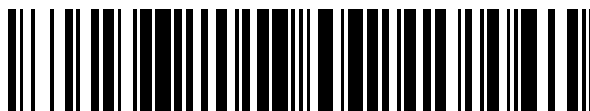


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 803**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

H01B 3/00 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09793522 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2370515**

54 Título: **Cable de polipropileno blando modificado con resistencia al blanqueamiento por tensión mejorada**

30 Prioridad:

29.12.2008 EP 08173001

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

22.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PHAM, TUNG;
MACHL, DORIS;
SIMON, SYBILLE;
KLIMKE, KATJA;
SVANBERG, CHRISTER;
STEFFL, THOMAS y
FRIEL, DAVID**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 560 803 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cable de polipropileno blando modificado con resistencia al blanqueamiento por tensión mejorada

- 5 La presente invención se refiere a una nueva capa de cable de polipropileno, así como a su uso y a los cables que comprenden dicha nueva capa de cable.

Hoy en día, el polietileno se usa como el material de elección para las capas aislantes y semiconductoras en cables de alimentación debido a la facilidad de procesamiento y las propiedades eléctricas beneficiosas. Para asegurar
10 buenas propiedades de funcionamiento a la temperatura de funcionamiento requerida (90 °C) los polímeros están reticulados. Un inconveniente de este tipo de materiales de polietileno reticulados es la fracción cristalina restante del polietileno que funde a aproximadamente 110 °C. Esto significa que a la temperatura de emergencia (~ 135 °C) el material podría crear algunos problemas. Otro inconveniente es la falta de capacidad de reciclaje de tales materiales de aislamiento reticulados.

15 Hoy en día se llevan a cabo intentos para reemplazar las capas de cable conocidas a base de polietileno mediante capas de cable a base de polipropileno. Se han sugerido varios tipos de polipropileno adaptados para los propósitos individuales.

20 Por ejemplo EP 1 619 217 A1 proporciona una capa de cable de un polímero de propileno heterofásico con buenos resultados con respecto a la suavidad y dureza, a pesar de que la tenacidad a bajas temperaturas se puede todavía mejorar. Sin embargo, el polímero no se puede extrudir a altas velocidades de línea. Altas velocidades de línea, sin embargo, son muy apreciadas desde un punto de vista comercial.

25 El documento EP 0 893 801 A1 divulga componentes de polímero de propileno adecuados como material de lámina de aislamiento. En particular, describe una composición de un homopolímero de propileno cristalino o un copolímero mezclado con un copolímero de etileno con una α -olefina que tiene una baja densidad y una alta uniformidad estructural, en particular que tiene una distribución muy homogénea de la α -olefina entre las moléculas de polímero. Sin embargo, el documento EP 0 893 801 A1 no describe una posibilidad de tener una capa de aislamiento
30 adecuada para las condiciones de operación de alta temperatura, mientras que al mismo tiempo tiene muy buenas propiedades mecánicas y de proceso.

Los documentos EP 1 544 245 A1 y EP 0 603 906 A1 divulgan composiciones de polímeros para capas de cables y recubrimientos de artículos de metal, comprendiendo respectivamente dichas composiciones poliméricas un
35 polímero de propileno, un copolímero de propileno elastómero y un polímero de etileno polar. EP 1 903 579 A1 describe un cable que comprende un conductor y una capa de cable, en el que la capa de cable, comprende un polipropileno multi-ramificado. El documento EP 2 048 185 A1 (publicada posteriormente) describe composiciones de polímero que comprenden un polímero de propileno, un copolímero de propileno elastomérico y un polímero de etileno polar y que tiene un endurecimiento por deformación en frío $SH_{3,0/2,5}$ (a una velocidad de deformación de
40 Hencky de 3 s^{-1}) de al menos 0,5.

Además, hay capas de aislamiento ecológicas conocidas que permiten una temperatura de operación de al menos 90 °C y que tienen propiedades mecánicas mejoradas, como alta resistencia al impacto. Sin embargo, este tipo de polipropileno exhibe una propiedad conocida como blanqueamiento por tensión. Por lo tanto, cuando tales polímeros
45 son doblados o impactados, la zona de flexión o impacto se convierte en un color lechoso opaco, incluso si el polímero es coloreado. Por lo tanto, en su mayoría, se añade polietileno a la composición con el fin de mejorar la resistencia al blanqueamiento por tensión. La resistencia al blanqueamiento por tensión incluso se produce también en composiciones de polipropileno pigmentadas. Obviamente, el blanqueamiento por tensión es un efecto no deseado y se produce en una aplicación de cable, por ejemplo, durante el enrollamiento en la instalación. Cuanto
50 menor sea la temperatura, más pronunciado se vuelve el efecto de blanqueamiento por tensión. El efecto se ve como una variable letal potencial a cualquier intento de introducir un concepto de polipropileno para cables de alimentación.

El documento EP 1 847 565 A1 divulga composiciones de capa de cable que tienen mejor resistencia al
55 blanqueamiento y que comprenden un polímero de propileno, un copolímero de propileno elastómero y un polímero de etileno polar.

Por lo tanto, todavía existe la necesidad de nuevas capas de cable a base de polipropileno. Hay en particular la necesidad de capas de cable con muy buena resistencia al blanqueamiento por tensión a bajas temperaturas, es
60 decir, a -20 °C, combinada con una muy alta resistencia a bajas temperaturas y, opcionalmente, un rendimiento de alta temperatura, en términos de resistencia a la deformación térmica.

Así, el objeto de la presente invención es proporcionar un cable que comprende una capa de cable con buena resistencia al blanqueamiento por tensión a bajas temperaturas, es decir, a -20 °C, manteniendo las propiedades
65 mecánicas a un nivel excepcional. Por consiguiente, se buscó una capa de cable que tenga una resistencia al

blanqueamiento por tensión bueno a bajas temperaturas y una elevada tenacidad en particular a bajas temperaturas. Además, se aprecia que la capa de cable ofrece una alta flexibilidad en términos de módulo de tracción. Por otra parte, se aprecia que la capa de cable muestra un rendimiento excelente de la temperatura, es decir, una alta resistencia a la deformación térmica. Además, las nuevas capas de cable se obtendrán mediante altas tasas de salida, es decir, la velocidad de extrusión termoplástica para evaluar la aplicación del cable debe ser satisfactoriamente alta. Además, el material de polímero debe resistir preferentemente altas temperaturas de funcionamiento del cable.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar un cable que comprende una capa de cable que comprende un copolímero de propileno heterofásico y un polímero de etileno polar en que al menos el copolímero de propileno heterofásico se ha modificado químicamente mediante al menos compuestos insaturados bifuncionalmente.

Así, la presente invención proporciona un cable de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, el uso de una composición de polímero de propileno, según las reivindicaciones 12 y 13, el uso de una capa de cable según la reivindicación 14 y un procedimiento según las reivindicaciones 15 y 16.

Es obvio a partir de la descripción de esta invención que el polipropileno (A) y el copolímero elastomérico (E) son químicos. Así, en una realización preferida, como se describe en más detalle a continuación, el polipropileno (A) es la matriz en la que se dispersa al menos el copolímero elastomérico. Por lo tanto, la composición de polímero de propileno de acuerdo con esta invención es preferentemente un sistema heterofásico.

Preferentemente, el contenido de gel y/o el endurecimiento por deformación y/o el índice de ramificación g' se (son) consigue mediante una modificación química de la composición de polímero de propileno. La composición de polímero de propileno comprende, además de los componentes (A), (E) y (C), las unidades (D) derivadas de (al menos) un monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o (al menos) un polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D"). Dichas unidades (D) se encuentran preferentemente por unidades de ramificación y/o unidades de puente enlazadas químicamente, es decir las unidades, enlazadas a al menos uno de los polímeros (A) y/o (E). Aún más preferentemente (al menos) el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o (al menos) el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D") está enlazado a los polímeros (A), (E) y (C). Es especialmente apreciado que la modificación química se lleve a cabo mediante el uso de la descomposición térmica de los agentes formadores de radicales libres.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un cable de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno de la capa de cable como se define anteriormente tiene/tienen propiedades superiores en comparación con productos conocidos en la técnica (véase la tabla 1 a 4). Por ejemplo, la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene (tienen) un módulo de tracción muy bajo. Por otro lado, la resistencia al impacto se mejora significativamente en comparación con un polipropileno heterofásico no modificado. De forma muy importante, la resistencia al blanqueamiento por tensión se mejora significativamente en comparación con los sistemas heterofásicos de polipropileno conocidos. También el rendimiento de resistencia a la fusión de la composición de polímero de propileno de la invención es excelente. Los efectos positivos, en particular, el muy bajo módulo de tracción, la alta resistencia al impacto (en particular a bajas temperaturas) y la resistencia al blanqueamiento por tensión sólo pueden llevarse a cabo en el caso en que la composición de polímero de propileno (a base de polipropileno (A) y el copolímero elastomérico (E)) se modifique mediante la adición del polímero de etileno polar (C) y modificando químicamente dicha composición mediante al menos compuestos insaturados bifuncionalmente.

El contenido de gel y/o el endurecimiento por deformación y/o el índice de ramificación g' se (son) consigue mediante una modificación química de la composición de polímero de propileno. Más preferentemente, la composición de polímero de propileno comprende, además de los componentes (A), (E) y (C), las unidades (D) derivadas de (al menos) monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o (al menos) un polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D"). Dichas unidades (D) son preferentemente unidades de ramificación y/o unidades de puente enlazadas químicamente, es decir unidades enlazadas a al menos uno de los polímeros (A) y/o (E). Aún más preferido (al menos) el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o (al menos) el polímero(s) insaturado multifuncionalmente de bajo peso molecular (D") están enlazados a los polímeros (A), (E) y (C). Es especialmente apreciado que la modificación química se lleva a cabo mediante el uso de la descomposición térmica de los agentes formadores de radicales libres. Además, la α -nucleación se realiza preferentemente mediante el uso de agentes α -nucleantes. Por lo tanto, se aprecia que la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno comprende adicionalmente agentes α -nucleantes.

Los cables de acuerdo con la invención se mejoran adicionalmente en vista de altas temperaturas de funcionamiento del cable debido a la significativamente incrementada cristalización y las temperaturas de fusión (véase la tabla 5). Además, el alargamiento a la rotura se mejora sin pérdida impacto.

La invención como se define anteriormente se describe ahora con más detalle.

El término capa de cable según la presente invención se entiende como cualquier capa adecuada en cables, como los cables de alimentación. Preferentemente, sin embargo, la capa de cable de acuerdo con esta invención es una capa de aislamiento del cable.

5 Preferentemente, la composición de polímero de propileno de la capa de cable y/o la capa de cable no comprende otros polímeros, es decir, el polímero de propileno (A), el copolímero elastomérico (E), el polímero de etileno polar (C) y/o opcionalmente los polímeros de bajo peso molecular insaturados multifuncionalmente (D'') y bajas cantidades de polietileno cristalino, es decir, no más de 5% en peso, son los únicos polímeros dentro de la composición de polímero de propileno y/o la capa de cable.

