intervalo, el polímero (BB) es excelente especialmente en su equilibrio entre flexibilidad y resistencia mecánica. El mm en porcentaje puede medirse mediante el método descrito en la página 21, línea 7, a la página 26, línea 6, en el documento WO 04/087775.

Preferiblemente, el polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) es un producto modificado por injerto (BB-1a) de un copolímero al azar de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono en el que el contenido de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono está en el intervalo del 5 al 50% en moles (con relación al 100% en moles del total de unidades constituyentes derivadas de propileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono).

En el copolímero al azar modificado por injerto (BB-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, el grado de cristalinidad medido mediante difracción de rayos X es preferiblemente del 40% o menos y más preferiblemente del 35% o menos.

En el copolímero al azar modificado por injerto (BB-1a) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, el contenido de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono en el copolímero al azar de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es preferiblemente del 5 al 50% en moles y más preferiblemente del 10 al 35% en moles (el total de unidades constituyentes derivadas de propileno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es del 100% en moles). Especialmente, se usa preferiblemente 1-buteno como la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.

Tal copolímero al azar modificado por injerto (BB-1a) de propileno con la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede producirse, por ejemplo, mediante modificación por injerto del copolímero al azar (C-1a) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono descrito en la sección de la primera composición polimérica termoplástica con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano. Alternativamente, el copolímero al azar modificado por injerto (BB-1a) puede producirse combinando un producto modificado por injerto del copolímero al azar (C-1a) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono con el copolímero al azar (B-1) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono descrito en la sección de la primera composición polimérica termoplástica.

Mediante el uso del copolímero al azar modificado por injerto (BB-1a) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, la composición polimérica termoplástica que puede obtenerse es más excelente en su resistencia mecánica, alargamiento a la rotura, resistencia al rayado y resistencia al blanqueamiento, y también excelente en resistencia a la fragilidad a baja temperatura. Además, la composición polimérica termoplástica puede proporcionar un artículo conformado, por ejemplo cable eléctrico, que tiene la ventaja de que es improbable que se rompa el recubrimiento del cable eléctrico incluso cuando se expone a una temperatura baja.

Además, en la segunda composición polimérica termoplástica de la presente invención, el polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) es preferiblemente un producto modificado por injerto (BB-1b) de un copolímero al azar de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que satisface las siguientes condiciones:

El copolímero al azar contiene del 40 al 85% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno, del 5 al 30% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno y del 5 al 30% en moles de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono (en este caso, el total de unidades constituyentes derivadas de propileno, unidades constituyentes derivadas de buteno y unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es del 100% en moles).

El copolímero al azar modificado por injerto (BB-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono satisface preferiblemente al menos uno, más preferiblemente ambos de los siguientes puntos (o1) y (p1).

(o1) La dureza Shore A es de 30 a 80 y preferiblemente de 35 a 60.

(p1) El grado de cristalinidad medido mediante difracción de rayos X es del 20% o menos y preferiblemente del 10% o menos.

Preferiblemente, el copolímero al azar modificado por injerto (BB-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono tiene un punto de fusión (Tf) tal como se mide mediante DSC de 50°C o menos o no tiene punto de fusión observado. La medición del punto de fusión puede llevarse a cabo mediante el mismo método que el del primer polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) y similares.

En lo que respecta a las cantidades del componente de propileno y otros componentes comonoméricos en el copolímero al azar de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono en el copolímero al azar modificado por injerto (BB- 1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, el copolímero al azar contiene preferiblemente del 60 al 82% en moles y más preferiblemente del 61 al 75% en moles de unidades constituyentes derivadas de propileno; del 8,0 al 15% en moles y más preferiblemente del 10 al 14% en moles de unidades constituyentes derivadas de etileno; y del 10 al 25% en moles y más preferiblemente del 15 al

25% en moles de unidades constituyentes derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono (en este caso, el total de unidades constituyentes derivadas de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es del 100% en moles). Como la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, se usa de manera especialmente preferible 1-buteno.

5 Tal copolímero al azar modificado por injerto (BB-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede producirse, por ejemplo, mediante modificación por injerto del copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono descrito en la sección de la primera composición polimérica termoplástica, con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano. Alternativamente, el copolímero al azar modificado por injerto (BB-1b) puede producirse combinando un producto modificado por injerto del copolímero al azar (C-1b) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono con el copolímero al azar (B-2) de propileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono descrito en la sección de la primera composición polimérica termoplástica.

15 Mediante el uso del copolímero al azar modificado (C-1b) de propileno, etileno y la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, la composición polimérica termoplástica que puede obtenerse es más excelente en su flexibilidad, resistencia al rayado y resistencia al blanqueamiento, y también excelente en resistencia a la fragilidad a baja temperatura. Además, la composición polimérica termoplástica puede proporcionar un artículo conformado, por ejemplo cable eléctrico, que tiene la ventaja de que es improbable que se rompa el recubrimiento del cable eléctrico incluso cuando se expone a una temperatura baja.

20 Tal como se describió anteriormente, el polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) está modificado por injerto parcial o totalmente con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano, y tiene un punto de fusión, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), inferior a 120°C o no tiene punto de fusión observado. Los ejemplos de los compuestos de vinilo que contienen un grupo polar y los compuestos de silano usados en la producción del polímero basado en propileno modificado por injerto incluyen los usados en la producción del polímero basado en propileno modificado por injerto (C) en la primera composición polimérica termoplástica de la invención. Los métodos de modificación por injerto (copolimerización por injerto) y los iniciadores de radicales son tal como se describen en la sección de la producción del polímero basado en propileno modificado por injerto (C) en la primera composición polimérica termoplástica de la presente invención.

30 El polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) usado en la presente invención está modificado por injerto parcial o totalmente con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano, y tiene un punto de fusión, tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), inferior a 120°C o no tiene punto de fusión observado. La cantidad de injerto del compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y el compuesto de silano no está particularmente limitado pero es normalmente del 0,01 al 10% en peso y preferiblemente del 0,05 al 5% en peso con relación a 100 partes en peso del polímero basado en propileno modificado (BB). Mediante el uso del polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) en la presente invención, el artículo conformado que puede obtenerse es excelente especialmente en su equilibrio entre resistencia a la tracción y resistencia al rayado.

45 La carga inorgánica (D), y componentes opcionales tales como polímero basado en etileno (E) y aceite (F) son tal como se describen en la primera composición polimérica termoplástica.

<Segunda composición polimérica termoplástica y segundo artículo conformado>

50 La segunda composición polimérica termoplástica de la presente invención contiene del 5,0 al 64,9% en peso, preferiblemente del 5,0 al 49,9% en peso del polímero basado en propileno (A); del 0,1 al 60% en peso, preferiblemente del 10,1 al 40% en peso del polímero basado en propileno modificado por injerto (BB); y del 35 al 75% en peso, preferiblemente del 40 al 60% en peso de la carga inorgánica (D) (en este caso, la cantidad total de (A), (BB) y (D) es del 100% en peso).

55 Además, la composición polimérica termoplástica puede contener el polímero basado en etileno (E). Por ejemplo, el copolímero (E-1) de etileno con la α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono o el polímero modificado por injerto basado en etileno (E-2) pueden usarse en una cantidad de 0,1 a 20 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la cantidad total de los componentes (A), (BB) y (D). Si la cantidad del polímero basado en etileno (E-1) está dentro de este intervalo, se mejoran significativamente las características a baja temperatura.

60 Además, el aceite (F) puede usarse en la presente invención en una cantidad de 0,1 a 20 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la cantidad total de los componentes (A), (BB) y (D). Si la cantidad del aceite (F) está dentro de este intervalo, se mejoran significativamente las características a baja temperatura y es improbable que el aceite exude sobre la superficie del artículo conformado.

65

La segunda composición polimérica termoplástica de la presente invención puede contener aditivos según se requiera a la vez que todavía se logran los objetos de la invención. Los ejemplos de los aditivos incluyen resinas sintéticas, cauchos, antioxidantes, estabilizadores frente al calor, estabilizadores frente a la intemperie, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, agentes de nucleación, pigmentos, absorbentes de ácido clorhídrico e inhibidores de cobre. Las cantidades de tales resinas sintéticas, cauchos y aditivos no están particularmente limitadas como siempre que no se vean afectados los objetos de la presente invención. En una realización preferida, los componentes (A), (BB), y (D) están contenidos de modo que el total de los mismos es del 60 al 100% en peso de la composición polimérica termoplástica. El resto está representado por los componentes mencionados anteriormente tales como resinas sintéticas, cauchos, aditivos, polímero basado en etileno (E) y aceite (F).

<Métodos de producción de composiciones poliméricas termoplásticas>

Las composiciones poliméricas termoplásticas primera y segunda de la presente invención pueden producirse mediante métodos conocidos de manera convencional. Por ejemplo, pueden producirse mediante amasado en estado fundido de los componentes descritos anteriormente.