10 Para obtener resultados especialmente buenos, los componentes poliméricos pueden estar presentes en cantidades específicas. Así, se prefiere que la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno de acuerdo con la invención instantánea comprenda

15 (a) al menos 36,0% en peso, es decir de 36,0 a 70,0% en peso, preferentemente de 36,0 a 65,0% en peso, más preferentemente de 40,0 a 60,0% en peso y sin embargo más preferentemente de aproximadamente 50,0% en peso, es decir, de 45,0 a 52,0% en peso, de polipropileno (A),

20 (b) no más de 50,0% en peso, es decir, de 10,0 a 50,0% en peso, preferentemente de 15,0 a 45,0% en peso, aún más preferentemente de 15,0 a 40,0% en peso, aún más preferentemente de 20,0 a 35,0% en peso, del copolímero elastomérico (E), y

(c) al menos 10,0% en peso, es decir de 10,0 a 35,0% en peso, preferentemente de 12,0 a 33,0% en peso, más preferentemente de 15,0 a 31,0% en peso, aún más preferentemente de 18,0 a 31,0% en peso, del polímero de etileno polar (C),

25 donde los porcentajes se basan en la cantidad total de la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno, preferentemente basado en la suma del polipropileno (A), el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C).

30 En el caso en que se modifique la composición de polímero de propileno, la modificación se realiza preferentemente mediante (al menos) monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o (al menos) polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''). Es aún más preferible que dicho monómero(s) (D') y/o polímero(s) (D'') reaccionen a la(s) unidad(es) de ramificación y/o unidad(es) de puente (D) enlazadas químicamente, es decir, a las unidades enlazadas a al menos uno de los componentes (A) y/o (E) o incluso más preferentemente a las unidades enlazadas a los componentes (A), (E) y (C).

35 Una cantidad preferida de monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado bifuncionalmente (D'') presente en la composición de polímero de propileno está en el rango de 0,03 a 10,0% en peso, preferentemente en el intervalo de 0,03 a 5,0% en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,03 a 3,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 0,03 a 1,5% en peso basado en la cantidad total de dicha capa de cable y/o dicha composición de polímero de propileno, preferentemente basado en la suma del polipropileno (A), copolímero elastomérico (E), polímero de etileno polar (C) y el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado bifuncionalmente (D'').

45 El agente formador de radicales libres de descomposición térmica, si se utiliza, está preferentemente en el intervalo de 0,05 a 3,00% en peso basado en la composición de la capa de cable y/o de polímero de propileno.

50 Así, el polímero de propileno (A), el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C) juntos constituyen preferentemente al menos 85% en peso, es decir, preferentemente 85 a 99,9% en peso, más preferentemente al menos 90% en peso, es decir, 90,0 a 99,9% en peso, más preferentemente 95,0 a 99,9% en peso, aún más preferentemente 97,0 a 99,9% en peso de la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno, más preferentemente se basa en la suma del polímero de propileno (A), el copolímero elastomérico (E), el polímero de etileno polar (C) y el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'') juntos.

55 En una realización preferida, al menos, el polipropileno (A) y el copolímero elastomérico (E) son una mezcla íntima. Así, la capa de cable instantánea comprende una composición de polímero de propileno, dicha composición de polímero de propileno comprende:

60 (a) un copolímero de propileno heterofásico (H) que comprende

- (i) el polipropileno (A) como una matriz,
- (ii) el copolímero elastomérico (E) como una parte amorfa dispersa en dicha matriz,
- (iii) opcionalmente un polietileno cristalino,

y
65 (b) polímero de etileno polar (C),

en el que la composición de polímero de propileno tiene

- (i) un contenido de gel igual o mayor de 0,20% en peso y/o
- (ii) un endurecimiento por deformación en frío $SH_{3,0/2,5}$ (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) de al menos 0,5, y/o
- (iii) un índice de ramificación g' por debajo de 1,0 y

opcionalmente, la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno del párrafo anterior es (son) α -nucleado, más preferentemente la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno del párrafo anterior comprende(n) adicionalmente al menos un, preferentemente un, agente de α -nucleación.

Aún más preferida, dicha composición que comprende el copolímero de propileno heterofásico (H) y el polímero de etileno polar (C) se modifica debido a la unidad(es) (D) derivada de (al menos) monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o (por lo menos) de polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''). En particular, dicha composición se modifica debido a unidades ramificadas y/o la unidad(es) de puente enlazadas químicamente derivadas de (al menos) monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o (al menos) de polímero(s) de bajo peso molecular insaturado bifuncionalmente (D'') en el que dichas unidades (D) están preferentemente enlazadas a los compuestos (A) y/o (E), incluso más preferentemente enlazadas a los compuestos (A), (E) y (C). Como se indicó anteriormente la modificación puede ser soportada por un agente formador de radicales libres de descomposición térmica, preferentemente en la cantidad como se indica anteriormente.

En consecuencia, dos diferentes realizaciones son especialmente apreciadas:

Primera realización:

Una capa de cable que comprende una composición de polímero de propileno que comprende

(a) un copolímero de propileno heterofásico (H) que comprende

- (i) el polipropileno (A) como una matriz
- (ii) el copolímero elastomérico (E) como una parte amorfa dispersa en dicha matriz,
- (iii) opcionalmente un polietileno cristalino,

y

(b) un polímero de etileno polar (C),

donde

- (i) el copolímero de propileno heterofásico (H) pero no el polímero de etileno polar (C) está químicamente modificado debido al monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''), y
- (ii) la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene

- (α) un contenido de gel de igual o mayor que 0,20% en peso y/o
- (β) un $SH_{3,0/2,5}$ de endurecimiento por deformación (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) de al menos 0,5, y/o
- (γ) un índice de ramificación g' por debajo de 1,0 y

en el que además la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno es(son) opcionalmente α -nucleado.

Segunda realización:

Una capa de cable que comprende una composición de polímero de propileno que comprende

(a) un copolímero de propileno heterofásico (H) que comprende

- (i) el polipropileno (A) como una matriz,
- (ii) el copolímero elastomérico (E) como una parte amorfa dispersa en dicha matriz,
- (iii) opcionalmente un polietileno cristalino,

y

(b) un polímero de etileno polar (C),

donde

- (i) el copolímero de propileno heterofásico (H) y el polímero de etileno polar (C) se modifican químicamente debido al monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''), y

(ii) la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene

(α) un contenido de gel de igual o mayor que 0,20% en peso y/o

(β) un $SH_{3,0/2,5}$ de endurecimiento por deformación en frío (a una velocidad de deformación de Hencky de $3 s^{-1}$) de al menos 0,5, y/o

(γ) un índice de ramificación g' por debajo de 1,0 y

en el que además la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno es (son) opcionalmente α-nucleada.

10 El copolímero de propileno heterofásico (H) se obtiene preferentemente mediante la realización de un proceso de al menos dos etapas que resulta en una estructura multifásica con una matriz de polipropileno (A) e inclusiones en la misma que comprenden el copolímero elastomérico (E) como una parte de la fase amorfa. El método exacto para producir dicho copolímero de propileno heterofásico (H) se define en detalle a continuación.

15 En el caso de la composición de polímero de propileno comprende dicho copolímero de propileno heterofásico (H) de la capa de cable y/o la composición de polipropileno comprende preferentemente

(a) al menos 60,0% en peso, preferentemente 60,0 a 90,0% en peso, más preferentemente 65,0 a 88,0% en peso, aún más preferentemente 67,0 a 85,0% en peso de un copolímero de propileno heterofásico (H) sobre la base de la cantidad total de composición de polímero de propileno, preferentemente en la suma del copolímero de propileno heterofásico (H) y el polímero de etileno polar (C), que comprende

(i) al menos 40,0% en peso, preferentemente 50,0 a 80,0% en peso, más preferentemente 65 a 75,0% en peso, aún más preferentemente 58,0 a 73,0% en peso de polipropileno (A) basado en la cantidad total del copolímero de propileno heterofásico (H)

(ii) no más de 60,0% en peso, preferentemente 20,0 a 50,0% en peso, más preferentemente 25,0 a 45,0% en peso, aún más preferentemente 27,0 a 42,0% en peso del copolímero elastomérico (E) sobre la base de la cantidad total del copolímero de propileno heterofásico (H), basado más preferentemente en el polipropileno (A) y el copolímero elastomérico (E),

(b) al menos 10,0% en peso, preferentemente 10,0 a 35,0% en peso, más preferentemente 12,0 a 33,0% en peso, aún más preferentemente 15,0 a 31,0% en peso del polímero de etileno polar (C), basado en la cantidad total de la capa de cable y/o la cantidad total de la composición de polímero de propileno, preferentemente basado en la suma del copolímero de propileno heterofásico (H) y el polímero de etileno polar (C), aún más preferentemente basado en la suma del polipropileno (A), el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C),

(c) opcionalmente de 0,03 a 10,0% en peso, preferentemente 0,03 a 5,0% en peso, más preferentemente 0,03 a 3,0% en peso, todavía más preferentemente 0,03 a 1,5% en peso de monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'') preferentemente como unidades de ramificación y/o unidad(es) de puente (D) enlazadas químicamente basado en la cantidad total de la capa de cable y/o la composición del polímero de propileno, preferentemente basado en la suma de polipropileno (A), copolímero elastomérico (E), polímero de etileno polar (C) y el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'').

Preferentemente, en dicha capa de cable y/o en dicha composición de polímero de propileno como se define en el párrafo anterior la cantidad del copolímero elastomérico (E) es al menos 15,0% en peso, como al menos 18,0% en peso, basado en la cantidad total de la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno, basado preferentemente en la suma de polipropileno (A), copolímero elastomérico (E), polímero de etileno polar (C) y el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'').

Pero no sólo el copolímero elastomérico (E) se puede dispersar en el polipropileno (A), que constituye la matriz del copolímero de propileno heterofásico (H), sino también el polímero de etileno polar (C), cuando se mezcla con el copolímero de propileno heterofásico (H).

En cualquier caso, si las unidades (D), es decir el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''), están presentes en la composición de propileno la cantidad de compuestos (A), (E) y (C) junta está preferentemente en el rango de 90,0 a 99,9% en peso, más preferentemente en el rango de 95,0 a 99,1% en peso, aún más preferentemente en el intervalo de 97,0 a 99,1% en peso basado en la cantidad total de la composición de polímero de propileno, preferentemente basado en la suma del polipropileno (A), el copolímero elastomérico (E), el polímero de etileno polar (C) y el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'').

El agente formador de radicales libres por descomposición térmica, si se utiliza, está preferentemente en el intervalo

de 0,05 a 3,00% en peso basado en la composición de polímero de propileno, preferentemente basado en la suma del agente formador de radicales libres por descomposición térmica, el polímero de propileno (A), el copolímero elastomérico (E), el polímero de etileno polar (C) y el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D").

5 A continuación, los componentes individuales de la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno se definen con más detalle.

10 Uno de los requisitos obligatorios de la presente invención es la presencia de polímero de propileno (A) en la composición de polímero de propileno de la capa de cable. El polímero de propileno (A) puede ser un homopolímero de propileno (A') o un copolímero de propileno (A").

Sin embargo, se prefiere que el polímero de propileno (A) sea un copolímero de propileno (A").

15 La expresión homopolímero de propileno utilizada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, de al menos 97% en peso, preferentemente de al menos 98% en peso, más preferentemente de al menos 99% en peso, aún más preferentemente de al menos 99,8 % en peso de unidades de propileno. En una realización preferida sólo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno. El contenido de comonómero se puede determinar con espectroscopia infrarroja FT, tal como se describe a
20 continuación en los ejemplos.

25 Cuando el polímero de propileno (A) es un copolímero de propileno (A"), que es en particular preferido, el copolímero de propileno (A") comprende al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en etileno y C4 a C20 α -olefina, preferentemente al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en etileno y C4 a C10 α -olefina, por ejemplo, 1-buteno o 1-hexeno. Más preferentemente, el copolímero de propileno (A") es un copolímero de etileno propileno. El contenido de comonómero, como contenido de etileno, en el copolímero de propileno (A") es en tal caso preferentemente relativamente bajo, es decir, hasta 6,0% en peso, más preferentemente de 0,5 a 6,0% en peso, aún más preferentemente de 1,0 a 5,5% en peso, aún más preferentemente de 2,0 a 5,0% en peso. En particular, el etileno es el único comonómero en el copolímero de propileno (A").