Al producir la primera composición polimérica termoplástica, se prefiere que el polímero basado en propileno modificado por injerto (C) y el polímero basado en etileno (E) se amasen en estado fundido para producir una composición polimérica basada en propileno (G), y la composición polimérica basada en propileno (G) se amase en estado fundido con componentes incluyendo la carga inorgánica (D), el polímero basado en propileno (A) y el polímero basado en propileno opcional (B). Se prefiere la producción de esta manera porque puede mejorarse adicionalmente la resistencia al rayado a la vez que se mantienen otras propiedades físicas.

Parte de (C) o (E) puede no combinarse en estado fundido de antemano, y puede suministrarse junto con el componente (A) y similares por separado a la composición polimérica basada en propileno (G) (producto amasado en estado fundido). Sin embargo, pueden lograrse los mayores efectos cuando los componentes (C) y (E) se amasan todos en estado fundido en la composición polimérica basada en propileno (G) (producto amasado en estado fundido).

Además, al producir la segunda composición polimérica termoplástica, se prefiere que el polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) y el polímero basado en etileno (E) se amasen en estado fundido para producir una composición polimérica basada en propileno (GG), y la composición polimérica basada en propileno (GG) se amase en estado fundido con componentes incluyendo la carga inorgánica (D) y el polímero basado en propileno (A). Se prefiere la producción de esta manera porque puede mejorarse adicionalmente la resistencia al rayado a la vez que se mantienen otras propiedades físicas.

Parte de (BB) o (E) puede no combinarse en estado fundido de antemano, y puede suministrarse junto con el componente (A) y similares por separado a la composición polimérica basada en propileno (GG) (producto amasado en estado fundido). Sin embargo, pueden lograrse los mayores efectos cuando los componentes (BB) y (E) se amasan todos en estado fundido en la composición polimérica basada en propileno (GG) (producto amasado en estado fundido).

<Artículos conformados>

Los artículos conformados primero y segundo de la presente invención comprenden las composiciones poliméricas termoplásticas tal como se mencionaron anteriormente. Las composiciones poliméricas termoplásticas pueden conformarse en diversas formas mediante métodos de formación en estado fundido conocidos de manera convencional. Los ejemplos de los métodos de formación en estado fundido incluyen, por ejemplo, extrusión, moldeo por rotación, calandrado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por transferencia, moldeo de polvos, moldeo por soplado y formación a vacío. Los artículos conformados pueden ser productos compuestos con artículos conformados que comprenden otros materiales, por ejemplo, productos estratificados.

Los artículos conformados primero y segundo pueden usarse de manera adecuada como, por ejemplo, recubrimientos de cables eléctricos tales como un aislante de un cable eléctrico y una cubierta de cable eléctrico. Las capas de recubrimiento tales como el aislante de un cable eléctrico y la cubierta de cable eléctrico pueden formarse alrededor de hilos conductores mediante métodos conocidos de manera convencional, por ejemplo, extrusión.

Los cables eléctricos primero y segundo de la presente invención tienen un aislante que comprende la composición polimérica termoplástica tal como se mencionó anteriormente y/o una cubierta que comprende la composición polimérica termoplástica tal como se mencionó anteriormente. Especialmente, el cable eléctrico es preferiblemente un cable eléctrico para un automóvil o un cable eléctrico para un instrumento. Las composiciones poliméricas termoplásticas tal como se mencionaron anteriormente pueden usarse de manera adecuada para materiales de construcción.

A continuación en el presente documento, la presente invención se explicará en más detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

[Ejemplos]

5

[Componentes (A) a (F)]

(A) Polímero basado en propileno

10 Como polipropileno aleatorio isotáctico (r-PP), se usó un copolímero al azar de propileno/etileno/1-buteno (Tf: 140°C, índice de flujo del fundido (temperatura 230°C, carga 2,16 kg): 7 g/10 min, mmmm (estereorregularidad, isotacticidad de péntada): 0,96, Mw/Mn: 4,8).

(B) Polímero basado en propileno

15

(B-1) Copolímero de propileno/1-buteno (PBR)

20 A un dispositivo de polimerización de 2000 ml purgado con nitrógeno meticulosamente, se le añadieron 866 ml de hexano seco, 90 g de 1-buteno y triisobutilaluminio (1,0 mmol) a temperatura ambiente. Tras elevarse la temperatura interior del dispositivo de polimerización hasta 65°C, se alimentó propileno de modo que la presión en el interior del dispositivo llegó a ser de 0,7 MPa. Posteriormente, se le añadió al dispositivo de polimerización una disolución en tolueno en la que se pusieron en contacto 0,002 mmol de dicloruro de dimetilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)fluorenil-zirconio con 0,6 mmol en cuanto al aluminio de metilaluminoxano (fabricado por Tosoh Finechem Corporation). Se realizó la polimerización para 30 minutos a la vez que se mantenía la temperatura interior a 65°C y la presión de propileno a 0,7 MPa, seguido por la adición de 20 ml de metanol para detener la polimerización. Tras despresurizar, se precipitó el polímero a partir de la disolución de polimerización en 2 l de metanol y se secó a vacío a 130°C durante 12 horas. El polímero resultante tenía un peso de 12,5 g, un contenido en buteno del 2,9% en moles, un punto de fusión de 74,4°C, un MFR (temperatura 230°C, carga 2,16 kg) de 7 g/10 min, una Mw/Mn de 2,10 y un valor de mm del 90%.

25

30 En la presente invención, se granuló un copolímero (B-1) obtenido mediante ampliación a escala del método anterior para su uso. Las propiedades del copolímero de propileno/1-buteno (B-1) (PBR) usado se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

35

[Tabla 1]

Copolímero de propileno/1-buteno (PBR)	(B-1)
MFR (g/10 min) (temperatura 230°C, carga 2,16 kg)	7,0
Punto de fusión (°C)	75
Mw/Mn	2,1
Contenido en 1-buteno (% en moles)	26

(B-2) Copolímero de propileno/etileno/1-buteno (PBER)

40

45 A un dispositivo de polimerización de 2000 ml purgado con nitrógeno meticulosamente, se le añadieron 917 ml de hexano seco, 85 g de 1-buteno y triisobutilaluminio (1,0 mmol) a temperatura ambiente. Tras elevarse la temperatura interior del dispositivo de polimerización hasta 65°C, se alimentó propileno de modo que la presión en el interior del sistema llegó a ser de 0,77 MPa. Posteriormente, se alimentó etileno de modo que la presión en el interior del sistema llegó a ser de 0,78 MPa.

45

50 A continuación, se le añadió al dispositivo de polimerización una disolución en tolueno en la que se pusieron en contacto 0,002 mmol de dicloruro de dimetilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)fluorenil-zirconio con 0,6 mmol en cuanto al aluminio de metilaluminoxano (fabricado por Tosoh Finechem Corporation). Se realizó la polimerización durante 20 minutos a la vez que se mantenía la temperatura interior a 65°C y la presión en el interior del sistema a 0,78 MPa con etileno, seguido por la adición de 20 ml de metanol para detener la polimerización. Tras despresurizar, se precipitó el polímero a partir de la disolución de polimerización en 2 l de metanol y se secó a vacío a 130°C durante 12 horas. El polímero resultante tenía un peso de 60,4 g.

50

55 En la presente invención, se granuló un copolímero (B-2) obtenido mediante ampliación a escala del método anterior para su uso. Las propiedades del copolímero al azar de propileno/etileno/1-buteno (B-2) (PBER) usado se muestran en la tabla 2. El valor de mm era del 92%.

55

[Tabla 2]

60

[Tabla 2]

Copolímero al azar de propileno/etileno/1-buteno (PBER)	(B-2)
MFR (g/10 min) (temperatura 230°C, carga 2,16 kg)	8,5
Punto de fusión (°C)	No observado
Mw/Mn	2,0
Contenido en etileno (% en moles)	13
Contenido en 1-buteno (% en moles)	19

(C) Polímero basado en propileno modificado por injerto

5

(C-X) Copolímero de propileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico (C-1a modificado)

Se usó el copolímero de propileno/1-buteno (B-1) que tiene las propiedades descritas en la tabla 1 como polímero basado en propileno (C-1a) que era un material de partida para su modificación. Se combinaron 6 kg de este copolímero de propileno/1-buteno con una disolución de 30 g de anhídrido maleico y 5,4 g de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-3-hexino en 50 g de acetona.

10

Posteriormente, se introdujo el producto combinado resultante en una extrusora de un solo husillo que tenía un diámetro de husillo de 40 mm y una L/D de 26 a través de una tolva de la extrusora. Se extruyó el producto combinado en una forma de filamento a una temperatura de resina de 250°C y una producción de 6 kg/h. A continuación, se enfrió el producto extruido con agua y se granuló para producir un copolímero de propileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico (C-X). Este (C-X) tenía una Tf tal como se mide mediante DSC de 70°C y un índice de flujo del fundido (temperatura 190°C, carga 2,16 kg) de 15 g/10 min.