30 El polímero de propileno (A) puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal en vista de la distribución del peso molecular y/o la distribución de contenidos de comonómero.

35 La expresión "multimodal" o "bimodal" se utiliza aquí se refiere a la modalidad del polímero, es decir,

- la forma de su curva de distribución de peso molecular, que es la gráfica de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular,

o más preferentemente

- 40 ▪ la forma de su curva de distribución de contenido de comonómero, que es la gráfica del contenido de comonómero como una función del peso molecular de las fracciones poliméricas.

45 Como se explicará más adelante, los componentes de polímero del polímero de propileno (A) se pueden producir en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y/operando en distintas condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenidos de comonómero.

50 Cuando las curvas de distribución (de peso molecular o de contenido de comonómero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de peso molecular o la curva de distribución de contenidos de comonómero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o al menos ser claramente ampliadas en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Tal polímero, producido en dos o más etapas en serie, se llama bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

55 Por consiguiente, el homopolímero de propileno (A') puede ser multimodal o bimodal en vista del peso molecular. A su vez el copolímero de propileno (A") puede ser multimodal, tal como bimodal, en vista del contenido de comonómero y/o peso molecular. En particular, se apreciará que el copolímero de propileno (A") es multimodal, tal como bimodal, en vista del contenido de comonómero.

60 Además, en caso de que el polímero propileno (A) es de carácter multimodal, tal como bimodal, en particular, multimodal, tal como bimodal, en vista del contenido de comonómero, se aprecia que las fracciones individuales están presentes en cantidades que influyen en las propiedades del material. Por consiguiente, se apreciará que cada una de estas fracciones está al menos presente en la cantidad de 10% en peso basado en el polímero de propileno (A). Por consiguiente, en caso de un sistema bimodal, en particular en vista del contenido de comonómero, la
65 división de las dos fracciones es de aproximadamente 50:50. Así, en una realización preferida, el polímero de

propileno (A) comprende dos fracciones que difieren en su contenido de comonomero, como contenido de etileno, en el que la primera fracción está presente desde 40 a 60% en peso, y la segunda fracción de 60 a 40% en peso.

La diferencia del contenido de comonomero entre las dos fracciones se define en una forma de una realización preferida en el párrafo siguiente.

Por lo tanto, se prefiere que el polímero de propileno (A) sea un copolímero de propileno (A'') con al menos dos fracciones que tienen diferentes contenidos de comonomero. Aún más preferido el copolímero de propileno (A'') comprende al menos dos fracciones, mas preferentemente se compone de dos fracciones, que tienen un contenido de comonomero, como contenido de etileno, que difieren de al menos 0,8% en peso, difieren más preferentemente de al menos un 1,2% en peso. Por otra parte, la diferencia en el contenido de comonomero en las dos fracciones no debe ser demasiado alta, es decir, no mayor que un 6,0% en peso, preferentemente no superior a 5,0% en peso, para evitar cualquier tendencia de separación. Por lo tanto, se aprecia que el copolímero de propileno (A'') comprende al menos dos fracciones, más preferentemente consiste de dos fracciones, que tienen contenidos de comonomero que difieren del 2,0 al 6,0% en peso, más preferentemente de 2,5 a 5,0% en peso. Por consiguiente, en una realización, el copolímero de propileno (A'') consiste en una primera fracción que es un homopolímero de propileno y una segunda fracción que es un copolímero de propileno que tiene un contenido de comonomero, preferentemente contenido de etileno, de al menos un 0,5% en peso, más preferentemente de al menos 1,5% en peso, como de al menos 2,0% en peso, por ejemplo, de al menos un 2,5% en peso.

El polímero de propileno (A), en particular en caso de que el polímero de propileno (A) sea la matriz del copolímero de propileno heterofásico (H), se puede producir en una etapa de polimerización efectuada en uno o más reactores de polimerización. Deseablemente, el polímero de propileno (A), en particular en caso de que el polímero de propileno (A) es la matriz del copolímero de propileno heterofásico (H), que comprende dos o más diferentes polímeros de propileno se puede producir mediante la realización de la polimerización en dos o más reactores de polimerización diferentes (por ejemplo, se prefieren reactores a granel y/o de fase gaseosa; como reactores en masa, reactores de bucle) mediante los cuales generar polímeros de las distintas distribuciones de peso molecular deseado o confección de monómero en los diferentes reactores de polimerización.

Además, y preferentemente, el polímero de propileno (A), en particular el polímero de propileno (A) como la matriz del copolímero de propileno heterofásico (H), tiene un caudal de masa fundida más bien baja. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas confieren al material una tendencia de flujo inferior que las moléculas cortas. Un aumento en el peso molecular significa una disminución en el valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de un troquel definido bajo condiciones de temperatura y presión especificadas y la medida de la viscosidad del polímero que, a su vez, para cada tipo de polímero está influenciado principalmente por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230 °C (ISO 1133) se denota como MFR2 (230 °C). Por consiguiente, se prefiere que en la presente invención el polímero de propileno (A) tenga un MFR2 (230 °C) en un rango de 0,05 a 10,00 g/10 min, más preferentemente de 0,50 a 8,00 g/10 min, aún más preferentemente de 0,80 a 5,00 g/10 min.

Los intervalos dados se aplican a un polímero de propileno (A), que no se modifica debido a los compuestos insaturados bifuncionalmente como se define en la presente invención.

Preferentemente, el polímero de propileno (A) es isotáctico. Por consiguiente, se apreciará que el polímero de propileno (A) tiene una concentración de pentadas bastante alta, es decir, mayor que 80%, más preferentemente mayor que 85%, aún más preferentemente mayor que 90%, aún más preferentemente mayor que 92%, todavía aún más preferentemente mayor que 93%, como más alto que 95%.

En caso de que el polímero de propileno (A) es un copolímero de propileno (A'') se aprecia además que las unidades derivadas de α -olefinas C2 a C20 distintas de propileno dentro del copolímero de propileno (A'') se distribuyen al azar.

El segundo requisito de la presente invención es la presencia del copolímero elastomérico (E) en la composición de polímero de propileno de la capa de cable.

El copolímero elastomérico (E) comprende, preferentemente consiste en, unidades derivables a partir de propileno y al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno y C4 a C20 α -olefina, como C4 a C10 α -olefina, más preferentemente unidades derivables a partir de propileno y al menos otra forma α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferentemente, el copolímero elastomérico (E) comprende al menos unidades derivables a partir de propileno y etileno y puede comprender otras unidades derivables a partir de una α -olefina adicional tal como se define en este párrafo. Sin embargo, se prefiere en particular que el copolímero elastomérico (E) comprenda unidades solamente derivables de propileno y etileno. Por lo tanto, un caucho de etileno-propileno (EPR) como copolímero elastomérico (E) es el más preferido.

El contenido de unidades derivables a partir de propileno en el copolímero elastomérico (E) es deseablemente relativamente alto, es decir, al menos 50,0% en peso y/o hasta 85,0% en peso, preferentemente 55,0 a 85,0% en peso, más preferentemente 60,0 a 80,0% en peso. Preferentemente, el copolímero elastomérico (E) es un caucho de etileno-propileno (EPR), en particular con un contenido de propileno como se define en este párrafo.

Al igual que el polímero de propileno (A) el copolímero elastomérico (E) puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal. Sin embargo, se prefiere que el copolímero elastomérico (E) sea unimodal. En cuanto a la definición de unimodal y multimodal, tal como bimodal, se refirió a la definición anterior.

Como se ha indicado anteriormente, el copolímero elastomérico (E) es, en particular, caracterizado por una cantidad relativamente alta de unidades derivadas de propileno. Cantidades relativamente altas de unidades de propileno son apreciadas, así como niveles similares de propileno en el polímero de propileno (A), así como en el copolímero elastomérico (E) reducen el riesgo de tendencias de separación. A medida que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H) o la mezcla de polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E) está dominada por el copolímero elastomérico (E) (la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del polímero de propileno (A) no es más que 10% en peso, preferentemente no más de 8,0% en peso), se aprecia que la cantidad de propileno en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del heterofásico copolímero de propileno (H) o la mezcla de polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E), está en el intervalo de 50 a 90% en peso, más preferentemente en el intervalo de 55 a 85% en peso. En consecuencia, la cantidad de unidades procedentes de otras α -olefina(s) C2 a C20, es decir, excluyendo propileno, en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H) o la mezcla de polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E), está por debajo de 48% en peso, más preferentemente por debajo de 42% en peso, aún más preferentemente por debajo de 37% en peso. Los intervalos preferidos para las unidades derivable de otra α -olefina(s) C2 a C20, es decir, excluyendo propileno, en la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H) o la mezcla de polímero de propileno (A) y la copolímero elastomérico (E), es 10 a 48% en peso, más preferentemente 15 a 42% en peso. Se aplican los valores de comonomeros mencionados, en particular, en el caso en que se utiliza un copolímero elastomérico (E) en el cual están presentes las unidades derivables a partir de etileno. Preferentemente, el copolímero elastomérico (E) es un caucho de etileno-propileno (EPR), en particular con un propileno y/o un contenido de etileno como se define en este párrafo.

Otra característica importante del copolímero elastomérico (E) es la viscosidad intrínseca. Como se indicó anteriormente, la fracción de xileno soluble en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H) o la mezcla de polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E) está dominado por el copolímero elastomérico (E). En consecuencia, la viscosidad intrínseca del copolímero elastomérico (E) se refleja en la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del total del copolímero de propileno heterofásico (H) o la mezcla total del polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E). Así, se prefiere que la viscosidad intrínseca de la fracción de xileno soluble en frío (IV de XCS) del copolímero de propileno heterofásico (H) o la mezcla de polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E), sea igual o inferior a 4,0 dl/g. En una realización preferida la viscosidad intrínseca está en el intervalo de 1,0 a 4,0 dl/g, aún más preferido en el intervalo de 1,5 a 3,5 dl/g. La viscosidad intrínseca se mide según la norma ISO 1628 en decalina a 135 °C.

El copolímero elastomérico (E) pueden ser producido por técnicas de polimerización de α -olefinas en fase gaseosa convencionales; sin embargo, se produce preferentemente usando un sistema catalizador soportado, por ejemplo, un sistema catalizador de Ziegler Natta o un sistema catalizador de metalloceno.

Además, se prefiere que la mezcla del polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (H), tenga unidades derivadas de α -olefinas C2 a C20 distintas de propileno, derivadas preferentemente a partir de etileno, es más que 7,0% en peso, más preferentemente es más de 10,0% en peso, aún más preferentemente es más de 12,0% en peso. Por consiguiente, se desea que la mezcla del polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (H), tenga unidades derivadas de α -olefinas C2 a C20 distintas de propileno, preferentemente derivadas de etileno, esté en el intervalo del 5 al 25% en peso, preferentemente en el intervalo del 9 al 21% en peso.

Por otra parte, se aprecia que el MFR2 (230 °C) de la mezcla del polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (H), se encuentra en una gama de 0,05 a 4,00 g/10 min, más preferentemente de 0,30 a 3,00 g/10 min, aún más preferentemente de 0,40 a 2,00 g/10 min. Los rangos indicados se aplican a un estado no modificado debido a los compuestos insaturado bifuncionalmente tal como se definen en la presente invención.