15

Se extrajo con acetona el anhídrido maleico sin reaccionar del copolímero de propileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico resultante (C-X), y se midió que la cantidad de injerto del anhídrido maleico en este copolímero era del 0,17% en peso.

20

(C-Y) Copolímero de propileno/etileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico (C-1b modificado)

25

Se usó el copolímero de propileno/etileno/1-buteno (B-2) que tiene las propiedades descritas en la tabla 2 como polímero basado en propileno (C-1b) que era un material de partida para su modificación. Se combinaron 6 kg de este copolímero de propileno/etileno/1-buteno con una disolución de 30 g de anhídrido maleico y 5,4 g de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-3-hexino en 50 g de acetona. Posteriormente, se introdujo el producto combinado resultante en una extrusora de un solo husillo que tenía un diámetro de husillo de 40 mm y una L/D de 26 a través de una tolva de la extrusora. Se extruyó el producto combinado en una forma de filamento a una temperatura de resina de 250°C y una producción de 6 kg/h.

30

A continuación, se enfrió el producto extruido con agua y se granuló para producir un copolímero de propileno/etileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico (C-Y). Este (C-Y) no tenía punto de fusión tal como se mide mediante DSC y un índice de flujo del fundido (temperatura 190°C, carga 2,16 kg) de 23 g/10 min. Se extrajo con acetona el anhídrido maleico sin reaccionar del copolímero de propileno/etileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico resultante (C-Y), y se midió que la cantidad de injerto del anhídrido maleico en este copolímero era del 0,17% en peso.

35

40

(C-Z) Polipropileno modificado

Se usó un PP modificado obtenido mediante la modificación de un homopolipropileno que tiene una Tf de 157°C y una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,4 dl/g con anhídrido maleico. La cantidad de injerto de anhídrido maleico era del 3,0% en peso.

45

(D) Carga inorgánica

Se usó hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂, nombre de producto: KISUMA 5P, producido por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.).

50

(E) Polímero basado en etileno

Se combinó un copolímero de etileno/1-buteno (E-1) que tiene las propiedades descritas en la tabla 3 con una disolución de 50 g de anhídrido maleico y 3 g de peróxido de di-terc-butilo en 50 g de acetona. Posteriormente, se introdujo el producto combinado resultante en una extrusora de un solo husillo que tenía un diámetro de husillo de 40 mm y una L/D de 26 a través de una tolva de la extrusora. Se extruyó el producto combinado en una forma de

55

filamento a una temperatura de resina de 250°C y una producción de 6 kg/h.

A continuación, se enfrió el producto extruido con agua y se granuló para producir un copolímero de etileno/ 1-buteno injertado con anhídrido maleico (E-2).

[Tabla 3]

[Tabla 3]

Copolímero de etileno/1-buteno (EBR)	(E-1)
Densidad (kg/m ³)	870
MFR (g/10 min) (temperatura 230°C, carga 2,16 kg)	1,2
Punto de fusión (°C)	59
Mw/Mn	2,1

Se extrajo con acetona el anhídrido maleico sin reaccionar del copolímero de etileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico resultante (E-2), y se midió que la cantidad de injerto del anhídrido maleico en este copolímero era del 0,43% en peso.

<Métodos para medir propiedades físicas de los componentes>

Se midieron las propiedades físicas de cada componente tal como sigue.

(1) Se determinaron el contenido en comonomero (etileno y 1-buteno) y mmmm (estereorregularidad, isotacticidad de péntada) mediante el análisis de los espectros de ¹³C-RMN.

(2) Índice de flujo del fundido (MFR)

Se midió el MFR a 190°C o 230°C bajo una carga de 2,16 kg, según la norma ASTM D-1238.

(3) Punto de fusión (Tf)

Se obtuvieron curvas exotérmicas y endotérmicas mediante DSC, y se definió la Tf como la temperatura a un pico de fusión máximo en el que ΔH en la elevación de la temperatura era de 1 J/g o mayor. Se registraron las curvas exotérmicas y endotérmicas mediante una serie de etapas en las que se calentó una muestra en una cápsula de aluminio hasta 200°C a una temperatura de elevación de 100°C/min y se mantuvo a 200°C durante 5 minutos, y luego se enfrió la muestra hasta -150°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se calentó de nuevo hasta 200°C a una temperatura de elevación de 10°C/min.