Como un componente adicional, la presente invención requiere una sustancia elastomérica adicional que puede estar dispersa íntimamente preferentemente dentro del polímero de propileno (A) o dentro del copolímero de propileno heterofásico (H). Tal sustancia elastomérica es el polímero de etileno polar (C). Un polímero de etileno polar (C) de acuerdo con esta invención es, en particular, un polímero de etileno en el que se incorporan comonomeros polares. La cantidad de unidades de comonomero en comparación a la cantidad de unidades de

etileno dentro del polímero de etileno polar es preferentemente inferior a 50% en peso. Un límite inferior preferido es 10% en peso. Unidades preferidas de acuerdo con ello dentro del polímero de etileno polar (C) se derivan de comonomeros seleccionados del grupo que consiste en acrilatos de alquilo, como acrilatos de alquilo C1 a C8, metacrilatos de alquilo, como metacrilatos de alquilo C1 a C8, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y acetato de vinilo. Más preferentemente las unidades polares del polímero de etileno polar (C) se derivan de acrilato C1 a C8 o acetato de vinilo. En consecuencia, copolímeros de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') o acetato de vinil etileno (EVA) son especialmente adecuados. En el caso de copolímeros de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') las unidades polares se derivan preferentemente del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo. En una realización preferida particular, el copolímero de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') es un metil-acrilato de etileno (EMA) o un butil-acrilato de etileno (EBA), siendo este último especialmente preferido.

Por otra parte, se aprecia que el contenido de acrilato de alquilo en el copolímero de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') es bastante alta, es decir, es de al menos 10,0% en peso. Así, se prefiere que el contenido de acrilato de alquilo en el copolímero acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') oscila entre 10,0 a 45,0% en peso, oscila más preferentemente desde 15,0 a 40,0% en peso.

Por otra parte, se aprecia que el copolímero de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 de copolímero (C') tiene un MFR2 (190 °C) en un intervalo de 0,05 a 8,00 g/10 min, más preferentemente de 0,30 a 6,00 g/10 min, aún más preferentemente del 0,50 a 4,00 g/10 min. Los rangos indicados se aplican a un estado no modificado debido a los compuestos insaturados bifuncionalmente tal como se definen en la presente invención.

La capa de cable y/o la composición de polímero de propileno que no es modificada debido a los compuestos insaturados bifuncionalmente tal como se define en la presente invención tiene preferentemente un MFR2 (230 °C) en un intervalo de 0,05 a 4,00 g/10 min, más preferentemente de 0,30 a 3,00 g/10 min, aún más preferentemente de 0,30 a 2,00 g/10 min.

Finalmente, la presente invención requiere que la composición de polímero de propileno de la capa de cable se modifique, es decir, modificada químicamente, mediante el uso del monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D"). Es deseable conseguir tal modificación para la composición de polímero de propileno de la invención un contenido de gel específico, es decir, de al menos o más de 0,20% en peso, y/o un alto valor en lugar de endurecimiento por deformación, es decir, una endurecimiento por deformación en frío $SH_{3,0/2,5}$ (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) de al menos 0,5. Sin estar unida a esta teoría la modificación puede ser causada por una unión química entre los componentes poliméricos, como por ejemplo entre los componentes (A) y (E) y/o entre los componentes (A) y (C) y/o entre los componentes (E) y (C) (denominado acoplamiento de fase). Tal modificación puede también ser causada por un enlace químico en el copolímero elastomérico (E) y/o dentro del polímero de etileno polar (C) (denominado elastómero de reticulación). Por supuesto también el polímero de propileno (A) se puede efectuar mediante modificaciones similares. Además, la modificación puede no conducir a una vinculación de las dos cadenas de polímero sino conducir a la ramificación de las cadenas de polímero individuales. Este efecto puede ser especialmente pronunciado en el polímero de propileno (A). Una modificación química adecuada se puede obtener, por ejemplo, cuando se utiliza la descomposición térmica de agentes formadores de radicales libres sin ningún tipo de compuestos insaturados bifuncionalmente. Sin embargo, en tal caso, existe un alto riesgo de que el polipropileno (A) se degrade, lo que es perjudicial. Así, se prefiere que la modificación se lleve a cabo mediante el uso de monómero(s) insaturado(s) bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado bifuncionalmente (D") como unidad(es) de puente enlazadas químicamente (D).

"Insaturado bifuncionalmente o insaturado multifuncionalmente" tal como se utiliza anteriormente significa preferentemente la presencia de dos o más dobles enlaces no aromáticos, como por ejemplo en divinilbenceno o ciclopentadieno o polibutadieno. Sólo son utilizados tales compuestos bi- o insaturados multifuncionalmente que pueden polimerizarse preferentemente con la ayuda de radicales libres. Los sitios insaturados en los compuestos bi- o insaturados multifuncionalmente están en su estado químicamente enlazado en realidad no "insaturado", debido a que los dobles enlaces utilizan cada uno un enlace covalente a las cadenas poliméricas del polímero de propileno (A) y/o a los copolímeros elastomérico, es decir, el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C).

La reacción del monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D") , que tiene preferentemente un peso molecular medio numérico (M_n) ≤ 10000 g/mol, sintetizado a partir de uno y/o más monómeros insaturados con la totalidad de la composición de polímero de propileno (el polímero de propileno (A), el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C) o con el polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E) (pero sin el polímero de etileno polar (C)) puede realizarse en presencia de un agente formador de radicales libres térmicamente, por ejemplo mediante la descomposición de agente formador de radicales libres, como un peróxido que puede descomponerse térmicamente y/o radiación ionizante o radiación de microondas.

Los monómeros insaturados bifuncionalmente pueden ser

- compuestos de divinilo, tales como divinilnilina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y divinilpropano;
- compuestos de alilo, tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de alilo de metilo y éter alílico de vinilo;
- dienos, tales como 1,3-butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y 1,4-pentadieno;
- aromático y/o bis alifáticos (maleimida) bis (citraconimida) y mezclas de estos monómeros insaturados.

Los monómeros insaturados bifuncionalmente especialmente preferidos son 1,3-butadieno, isopreno, butadieno de dimetilo y divinilbenceno.

El polímero de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente, que tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n) ≤ 10000 g/mol puede ser sintetizado a partir de uno o más monómeros insaturados.

Ejemplos de tales polímeros de bajo peso molecular son

- polibutadienos, especialmente donde las diferentes microestructuras en la cadena del polímero, es decir, 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-(vinilo) están predominantemente en la configuración 1,2-(vinilo)
- copolímeros de butadieno y estireno con 1,2-(vinilo) en la cadena polimérica.

El polímero de bajo peso molecular preferido es polibutadieno, en particular un polibutadieno que tiene más de 50,0% en peso del butadieno en la configuración 1,2-(vinilo).

Así, en una realización, el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'') se utilizan para tratar una mezcla de polipropileno (A) y el copolímero elastomérico (E), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (H), solos. En otra e incluso más preferida realización, el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'') se utilizan para tratar una mezcla de polipropileno (A), el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C). Al tratar a los polímeros de la composición de polímero de propileno del cable inventivo, el monómero(s) insaturado bifuncionalmente enlazado químicamente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'') pueden actuar como nexo entre el polímero de propileno (A) y los copolímeros elastoméricos, es decir, el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C), de la fase dispersa o, y más preferentemente, dentro del copolímero elastomérico (E) y/o dentro del polímero de etileno polar (C). Se cree que estas moléculas, que - con una de sus funcionalidades - están enlazadas a una molécula de polímero del polímero de propileno (A) y - con su segunda o una de sus funcionalidades adicionales - están enlazadas a una molécula de polímero que pertenece a la fase dispersa, efectúan la acción de acoplamiento. Alternativamente y preferentemente los compuestos insaturados bifuncionalmente (D') y/o los compuestos de bajo peso molecular insaturados multifuncionalmente (D'') se enlazan como nexo entre el polímero de propileno (A) y los copolímeros elastoméricos, es decir, el copolímero elastomérico (E) y/o el polímero de etileno polar (C), y - con su segunda o una de sus funcionalidades adicionales - se enlazan a otra molécula de polímero que pertenece también a los copolímeros elastoméricos. Podría, por supuesto, también ser posible que los compuestos insaturados bifuncionalmente (D') y/o compuestos de bajo peso molecular insaturados multifuncionalmente (D'') modifiquen de una manera similar el polipropileno (A). Además, también es posible que los compuestos insaturados bifuncionalmente (D') y/o los compuestos de bajo peso molecular insaturados multifuncionalmente (D'') no enlacen diferentes cadenas de polímero, sino que conduzcan a una ramificación de las cadenas individuales.

La composición de polipropileno puede contener más de un monómero insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'').

Como se indicó anteriormente, se prefiere que el monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'') se utilicen en la presencia de un agente formador de radicales libres de descomposición térmica.

Los peróxidos son los agentes formadores de radicales libres de descomposición térmica preferidos. Más preferentemente, los agentes formadores de radicales libres de descomposición térmica se seleccionan del grupo que consiste en peróxido de acilo, alquilo peróxido, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato.

Los siguientes peróxidos enumerados son especialmente preferidos:

Peróxidos de acilo: peróxido de benzoilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 3-metoxibenzoilo y/o metilo benzoil-peróxido.

Peróxidos de alquilo: peróxido de alil t-butilo, 2,2-bis (t-butilperoxibutano), 1,1-bis (t-butilperoxi) 3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis (t-butilperoxi) valerato, peróxido de diisopropilaminometil-t-amilo, peróxido de dimetilaminometil-t-amilo, peróxido de dietilaminometil-t-butilo, peróxido de dimetilaminometil-t-butilo,

1,1-di- t-amil-peroxi) ciclohexano, (peróxido de t-amilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de t-butilo y/o peróxido de n-butil-1-hidroxibutilo.

Perésteres y carbonatos peroxi: butil peracetato, cumil peracetato, cumil perpropionato, ciclohexilo peracetato, peradipato di-t-butilo, perazelato di-t-butilo, perglutarato di-t-butilo, pertalato di-t-butilo, persebacato di-t-butilo, perpropionato 4-nitrocumil, perbenzoato 1-feniletilo, feniletilo nitro-perbenzoato, t-butilbicio- (2,2,1) percarboxilato heptano, t-butil-4-carbometoxi perbutirato, percarboxilato t-butilciclobutano, t-butilciclohexilo peroxicarboxilato, t-butilciclopentil percarboxilato, t-butilciclopropano percarboxilato, percinamato t-butildimetil, t-butil-2- (2,2-difenilvinil) perbenzoato, t-butil-4-metoxi perbenzoato, t-butilo, t-butilcarboxiciclohexano, pernaftoato t-butilo, peroxiisopropilcarbonato t-butilo, pertoluato t-butilo, percarboxilato t-butil-1-fenilciclopropil, t-butil-2-propilperpenteno-2-oato, t-butil-1-metilciclopropilo percarboxilato, peracetato de t-butil-4-nitrofenilo, t-butilnitrofenil peroxicarbamato, t-butil-N-succinimido percarboxilato, percrotonato t-butilo, ácido permaleico t-butilo, permetacrilato t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato t-butilo, perisobutirato 1-butilo, peracrilato t-butilo y/o perpropionato t-butilo;

o mezclas de estos agentes por encima de formador de radicales libres enumerados.

Como se mencionó anteriormente la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno puede comprender adicionalmente agentes α -nucleantes. Tales agentes α -nucleantes son útiles en particular para una capa de cable de acuerdo con la tercera y cuarta realización tal como se define en este documento.

Los ejemplos de agentes de nucleación α -adecuados son aditivos inorgánicos tales como talco, sílice o caolín, sales de ácidos monocarboxílicos o ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, dibencilidensorbitol o sus derivados sustituidos con alquilo C1-C8 tales como metildibenzilidenesorbitol, etildibenzilidenesorbitol o dimetildibenzilidenesorbitol o sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo de sodio 2, 2'-metilenbis (4, 6, -di-terc-butilfenil) fosfato, polímeros de vinilcicloalcano y polímeros vinilalcano.

Los ejemplos de agentes de nucleación α -especialmente adecuados se seleccionan del grupo que consiste en

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados dibencilidensorbitol C1-C8-alquilsustituidos, tales como metildibenzilidenesorbitol, etildibenzilidenesorbitol o dimetildibenzilidenesorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di (metilbenciliden) sorbitol), nonitol, 1,2,3, -trideoxi-4,6: 5,7-bis-O - [(4-propilfenil) metilen] -nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, sodio 2,2'-metilenbis (4, 6, -di-terc-butilfenil) fosfato o aluminio hidrox-bis [2,2'-metilen-bis (4,6-di-t-butilfenil) fosfato] y
- (iv) polímero vinilcicloalcano y el polímero vinilalcano.

Tales aditivos están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4ª Edición, Hansa Publishers, Múnich, 1993.

El contenido de agente de nucleación de la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno es (son) preferentemente hasta 5% en peso. En una realización preferida, la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno de la presente invención contiene(n) de 0,01 a 5,0% en peso, preferentemente de 0,02 a 0,50% en peso, de un agente de α -nucleación, de particular del agente α -nucleante seleccionado del grupo que consiste en un polímero vinilcicloalcano, un polímero vinilalcano, dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibenciliden sorbitol), un derivado de dibencilidensorbitol, preferentemente dimetildibenzilidenesorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di (metilbenciliden) sorbitol) y/o nonitol, 1,2,3, -trideoxi-4,6: 5,7-bis-O - [(4-propilfenil) metilen] -nonitol.

En el caso de que los agentes α -nucleantes sean agentes α -nucleantes poliméricos seleccionados del grupo que consiste en polímeros de vinilcicloalcano y polímeros vinilalcano, estos agentes de nucleación poliméricos o bien se consiguen mediante una técnica de reactor especial, donde el catalizador se prepolymeriza con monómeros como, por ejemplo, vinilciclohexano (VCH), o mediante la mezcla de la composición de polipropileno con el polímero vinilcicloalcano o polímero vinilalcano. Estos métodos se describen con mayor detalle en, por ejemplo, los documentos EP 0 316 187 A2 y WO 99/24479. Como característica adicional de la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno inventivos están sus bastante buenas propiedades de flujo en fusión extensionales.

El flujo extensional, o deformación que implica el estiramiento de un material viscoso, es el tipo dominante de deformación en flujos convergentes y de extrusión que se producen en operaciones típicas de procesamiento de polímeros. Las mediciones de flujo en fusión extensionales son particularmente útiles en la caracterización de polímeros ya que son muy sensibles a la estructura molecular del sistema polimérico que se está probando. Cuando la verdadera velocidad de deformación de extensión, también conocida como la velocidad de deformación de Hencky, es constante, se dice que la simple extensión es un "flujo fuerte" en el sentido de que puede generar un

grado mucho mayor de orientación molecular y estiramiento que los flujos en cizalla simple. Como consecuencia, los flujos extensionales son muy sensibles a la cristalinidad y efectos macroestructurales, tales como la ramificación o enlazado, y como tales pueden ser mucho más descriptivos con respecto a la caracterización de polímeros que otros tipos de medición reológica mayor que se aplican al flujo de cizallamiento.

5 Así, la capa de cable que comprende la composición de polímero de propileno y/o la composición de polímero de propileno puede ser alternativa o adicional a los compuestos insaturados bifuncionalmente definidos además por su comportamiento de endurecimiento por deformación.

10 Por consiguiente, se prefiere que la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno, en particular, debido a la modificación química, es decir, debido a la utilización de compuestos insaturados bifuncionalmente y/o insaturados multifuncionalmente, tenga un endurecimiento por deformación en frío bastante alto $SH_{3,0/2,5}$ (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) de al menos 0,5, más preferentemente de al menos 0,7, aún más preferentemente de al menos 0,8 y aún más preferentemente de al menos 0,9, El método exacto de medición se define en la sección de ejemplos.

Preferentemente, como se indicó anteriormente, la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno es además y/o, alternativamente, definida por el contenido de gel. El contenido en gel es un buen indicador para la modificación química de la composición de polímero de propileno inventiva. Por consiguiente, la presente invención se caracteriza por un contenido de gel de al menos o más de 0,20% en peso, más preferentemente de al menos 0,23% en peso. Por otra parte, el contenido de gel no debe ser demasiado alto de lo contrario otras propiedades se ven influenciadas negativamente. Así, el contenido de gel es preferentemente inferior o no más de 2,00% en peso, aún más preferido no más de 1,00% en peso, aún más preferido no más de 0,80% en peso, como no más de 0,50% en peso. Así, un intervalo preferido para el contenido de gel es de 0,20 a 1,50% en peso, más preferentemente 0,23 a 1,0% en peso, todavía más preferentemente 0,23 a 0,8% en peso. El contenido de gel se determina como la cantidad relativa de polímero insoluble en xileno en ebullición (fracción insoluble en xileno caliente, XHI).

Además, la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno se puede definir por su grado de ramificación. Un parámetro del grado de ramificación es el índice de ramificación g' . El índice de ramificación g' se correlaciona con la cantidad de ramas de un polímero. El índice de ramificación g' se define como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$ en donde g' es el índice de ramificación, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular medio en peso (dentro de un intervalo de $\pm 10\%$) que el polipropileno ramificado. De este modo, un valor g' bajo es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si el valor g' decrece, la ramificación del polipropileno aumenta. Se hace referencia en este contexto a B.H. Zimm y W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949). Este documento se adjunta incluye por referencia. Así, se prefiere que el índice de ramificación g' de la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno deberá ser inferior a 1,0, más preferentemente igual o menor que 0,9, como igual o menor que 0,85, En otra realización preferida, el índice de ramificación g' de la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno deberá ser preferentemente igual o menor que 0,8.

Por otra parte, la capa de cable inventiva y/o la composición de polímero de propileno además deben, preferentemente estar caracterizadas por una velocidad de flujo de fusión bastante baja (MFR). Por lo tanto, se aprecia que la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tenga una MFR2 (230 °C) de no más de 5,00 g/10 min, preferentemente en un intervalo de 0,05 a 4,00 g/10 min, más preferentemente de 0,30 a 3,00 g/10 min, aún más preferentemente de 0,30 a 2,00 g/10 min.

Además, la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno de la presente invención tiene/tienen preferentemente un módulo de tracción medido según ISO 527 a 1 (velocidad de la cruceta = 50 mm/min) por debajo de 400 MPa, más preferentemente por debajo 380 MPa y aún más preferentemente por debajo de 350 MPa.

Adicionalmente, se prefiere que la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno de la presente invención tiene una resistencia al impacto bastante alta. Por consiguiente, la composición de polímero de la invención tiene una resistencia al impacto medida según el ensayo de impacto Charpy según la norma ISO 179 (1eA) a 23 °C de al menos 50,0 kJ/m², más preferentemente de al menos 60,0 kJ/m², aún más preferentemente de por lo menos 70,0 kJ/m², y/o resistencia al impacto medida según el ensayo de impacto Charpy según la norma ISO 179 (1eA) a -20 °C de al menos 50,0 kJ/m², más preferentemente de al menos 60,0 kJ/m². Es especialmente apreciado que la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno de la presente invención tenga una resistencia al impacto que se mide de acuerdo a la prueba de impacto Charpy según ISO 179 (1eA) a -20 °C como se ha establecido en este párrafo.

Cabe mencionar, además, que la composición de polímero de propileno constituye la parte principal de la capa de cable. Por consiguiente, se apreciará que la capa de cable comprende al menos 90% en peso, más preferentemente al menos 95% en peso de la composición de polímero de propileno como se define en la presente invención. En una realización preferida, la capa de cable consta de la composición de polímero de propileno como se define en la presente invención.

La presente invención también se refiere al uso de la composición de polímero de propileno como se define en la presente invención para mejorar la resistencia al blanqueamiento de tensión, es decir, para llegar a un ángulo de blanqueamiento por tensión de al menos 24° a -20 °C, más preferentemente de al menos 28° a -20 °C, como mínimo de 32° a -20 °C, y/o un tamaño residual de sonrojarse inmediatamente después de la flexión de 90° de no más de 4,3 mm, más preferentemente de no más de 3,2 mm, al igual que no más de 2,8 mm.

La presente invención se refiere además al uso de la composición de polímero de propileno como se define en la presente invención como una capa de cable, es decir, como una capa de revestimiento de uno o más conductores.

La presente invención se refiere adicionalmente al uso de la capa de cable tal como se define en el presente documento para cables, en particular para cables de alimentación.

Además, la presente invención define también cables que comprenden la capa de cable de acuerdo con la invención. Así, la invención se refiere a cables que comprenden al menos un conductor y una o más capa(s) de recubrimiento en el que al menos una capa de recubrimiento es la capa de cable como se define en la presente invención. Preferentemente, un cable de este tipo comprende una capa de aislamiento, un semiconductor y/o una capa de recubrimiento como capas de revestimiento. Así, se prefiere que al menos una de la capa de aislamiento, el semiconductor y la capa de recubrimiento sea una capa de cable de esta invención. Incluso se prefiere aún más que la capa de aislamiento sea una capa de revestimiento tal como se define en la presente invención.

Para aplicaciones de baja tensión el sistema de cable será preferentemente ya sea compuesto por un conductor y una capa de aislamiento, o de un conductor, una capa aislante y una capa de revestimiento adicional, o de un conductor, una capa semiconductor y una capa de aislamiento. Para aplicaciones de voltaje medio y alto estará compuesto preferentemente de un conductor, una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, opcionalmente cubierto además por una capa de revestimiento. Las capas semiconductoras mencionadas consisten preferentemente en una composición de poliolefina termoplástica que contiene una cantidad suficiente de rellenos sólidos eléctricamente conductores preferentemente negro de carbón. Al menos una de las capas es la capa de cable de la invención mencionada anteriormente. Se prefiere que la capa de aislamiento sea la capa de cable según la invención.

No sólo los rellenos sólidos se pueden incorporar en la capa de aislamiento, sino también cualquier otro aditivo apropiado para capas aislantes para cables.

Además, no sólo la capa de aislamiento, sino también otras capas pueden comprender la composición tal como se ha definido anteriormente. Por lo tanto, la capa de cable según la invención constituye también la capa semiconductor y/o la capa de recubrimiento.

El cable final también puede constar de múltiples conductores o núcleos (normalmente 1, 2, 3 o 4) combinados con capas aislantes individuales y comunes.

A continuación, se describe la fabricación de la composición de polímero de propileno inventiva.