(4) Distribución de peso molecular (Mw/Mn)

Se midió la distribución de peso molecular (Mw/Mn) tal como sigue usando un cromatógrafo de permeación en gel Alliance CPG-2000 System fabricado por Waters Corp. La columna de separación consistía en dos columnas TSK gel GNH6-HT y dos columnas TSK gel GNH6-HTL (cada una de 7,5 mm de diámetro x 300 mm de longitud). La temperatura de columna era de 140°C. La fase móvil consistía en o-diclorobenceno (Wako Pure Chemical Industries Inc.) y el 0,025% en peso de BHT (Takeda Pharmaceutical Co., Ltd.) como antioxidante, y se hizo fluir a una velocidad de 1,0 ml/min. La concentración de muestra era de 15 mg/10 ml, la cantidad de inyección de muestra era de 500 ml y se usó un refractómetro diferencial como detector. Se usaron patrones de poliestireno fabricados por Toso Co., Ltd. para $M_w < 1000$ y $M_w > 4 \times 10^6$, y se usaron los fabricados por Pressure Chemical Co., Ltd. para $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$.

(5) Densidad

Se midió la densidad según un método descrito en la norma ASTM D1505.

(6) Grado de cristalinidad

Usando el instrumento RINT2500 (fabricado por Rigaku Corp.) como dispositivo de medición, se determinó el grado de cristalinidad mediante el análisis de un perfil de rayos X de ángulo amplio usando una $K\alpha$ de Cu como fuente de rayos X.

(7) Dureza Shore A

Se midió la dureza Shore A en las siguientes condiciones según la norma JIS K6301. Se preparó una lámina con una máquina de moldeo a presión. Se sometió a ensayo la lámina en un medidor de dureza de tipo A, y se tomó una

ES 2 402 374 T3

lectura inmediatamente después de que una aguja de presión entrara en contacto con la lámina.

(8) Viscosidad intrínseca $[\eta]$

- 5 Se disolvió una muestra de polímero en decalina, y se midió la disolución para determinar la viscosidad a 135°C con un viscosímetro de tipo Ubbelohde. Se determinó la viscosidad intrínseca a partir del valor de medición.

<Elementos de evaluación de los ejemplos 1 y 2, ejemplo de referencia 1 y ejemplos comparativos 1 y 2>

10 (1) Resistencia a la rotura por tracción (TS) y alargamiento a la rotura (EL)

Se midieron la resistencia a la rotura por tracción (TS) y el alargamiento a la rotura (EL) para una probeta preparada con una máquina de moldeo por inyección según la norma JIS K7113-2.

15 (2) Temperatura de fragilización (Btp)

Se midió la temperatura de fragilización para una lámina de 3 mm de grosor preparada con una máquina de moldeo por inyección según la norma ASTM D746.

20 (3) Dureza D (HD-D)

Se sometió a ensayo una lámina preparada con una máquina de moldeo por inyección usando un medidor de dureza de tipo D según la norma ASTM D2240, y se tomó una lectura inmediatamente después de que una aguja de presión entrara en contacto con la lámina.

25

(4) Resistencia al rayado

Se usó un medidor de la abrasión por raspado (fabricado por Yasuda Seiki Seisakusho Ltd.). Se conectó un indentador de abrasión SUS que pesaba 700 g en la punta del medidor. Se sometió a abrasión una probeta con un grosor de 3 mm con una cuerda de piano fijada a la punta del indentador de abrasión a temperatura ambiente mediante un movimiento de vaivén del indentador 1000 veces a una velocidad de vaivén de 60 cpm con una carrera de 10 mm. Se pesó la muestra de ensayo antes y después de la abrasión, y se determinó la pérdida de peso por abrasión. Cuanto menor es el valor, más excelente es la resistencia al rayado.

35 [Ejemplos 1 a 5]

Se combinaron en seco los componentes materiales en las cantidades descritas en la tabla 4 usando una mezcladora Henschel, y se amasó en estado fundido el producto combinado con una extrusora de doble husillo que tiene un diámetro de 30 mm a 210°C para producir una composición. Se formaron los gránulos obtenidos en una probeta usando una máquina de moldeo por inyección. Se sometieron a ensayo las propiedades de tracción, la temperatura de fragilización, la abrasión por raspado y la dureza D. Se muestran los resultados en la tabla 4.

40

[Ejemplo 6]

- 45 Se amasaron juntos el copolímero de propileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico (C-X) como polímero basado en propileno modificado por injerto (C) y el copolímero de etileno/1-buteno (E-1) como polímero basado en etileno (E) a 190°C usando un instrumento Labo Plastomill (fabricado por Toyo Seiki Co., Ltd.). Como resultado, se produjo una composición polimérica basada en propileno (G) mostrada a continuación.

50 (G) Composición polimérica basada en propileno

Copolímero de propileno/1-buteno injertado con anhídrido maleico (C-X)/ copolímero de etileno/1-buteno (E-1) = 80/20 (% en peso)

- 55 Se preparó una composición y se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambiaron los componentes y las cantidades de los mismos tal como se describe en la tabla 4. Se muestran los resultados en la tabla 4.

[Tabla 4]

60

[Tabla 4]

	Unidad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
(A) r-PP	% en peso	30	30	30	45	40	30
(B-1) PBR	% en peso					5	

(C-X) PBR modificado	% en peso	16		20	5	5	
(C-Y) PBER modificado	% en peso		16				
(C-Z) PP modificado	% en peso						
(E-1) EBR	% en peso	4	4				
(G) Composición polimérica basada en propileno	% en peso						20
(D) Mg(OH) ₂	% en peso	50	50	50	50	50	50
Resistencia a la rotura por tracción	MPa	32,0	18,0	35	26	25	34
Alargamiento a la rotura	%	491	470	500	270	390	510
Temperatura de fragilización	°C	-40	-35	-21	-16	-17	-40
Dureza D	-	54	50	57	61	59	54
Pérdida de peso por abrasión	mg	0,2	1,1	0,1	0,1	0,1	0,2

[Ejemplos comparativos 1 a 4]

5 Se prepararon composiciones y se evaluaron de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambiaron los componentes y las cantidades de los mismos tal como se describe en la tabla 5. Se muestran los resultados en la tabla 5.

[Tabla 5]

10

[Tabla 5]

	Unidad	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
(A) r-PP	% en peso	30	29	30	30
(B-1) PBR	% en peso		16	16	16
(C-X) PBR modificado	% en peso				
(C-Y) PBER modificado	% en peso				
(C-Z) PP modificado	% en peso		1		
(E-1) EBR	% en peso		4	4	
(E-2) EBR modificado	% en peso	20			4
(D) Mg(OH) ₂	% en peso	50	50	50	50
Resistencia a la rotura por tracción	MPa	16,0	23,1	20,6	23
Alargamiento a la rotura	%	280	440	500	440
Temperatura de fragilización	°C	-74	-32	-43	-42
Dureza D	-	43	54	51	52
Pérdida de peso por abrasión	mg	2,8	1,6	1,9	0,8

15 Las composiciones de resina basadas en propileno según la presente invención demostraron tener excelente resistencia a la rotura por tracción, alargamiento a la rotura y resistencia al rayado cuando contenían la carga inorgánica (por ejemplo, hidróxido de magnesio), en comparación con las composiciones de resina basadas en etileno de los ejemplos comparativos.

Aplicabilidad industrial

20 Las composiciones poliméricas termoplásticas de la presente invención contienen la carga inorgánica en una razón alta y tienen buena flexibilidad así como excelente resistencia mecánica, alargamiento a la rotura y resistencia al rayado. Además, debido a que las composiciones poliméricas termoplásticas de la presente invención contienen la carga inorgánica en una razón alta, las composiciones pueden usarse ampliamente para la producción de artículos conformados ignífugos, por ejemplo cables eléctricos y materiales de construcción.