En general, el proceso para la fabricación de la composición de polímero de propileno de la invención comprende las etapas de

- (a.1) mezclar el polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E),
- (a.2) añadir monómeros insaturados bifuncionalmente (D') y/o polímeros de peso molecular bajo insaturados multifuncionalmente (D'') obteniendo una mezcla (I),
- (a.3) iniciar una modificación química de la mezcla (I) obteniendo una mezcla (II),
- (a.4) añadir posteriormente el polímero de etileno polar (C) a la mezcla (II) obteniendo una mezcla (III) y
- (a.5) extrudir dicha mezcla (III) a una capa de cable o extrudir dicha mezcla (III) sobre un conductor o conductores y posteriormente solidificarla (en un baño de agua) a velocidades de línea de hasta 400 m/min,

o

- (b.1) mezclar el polímero de propileno (A), el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C),
- (b.2) añadir monómeros insaturados bifuncionalmente (D') y/o polímeros de peso molecular bajo insaturados multifuncionalmente (D'') obteniendo una mezcla (I),
- (b.3) iniciar una modificación química de la mezcla (I) obteniendo una mezcla (II),
- (b.4) extrudir dicha mezcla (II) a una capa de cable o extrudir dicha mezcla sobre un conductor o conductores y posteriormente solidificarla (en un baño de agua) a velocidades de línea de hasta 400 m/min.

Los agentes de α -nucleación - si están presentes - se añaden como es conocido por la persona experta en la técnica, es decir, cuando la composición de polímero de propileno se extrude.

En consecuencia, la capa de cable o el cable de acuerdo con la presente invención se pueden preparar mezclando los componentes dentro de dispositivos adecuados de mezcla en fusión para preparar compuestos poliméricos, incluyendo, en particular, extrusoras de un solo tornillo, así como extrusoras de doble tornillo. Especialmente preferidas son extrusoras de doble husillo, incluyendo secciones de mezclado y de amasando de alta intensidad. Temperaturas de fusión adecuadas para preparar las composiciones están en el intervalo de 170 a 270 °C, preferentemente en el intervalo de 200 a 250 °C.

Preferentemente, el polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E) se producen primero a un llamado copolímero de propileno heterofásico (H).

En tal caso, la capa de cable se produce mediante las siguientes etapas:

(a.1') polimerizar el propileno y/opcionalmente comonómero(s) adicionales como se definió anteriormente, preferentemente etileno, en al menos un reactor, preferentemente en uno o más reactor(es) a granel, preferentemente un reactor de bucle, y/o en uno o más reactor(es) de fase gaseosa, en el que los reactores están típicamente conectados en serie, para obtener el polímero de propileno (A),
 (a.2') transferir dicho polímero de propileno (A) en un reactor adicional, preferentemente un reactor de fase gaseosa,
 (a.3') producir el copolímero elastomérico (E) mediante la polimerización de propileno y comonómero(s) adicionales como se definió anteriormente, preferentemente etileno, en presencia de dicho polímero de propileno (A) para obtener el copolímero elastomérico (E) dispersado en dicho polímero de propileno (A), es decir que conduce a una mezcla heterofásica,
 (a.4') modificar químicamente la mezcla de la etapa (a.3), preferentemente debido a monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''), opcionalmente soportado por agentes formadores de radicales libres de descomposición térmica,
 (a.5') mezclar dicha mezcla con el polímero heterofásico de etileno polar (C), y
 (a.6') extrudir dicha mezcla a una capa de cable o extrudir dicha mezcla sobre un conductor o conductores y posteriormente solidificarla (en un baño de agua) a velocidades de línea de hasta 400 m/min,

o

(b.1') polimerizar propileno y/opcionalmente comonómero(s) adicionales como se definió anteriormente, preferentemente etileno, en al menos un reactor, preferentemente en uno o más reactor(es) a granel, preferentemente reactor de bucle, y/o en uno o más reactor(es) de fase gaseosa, en el que los reactores están típicamente conectados en serie, para obtener el polímero de propileno (A),
 (b.2') transferir dicho polímero de propileno (A) en un reactor adicional, preferentemente un reactor de fase gaseosa,
 (b.3') producir el copolímero elastomérico (E) mediante la polimerización de propileno y comonómero(s) adicionales como se definió anteriormente, preferentemente etileno, en presencia de dicho polímero de propileno (A) para obtener el copolímero elastomérico (E) dispersado en dicho polímero de propileno (A), es decir que conduce a una mezcla heterofásica,
 (b.4') mezclar dicha mezcla con el polímero heterofásico de etileno polar (C),
 (b.5) modificar químicamente la mezcla de la etapa (b.4'), preferentemente debido a monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''), opcionalmente soportado por agentes formadores de radicales libres de descomposición térmica, y
 (b.6') extrudir dicha mezcla a una capa de cable o extrudir dicha mezcla sobre un conductor o conductores y posteriormente solidificarla (en un baño de agua) a velocidades de línea de hasta 400 m/min.

Todos los reactores de las etapas (a.1') a (a.3') o (b.1') a (b.3') se conectan preferentemente en serie. Las etapas (a.4') a (a.6') y (b.4') a (b.6') se llevan a cabo en los dispositivos de mezcla y rangos de temperatura según se define a continuación.

La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de metalloceno o catalizador de tipo Ziegler Natta, este último es preferido en particular.

Un catalizador de tipo Ziegler-Natta típicamente utilizado en la presente invención para la polimerización de propileno es un catalizador estereoespecífico, de alto rendimiento Ziegler-Natta que comprende como componentes esenciales Mg, Ti, Al y Cl. Este tipo de catalizadores comprenden típicamente además de un componente de metal de transición sólido (como Ti), un cocatalizador(es), así donante(s) externo como agente de estereorregulador.

Estos compuestos pueden estar soportados sobre un soporte particulado, tal como el óxido inorgánico, tal como sílice o alúmina, o, por lo general, el haluro de magnesio puede formar el soporte sólido. También es posible que los catalizadores sólidos sean auto compatibles, es decir, los catalizadores no se soportan en un soporte externo, pero se preparan a través de método de emulsión-solidificación.

El componente de metal de transición sólido por lo general también comprende un donante de electrones (donante de electrones interno). Donantes internos de electrones adecuados son, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, como ftalatos, citraconatos, y succinatos. También se pueden usar oxígeno o compuestos de silicio que contienen nitrógeno.

El cocatalizador que se utiliza en combinación con el compuesto de metal de transición comprende típicamente un compuesto de alquil aluminio. El compuesto de alquil aluminio es preferentemente de aluminio de trialquilo tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, también puede ser un haluro de alquilaluminio, tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio.

Preferentemente, el catalizador comprende también un donante de electrones externo. Donantes de electrones adecuados conocidos en la técnica incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. Donantes externos de tipo silano son típicamente compuestos de organosilano que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR, o Si-NR₂, que tienen silicio como el átomo central, y R es un grupo alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono son conocidos en la técnica.

Ejemplos de catalizadores y compuestos en catalizadores adecuados se muestran en entre otros, en los documentos WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842, WO 03/000756, WO 03/000757, WO 03/000754, WO 03/000755, WO 2004/029112, WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4382019, US 4435550, US 4465782, US 4473660, US 4560671, US 5539067, US 5618771, EP 45975, EP 45976, EP 45977, WO 95/32994, US 4107414, US 4186107, US 4226963, US 4347160, US 4472524, US 4522930, US 4530912, US 4532313, US 4657882, US 4581342, US 4657882.

En la presente invención un catalizador de Ziegler Natta, por ejemplo, un catalizador de titanio soportado en haluro inorgánico (por ejemplo, MgCl₂) o catalizadores sólidos auto soportados Ziegler Natta, junto con un cocatalizador de alquilo de aluminio (por ejemplo, trietilaluminio) se emplean preferentemente. Silanos, por ejemplo, dicitropentanedimetoxisilano (DCPDMS) o ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS), se pueden usar típicamente como donantes externos. El catalizador en la segunda etapa de polimerización es típicamente el mismo que se utiliza en la primera etapa de polimerización.

Según una realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (H) se produce en un sistema de reactor que comprende al menos una zona de reacción en masa incluyendo al menos un reactor en masa y al menos una zona de reacción en fase gaseosa que incluye al menos un reactor de fase gaseosa. La polimerización del polímero de propileno (A), es decir, la matriz del copolímero de propileno heterofásico (H), se lleva a cabo preferentemente en un reactor de bucle y en al menos un reactor de fase gaseosa, es decir, en uno o dos reactor(es) de fase gaseosa.

El hidrógeno se puede utilizar en diferentes cantidades como modificador de masa molar o regulador en cualquiera o en cada reactor en la primera (polimerización de polímero de propileno (A)) y la segunda etapa de polimerización (polimerización de copolímero elastomérico (E)).

Una etapa de separación se puede emplear entre las zonas de reacción para impedir el arrastre de reactivos desde la primera etapa de polimerización en la segunda.

Además de los reactores de polimerización presentes utilizados, el sistema de reacción de polimerización puede también incluir un número de reactores adicionales, tales como pre-reactores. Los pre-reactores incluyen cualquier reactor para la pre-activación y/o pre-polimerización del catalizador con propileno y/u otra α -olefina(s), como etileno, si es necesario. Todos los reactores del sistema reactor están dispuestos preferentemente en serie.

El polímero de etileno polar (C) se puede preparar mediante procedimientos bien conocidos en la técnica de los polímeros usando ya sea autoclave o reactores tubulares.

La copolimerización se puede ejecutar como un proceso continuo en una autoclave. Por ejemplo, etileno, un acrilato de alquilo C1 a C8 tales como acrilato de metilo, y opcionalmente un disolvente tal como metanol (véase el documento US 5.028.674) se alimentan continuamente en una autoclave agitado del tipo descrito en el documento US 2.897.183, junto con un iniciador. La mezcla de reacción puede ser extraída continuamente de la autoclave. Después que la mezcla de reacción sale del recipiente de reacción, el copolímero puede ser separado de los monómeros sin reaccionar y el disolvente (si se utiliza un disolvente) por medios convencionales, por ejemplo, la vaporización de los materiales no polimerizados y el disolvente a presión reducida y a una temperatura elevada. Los copolímeros de acrilato de la autoclave están, por ejemplo, disponibles por parte de Vordian bajo el nombre EMACTM, de ExxonMobil bajo el nombre OptemaTM, y de Atofina bajo el nombre de LotrylTM.

El copolímero alquilo acrilato de etileno de C1 a C8 producido por el reactor tubular (C') puede distinguirse del copolímero de alquilo acrilato de etileno C1 a C8 (C') producido de la autoclave más convencional como se conoce

generalmente en la técnica. Así, el término o frase copolímero alquilo acrilato de etileno C1 a C8 "producidos por reactor tubular" (C') denota un copolímero de etileno producido a alta presión y temperatura elevada en un reactor tubular o similar. Los copolímeros de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') producidos por el reactor tubular de esta naturaleza están disponibles comercialmente de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware (DuPont). La fabricación copolímeros de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') del reactor tubular es bien conocida para un experto en la técnica tal como se da a conocer en los documentos US 3.350.372, US 3.756.996 y US 5.532.066. Para una discusión adicional en relación con las diferencias entre copolímeros de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') producido en el reactor tubular y producidos en la autoclave, ver Richard T. Chou, Mimi Y. Keating y Lester J. Hughes, "High Flexibility EMA made from High Pressure Tubular Process", Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2002), 60 (Vol. 2), de 1832 a 1836.

La autoclave y los reactores tubulares pueden utilizar todos los tipos de copolímeros polares como se describió anteriormente.

La modificación de la composición de polímero de propileno puede ser, por ejemplo, efectuada por la dosificación de los componentes de polímero por separado en una extrusora de doble husillo Prism TSE24 40D con preferencia un perfil de temperatura 80/200/210/220/220/230/230/220/225/220 °C y una velocidad de tornillo de 300 rpm. Después del calentamiento y la fusión de la mezcla de polímero, una solución del agente formador de radicales libres por descomposición térmica, como terc-butilperoxi isopropil carbonato, preferentemente en acetona (10,0% en peso) se inyecta directamente en la extrusora, alcanzando una concentración de 0,1 a 3,0% en peso del agente formador de radicales libres de descomposición térmica, basado en la mezcla. A través de un segundo puerto de inyección, el monómero(s) bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''), como butadieno, se inyecta en la misma zona de la extrusora cuando se ha añadido el agente de formación de radicales libres de descomposición térmica. La mezcla de polímero fundida/líquida/gas se hace pasar a través de la extrusora, a continuación, a desvolatilización intensiva, descarga y granulado.