25

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica termoplástica que comprende:
- 5 (A) el 5-64,9% en peso de un polímero basado en propileno (A) que tiene un punto de fusión, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de 120-170°C;
- (B) el 0-59,9% en peso de un polímero basado en propileno (B) que tiene un punto de fusión, medido mediante DSC, inferior a 120°C o que no tiene punto de fusión observado;
- 10 (C) el 0,1-30% en peso de un polímero basado en propileno modificado por injerto (C) obtenido mediante modificación por injerto de un polímero basado en propileno (C-1) que tiene un punto de fusión, medido mediante DSC, inferior a 120°C o que no tiene punto de fusión observado, con al menos uno de un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano; y
- 15 (D) el 35-75% en peso de una carga inorgánica (D), siendo el total de (A)+(B)+(C)+(D) del 100% en peso.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el polímero (C-1) es un copolímero (C-1a) de propileno con una α -olefina C₄₋₂₀, en la que
- 20 (i) la distribución de peso molecular (Mw/Mn), medida mediante cromatografía de permeación en gel (CPG), es de 1-3;
- (ii) el punto de fusión (Tf)(°C) es inferior a 120°C; y
- 25 (iii) Tf(°C) y el contenido M (% en moles) de unidades derivadas del comonómero tal como se determina mediante espectroscopía de ¹³C-RMN, satisfacen la relación
- $$30 \quad 146\exp(-0,022M) \geq Tf \geq 125\exp(-0,032M) \quad (1)$$
3. Composición según la reivindicación 1, en la que el polímero (C-1) es un copolímero al azar (C-1b) de propileno, etileno y una α -olefina C₄₋₂₀, copolímero que
- 35 (m) tiene una Mw/Mn, medida mediante CPG, de 1-3; y
- (n) contiene
- el 40-85% en moles de unidades derivadas de propileno,
- 40 - el 5-30% en moles de unidades derivadas de etileno y
- el 5-30% en moles de unidades derivadas de la α -olefina C₄₋₂₀;
- en la que el total de unidades derivadas de propileno, etileno y la α -olefina C₄₋₂₀ es del 100% en moles.
- 45 4. Composición polimérica termoplástica que comprende:
- (A) el 5-64,9% en peso de un polímero basado en propileno (A) que tiene un punto de fusión, medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de 120-170°C;
- 50 (BB) 0,1-60,0% en peso de un polímero basado en propileno modificado por injerto (BB) que está modificado por injerto parcial o totalmente con al menos uno de un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar y un compuesto de silano, y que tiene un punto de fusión, medido mediante DSC, inferior a 120°C o que no tiene punto de fusión observado; y
- 55 (D) el 35-75% en peso de una carga inorgánica (D),
- siendo el total de (A)+(BB)+(D) del 100% en peso.
- 60 5. Composición según la reivindicación 4, en la que el polímero (BB) tiene un índice de flujo del fundido, medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, de 0,01-100 g/10 min.
6. Composición según la reivindicación 4 ó 5, en la que el polímero (BB) es un producto modificado por injerto (BB-1a) de un copolímero al azar de propileno/ α -olefina C₄₋₂₀ que contiene el 5-50% en moles de unidades derivadas de la α -olefina C₄₋₂₀ con relación al 100% en moles del total de unidades derivadas de propileno y
- 65

unidades derivadas de la α -olefina C₄₋₂₀.

- 5 7. Composición según la reivindicación 4 ó 5, en la que el polímero (BB) es un producto modificado por injerto (BB-1b) de un copolímero al azar de propileno, etileno y una α -olefina C₄₋₂₀, copolímero que contiene
- el 40-85% en moles de unidades derivadas de propileno,
 - el 5-30% en moles de unidades derivadas de etileno y
- 10 - el 5-30% en moles de unidades derivadas de la α -olefina C₄₋₂₀; siendo el total de unidades derivadas de propileno, etileno y la α -olefina C₄₋₂₀ del 100% en moles.
- 15 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la carga inorgánica (D) es una o más seleccionada de talco, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos y óxidos metálicos.
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que incluye además 0,1-20 partes en peso (pbw) de un polímero basado en etileno (E) por 100 pbw del total de (A)+(B)+(C)+(D) o (A)+(BB)+(D), respectivamente.
- 20 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que incluye además 0,1-20 pbw de aceite (F) por 100 pbw del total de (A)+ (B)+(C)+(D) o (A)+(BB)+(D), respectivamente.
- 25 11. Método de producción de la composición polimérica termoplástica según la reivindicación 9, que comprende
- (i) amasar en estado fundido el polímero (C) con el polímero (E) para producir una composición polimérica basada en propileno (G), y amasar en estado fundido (G) con componentes incluyendo la carga (D), el polímero (A) y opcionalmente el polímero (B); o
 - (ii) amasar en estado fundido el polímero (BB) con el polímero (E) para producir una composición polimérica basada en propileno (GG), y amasar en estado fundido (GG) con componentes incluyendo la carga (D) y el polímero (A).
- 30
- 35 12. Artículo conformado que comprende la composición polimérica termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
13. Artículo conformado según la reivindicación 12, que es un aislante de un cable eléctrico o una cubierta de cable eléctrico.
- 40 14. Cable eléctrico que tiene un material aislante y/o una cubierta, cada que comprende la composición polimérica termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
15. Cable eléctrico según la reivindicación 14, que es un cable eléctrico para un vehículo, un automóvil o un instrumento.