Cantidades usuales de sustancias auxiliares, que pueden variar de 0,01 a 2,5% en peso de los estabilizadores, de 0,01 a 1% en peso de coadyuvantes de elaboración, 0,1 a 1% en peso de agentes antiestáticos, 0,2 a 3% en peso de pigmentos y hasta 3% en peso de agentes α -nucleantes, en cada caso basado en la suma de la composición de polímero de propileno, se pueden añadir.

La composición de polímero de propileno final (preferentemente en forma de gránulos) se utiliza entonces para formar una capa de cable haciéndolo pasar a través de un extrusor a un conductor o conductores y posteriormente solidificándola (en un baño de agua) a velocidades de línea de hasta 400 m/min.

La presente invención se describirá ahora en mayor detalle mediante los ejemplos que se proporcionan a continuación.

EJEMPLOS

1. Definiciones/Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general de la invención anterior, así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina lo contrario.

Cuantificación de isotacticidad de polipropileno por espectroscopia de NMR ^{13}C

La isotacticidad se determina mediante resonancia magnética nuclear (NMR) de espectroscopia cuantitativa ^{13}C después de la asignación básica, por ejemplo, en: V. Busico y R. Cipullo, Progress in Polymer Science, 2001, 26, 443 a 533. Los parámetros experimentales se ajustan para asegurar la medición de los espectros cuantitativos para esta tarea específica como, por ejemplo, en: S. Berger y S. Braun, 200 and More NMR Experiments: A Practical Course, 2004, Wiley-VCH, Weinheim. Las cantidades se calculan utilizando relaciones simples corregidas de las integrales de señal de sitios representativos de una manera conocida en la técnica. La isotacticidad se determina a nivel de grupo de cinco es decir mmmm fracción de la distribución de grupo pentad.

Peso molecular número medio (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución del peso molecular (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando el instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140 °C. Triclorobenceno se utiliza como solvente (ISO 16014).

MFR2 (230 °C) se mide según la norma ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg).

MFR2 (190 °C) se mide según la norma ISO 1133 (190 °C, carga de 2,16 kg).

Cuantificación de contenido de comonómero por espectroscopia FTIR

El contenido de comonomero se determina por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) calibrada después de la asignación básica a través de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) ^{13}C cuantitativa de una manera bien conocida en la técnica. Las películas delgadas se prensan hasta un espesor de entre de 100-500 micras y se registran espectros en el modo de transmisión. En concreto, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determinó a través de la línea de base corregida área de pico de las bandas cuantitativas que se encuentran en 720-722 y 730-733 cm^{-1} . Se obtienen resultados cuantitativos sobre la base de referencia al espesor de película.

10 **Cuantificación del contenido de comonomero por espectroscopia de NMR ^{13}C**

El contenido de comonomero se determina por espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{13}C cuantitativa (NMR) después de la asignación básica como, por ejemplo, en: A. J. Brandolini y D. D. Hills, NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives, 2000, Marcel Dekker Inc., New York y U. Wahner et al., Macromolecular Chemistry and Physics, 2003, 204, 1738. Los parámetros experimentales se ajustan para asegurar la medición de espectros cuantitativa para esta tarea específica como, por ejemplo, en: S. Berger y S. Braun, 200 and More NMR Experiments: A Practical Course, 2004, Wiley-VCH, Weinheim. Las cantidades se calculan utilizando relaciones simples corregidas de las integrales de señal de sitios representativos de una manera conocida en la técnica.

20 **La viscosidad intrínseca** se mide según la DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).

El módulo de tracción se evalúa según la norma ISO 527-1 (velocidad de la cruceta = 1 mm/min; 23 °C) utilizando muestras moldeadas por inyección como se describe en EN ISO 294 hasta 1 (muestra de ensayo de usos múltiples como se describe en la norma ISO 527-2).

25 **Prueba de impacto Charpy:** la resistencia al impacto de muesca Charpy (Charpy NIS) se mide según la norma ISO 1eA 179 a 23 °C y -20 °C, respectivamente, utilizando especímenes de prueba de barras moldeadas por inyección según ISO 294-1. La preparación de especímenes de prueba de moldeado por compresión se realizó de acuerdo con ISO 293.

30 **Temperatura de cristalización Tc**

La temperatura de cristalización se determina por calorimetría de barrido (DSC) de medición diferencial de acuerdo con ISO 11357-1,2,3 a una velocidad de enfriamiento de 10 K/min después de un primer calentamiento a 200 °C.

35 **Temperatura de fusión Tm**

Temperatura de fusión (temperatura pico) Tm se midió por DSC según la norma ISO 11357-1,2,3 en el segundo calor a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

40 **Los solubles en xileno (XCS, % en peso):** El contenido de solubles en xileno (XCS) se determina a 23 °C según la norma ISO 6427.

45 **El contenido de gel** se supone que es idéntico a la fracción (XHI) insoluble de xileno caliente, que se determina mediante la extracción de 1 g de muestra de polímero finamente cortado con 350 ml de xileno en un extractor Soxhlet durante 48 horas a la temperatura de ebullición. La cantidad sólida restante se secó a 90 °C y se pesó para determinar la cantidad insolubles.

50 **Fracción de caucho amorfo de los solubles en xileno (AM) - Determinación de AM**

La solución del segundo matraz de 100 ml en el análisis de solubles en xileno se trata con 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. El precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 90 °C.

$$AM = (100 \times m_2 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

55 m_0 = cantidad inicial de polímero (g)

m_2 = peso del precipitado (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 = volumen de muestra analizada (ml)

60 **Comportamiento de endurecimiento por deformación (resistencia a la fusión):**

65 Para caracterizar el grado de endurecimiento por deformación de las composiciones poliméricas de la presente invención, las propiedades reológicas de los polímeros tratados y no tratados fueron probadas en un instrumento estándar Physica en combinación con un sistema de Reología SER extensional. Las mediciones se realizaron a 180

°C y a diferentes velocidades de deformación de Hencky. El método se describe en detalle en M. Sentmanat et al., "Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform", J. Rheol. 49 (2005), 585 a 606. En la presente invención, se aplica siguiente procedimiento para llevar a cabo los experimentos extensionales SER:

Configuración experimental

Se utiliza un Paar Physica MCR300, equipado con una unidad de control de temperatura TC30 y un horno CTT600 (calentamiento por convección y radiación) y un dispositivo extensional SERVOP1-025 con sensor de temperatura y un software RHEOPLUS/32 v2.66.

Preparación de la muestra

Gránulos estabilizados se moldearon por compresión a 220 °C (tiempo de gel de 3 minutos, tiempo de presión 3 min, tiempo de moldeo total 3 + 3 = 6 min) en un molde a una presión suficiente para evitar burbujas en la muestra, se enfrió a temperatura ambiente y se cortaron tiras de 0,7 mm de grosor a una placa de la que se cortan tiras de una anchura de 10 mm y una longitud de 18 mm.

Comprobación del dispositivo SER

Debido a las bajas fuerzas que actúan sobre las muestras estiradas a espesores finos, cualquier fricción esencial del dispositivo se deterioraría la precisión de los resultados y tiene que ser evitada.

Con el fin de asegurarse de que la fricción del dispositivo sea menos que un umbral de 5×10^{-3} mNm (Milli-Newton-metro) que es necesario para mediciones precisas y correctas, el siguiente procedimiento de verificación se lleva a cabo antes de cada medición:

- El dispositivo está configurado a la temperatura de prueba (180 °C) durante 30 minutos mínimo sin muestra en presencia de las abrazaderas
- Una prueba estándar con $0,3 \text{ s}^{-1}$ se lleva a cabo con el dispositivo de la temperatura de prueba (180 °C)
- El par (medido en mNm) y se registra en función del tiempo
- El par no debe exceder un valor de 5×10^{-3} mNm para asegurarse de que la fricción del dispositivo se encuentra en un rango aceptablemente bajo

Realización del experimento

El dispositivo se calienta durante 20 minutos a la temperatura de ensayo (180 °C medida con el termopar fijado al dispositivo SER) con pinzas, pero sin la muestra. Posteriormente, la muestra (0,7 x 10 x 18mm), preparado como se ha descrito anteriormente, se sujeta en el dispositivo caliente. La muestra se deja fundir durante 2 minutos antes de iniciar el experimento.

Durante el experimento de estiramiento bajo atmósfera inerte (nitrógeno) a velocidad de deformación de Hencky constante, el par se registra como función del tiempo a condiciones isotérmicas (medido y controlado con el termopar fijado al dispositivo SER).

Después de estirar, el dispositivo se abre y la película estirada (que está enrollada en la batería) es inspeccionada. Se requiere una extensión homogénea. Puede juzgarse visualmente a partir de la forma de la película estirada sobre los tambores si el estiramiento de la muestra ha sido homogéneo o no. La cinta debe estar enrollada simétricamente en ambos tambores, pero también simétricamente en la mitad superior e inferior del espécimen.

Si el estiramiento simétrico se confirma, la viscosidad de elongación transitoria se calcula a partir del par registrados como se describe en M. Sentmanat et al., "Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform", J. Rheol. 49 (2005), 585 a 606.

Para la evaluación del endurecimiento por deformación, el valor $SH_{3,0/2,5}$ se calcula como sigue:

$$SH_{3,0/2,5} = (\log \eta_{3,0}^e) - (\log \eta_{2,5}^e) / (\log(3,0) - \log(2,5))$$

donde log es el logaritmo de Brigg y $\eta_{3,0}^e$ y $\eta_{2,5}^e$ son las viscosidades de elongación a 3,0 y 2,5% de deformación, respectivamente. Cuanto mayor sea el valor $SH_{3,0/2,5}$, mayor es el endurecimiento por deformación.

Prueba de deformación por calor (HPT)

El HPT es una prueba modificada de la norma EN 60811-3-1 con respecto a las temperaturas, pesos y tiempos. Con el fin de simular los casos reales se seleccionan las siguientes condiciones de ensayo.

- 135 °C durante 4 horas

Tres muestras de cada material se colocan en un horno (135 °C/4 horas). Un cuchillo con una carga de 1447 g se coloca en cada una de las muestras. Las muestras se enfrían inmediatamente después del final de la prueba y se mide la deformación de la muestra. El equipo de prueba se pone en el horno antes de que comience la prueba por lo que la plataforma de metal tiene la misma temperatura que el horno cuando se colocan las muestras.

Las muestras son 10 x 10 x 20 mm. La barra en el banco de pruebas simulando el conductor del cable se saca de la norma EN 60811-3-1

Rigidez dieléctrica (EB63%)

La medida sigue a la norma IEC 60243-parte 1 (1988). El método describe una manera de medir la resistencia a ruptura eléctrica para materiales de aislamiento sobre placas moldeadas por compresión.

Eb: La intensidad de campo eléctrico en la muestra de ensayo en el que se produce una avería. En placas y películas homogéneas esto corresponde a la fuerza ruptura eléctrica dividida por el espesor de la placa/lámina (d), unidad: kV/mm.

La rigidez dieléctrica se determina a 50 Hz en un gabinete de alta tensión con barras de metal como electrodos como se describe en IEC60243-1 (4.1.2). La tensión se eleva sobre la película/placa en 2 kV/s hasta que se produzca una avería.

Prueba de flexión en frío

La prueba de flexión en frío (ensayo de tres puntos de mezcla en frío) se lleva a cabo en una máquina de ensayo universal (Zwick Z010) en 50 mm/min. sobre moldeado por compresión y se cortan especímenes (80 x 10 x 2mm).

El montaje experimental consiste en el ensayo de flexión de tres puntos inverso junto con un sistema de detección óptica.

La configuración mecánica consiste en: una parte fija, con una luz de 40 mm; una parte móvil (percutor de doblado), donde una fuente de luz se ha fijado en la parte inferior y en el que el sensor óptico se fija en una barra vertical.

Esta configuración garantiza que la distancia entre la fuente de luz y el sensor óptico se mantiene constante durante la prueba, requisito previo para una buena reproducibilidad de las mediciones.

Se determinan dos parámetros diferentes:

- (a) ángulo de doblado al que se produce el blanqueamiento por tensión (SW) [°], el ángulo SW. Se correlaciona con una fuerte caída de la respuesta óptica durante el doblado.
- (b) tamaño residual de las zonas de blanqueamiento inmediatamente después de una flexión de 90°. [medido en mm], llamado Res-SW 90 grados.

El ángulo de flexión de blanqueamiento por tensión se determina como sigue:

Se registran la desviación de fuerza y la curva de deflexión de la señal óptica. Al comienzo de la prueba, la señal óptica se establece en 100%. La ocurrencia de fractura blanca se correlaciona con una fuerte caída en la curva de deflexión de la señal óptica. La iniciación de blanqueamiento por tensión se evalúa de la siguiente manera: Una tangente se aplica al punto de inflexión de la curva de deflexión de la señal óptica (no mostrado). La intersección de la tangente y la línea que denota la señal óptica a 100% es el punto donde se inicia el blanqueamiento por tensión. Ese punto determina la fuerza de blanqueamiento por tensión y la energía y la elongación y la distancia de la tensión de blanqueamiento. Esta última permite calcular de forma automatizada el ángulo de tensión de blanqueamiento con la ayuda de fórmulas trigonométricas. Tomando una geometría de la muestra definida y la distancia en las pruebas anteriores evaluada a 90 °C permite calcular el ángulo en la distancia medida.

El tamaño residual de una zona de blanqueamiento después de la descarga se determina como sigue:

Las pruebas se llevaron a cabo a una desviación correspondiente a un ángulo de 90°.

La muestra se descargó a continuación de forma instantánea (velocidad de la cruceta: 400 mm/min). El tamaño del área de blanqueamiento se mide inmediatamente después la prueba usando un calibrado de deslizamiento. El valor obtenido se introduce manualmente en una hoja de resultados; los promedios se calculan automáticamente.

Preparación de los Ejemplos:

La composición de polipropileno CE1 (copolímero de propileno heterofásico (H)) fue producida en una planta piloto de proceso de polimerización de múltiples etapas que consiste en un reactor de bucle y dos reactores de fase gas usando un catalizador de Ziegler Natta preparado según el ejemplo 8 del documento WO 2004/029112, excepto que el cloruro de dietilaluminio fue utilizado como un compuesto de aluminio en lugar de trietilaluminio. Como donante externo se utiliza dicitopentil dimetoxisilano y TEAL como cocatalizador. En el reactor de bucle (temperatura de bucle de 75 °C, la cuota de bucle de la matriz dividida 50%) y el primer reactor de fase gaseosa (1.GPR temperatura de 85 °C), se produjo una matriz de copolímero al azar de propileno con un contenido de etileno de 4,1% en peso y MFR de 0,90 g/10 min. La matriz de polímero se transfirió al segundo reactor de fase gaseosa (GPR 2. temperatura 80 °C), donde se sintetizó un copolímero de etileno-propileno elastomérico (EPR). La composición final tenía un valor de MFR de 0,80 g/10 min, un valor de xileno soluble en frío (XCS) del 27,5% en peso y la viscosidad intrínseca de AM era 2,5 dl/g. El contenido de etileno de la parte XCS era 32,0% en peso. El contenido total de etileno en la composición entera era 15,5% en peso.

El copolímero EBA (un copolímero acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C')) es un copolímero de acrilato etileno-butilo con un contenido de acrilato de butilo de 17,0% en peso y una densidad de 924,5 kg/m³ y MFR2 (190 °C, 2,16 kg) de 0,85 g/10 min.

El copolímero EMA (un copolímero de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C')) es un copolímero de acrilato de metil etileno con un contenido de acrilato de metilo de 18,0% en peso y una densidad de 940kg/m³ y MFR2 (190 °C, 2,16 kg) de 2,00 g/10 min.

La preparación de los ejemplos comparativos y los ejemplos de la invención se llevó a cabo mediante la mezcla de los componentes utilizando los parámetros de la extrusora de doble husillo y de procesamiento descritas en las páginas 33 y 34. En los ejemplos de la invención E1 a E3 la modificación química con el monómero insaturado bifuncionalmente se llevó a cabo sólo con CE1. En los ejemplos de la invención E4 a E6 la modificación química con el monómero insaturado bifuncionalmente se llevó a cabo con una mezcla de CE1 y un copolímero de acrilato de butil etileno (EBA). La composición y propiedades de los ejemplos y ejemplos comparativos se resumen en las Tablas 1 a 4. 1,3 butadieno se utilizó como monómero insaturado bifuncionalmente y t-butilo peroxi isopropil carbonato se utilizó como agente formador de radicales libres. Los ejemplos de la invención E7, E8 son versiones modificadas del ejemplo E5, que incluyen agentes de α -nucleación. El agente de nucleación polimérico se preparó como en WO9924479 ejemplo 2. En el ejemplo de la invención E9 la modificación química con el monómero insaturado bifuncionalmente se llevó a cabo con una mezcla de CE1 y un copolímero de acrilato de metil etileno (EMA).

Tabla 1: Modificación de polipropileno blando en combinación con la adición de copolímeros de acrilato de alquilo etileno

	Unidad	CE 1	CE 2	CE 3	CE4	E1	E2	E3
CE 1	[% en peso]	100	99,75	80	80	89,75	79,75	69,75
Copolímero EBA	[% en peso]	-	-	20	-	10	20	30
Copolímero EMA	[% en peso]	-	-	-	20	-	-	-
Agente formador de radicales libres	[% en peso]	-	0,15	-	-	0,15	0,15	0,15
Monómero bifuncional insaturado	[% en peso]	-	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1
Valor MFR	[g/10 min]	1,2	0,6	1,0	0,8	1,6	2,1	1,6
Contenido de gel	[% en peso]	0,00	0,26	0,13	0,15	0,25	0,23	0,26
Módulo de tracción	[MPa]	465	425	355	342	357	297	276
Resistencia al impacto a 23 °C	[kJ/m ²]	94	88	82	84	89	82	81
Resistencia al impacto a -20 °C	[kJ/m ²]	8,2	10	25	8	12	69	84

SH _{3,0/2,5} velocidad de deformación de Hencky de 3s ⁻¹		ruptura	0,73	-	-	-	-	-
Rigidez dieléctrica a la rotura EB63%	[kV/mm]	83	85	-	-	-	-	79

Tabla 2: Modificación de polipropileno blando en combinación con la adición de copolímeros de acrilato de alquilo etileno

	Unidad	E4	E5	E6	E7	E8	E9
CE 1	[% en peso]	89,4	79,4	69,4	77,4	79,3	79,4
Copolímero EBA	[% en peso]	10	20	30	20	20	0
Copolímero EMA	[% en peso]	0	0	0	0	0	20
Agente de nucleación polimérico	[% en peso]	0	0	0	2	0	0
Millad 3988	[% en peso]	0	0	0	0	0,1	0
Agente formador de radicales libres	[% en peso]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Monómero insaturado bifuncionalmente	[% en peso]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Valor MFR	[g/10 min]	1,5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0
Contenido de gel	[% en peso]	0,28	0,31	0,30	0,27	0,23	0,22
Módulo de tracción	[MPa]	364	313	276	320	349	325
Resistencia al impacto a 23 °C	[kJ/m ²]	90	86	80	85	83	83
Resistencia al impacto a -20 °C	[kJ/m ²]	11	67	86	62	71	71
SH _{3,0/2,5} en velocidad de deformación de Hencky		1,26	1,30	1,03	-	-	1,60
Rigidez dieléctrica a la rotura EB63%	[kV/mm]	84	79	80	86	76	-

5

Tabla 3: Resistencia al blanqueamiento por tensión

Temperatura	23 °C	0 °C		-20 °C	
Parámetro	Res-SW90 °	Ángulo SW	Res-SW90 °	Ángulo SW	Res-SW90 °
Unidad	[mm]	[°]	[mm]	[°]	[mm]
CE 1	0,9	29,2	3,5	15,9	4,8
CE 2	0,0	53,2	1,8	22,1	4,0
CE 3	0,2	33,8	3,5	21,4	4,0
CE 4	0,3	40,8	2,9	24,1	4,6
E 1	0,0	61,9	1,1	24,6	3,5
E 2	0,0	71,1	0,5	34,7	2,8
E 3	0,0	-	0,0	39,3	2,2
E 4	0,0	52,5	1,6	24,2	4,3
E 5	0,0	72,9	0,2	33,0	2,8
E 6	0,0	-	0,0	42,3	2,1

E 7	0,0	58,4	1,8	28,3	3,0
E 8	0,0	50,2	1,9	24,1	3,2
E 9	0,0	-	0,0	37,4	2,7

Tabla 4: deformación por calor a 135 °C

Deformación	Parámetro
Unidad	[%]
E2	8
E5	4

Tabla 5: temperatura de fusión DSC y de cristalización

5

Parámetro	Temperatura fusión	Temperatura cristalización
Unidad	°C	°C
CE 1	145	103
CE 2	145	104
CE 3	145	103
CE 4	144	103
E 1	144	103
E 2	144	106
E 3	145	105
E 4	145	106
E 5	144	106
E 6	144	103
E 7	150	113
E 8	148	115
E 9	144	104

REIVINDICACIONES

1. Cable que comprende al menos un conductor y una o más capa(s) de revestimiento, en el que al menos una capa de revestimiento es una capa de cable que comprende una composición de polímero de propileno que comprende
- (a) al menos 36,0% en peso de un polipropileno (A)
 (b) no más de 50,0% en peso de un copolímero elastomérico (E) que comprenden unidades derivadas de
- Propileno y
 - Etileno y/o α -olefina C4 a C20 y
- (c) al menos 10,0% en peso de un polímero de etileno polar (C),
- en donde los porcentajes se basan en la cantidad total de la composición de polímero de propileno y en donde
- (i) el polipropileno (A) constituye una matriz en la que el copolímero elastomérico (E) y/o opcionalmente el polímero de etileno polar (C) se dispersa dentro de la matriz,
 (ii) la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene un contenido de gel medido de acuerdo con el método dado en la descripción de igual o mayor que 0,20% en peso, y
 (iii) dicha composición comprende adicionalmente unidades (D) derivadas de al menos un monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o al menos un polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente que tiene $M_n \leq 10000$ g/mol (seg) (D'').
2. Cable según la reivindicación 1, en el que dicha capa de cable y/o dicha composición tiene un endurecimiento por deformación $SH_{3,0/2,5}$ de (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) medidos de acuerdo con el método dado en la descripción de al menos 0.5,
3. Cable que comprende al menos un conductor y una o más capa(s) de revestimiento, en el que al menos una capa de revestimiento es una capa de cable que comprende una composición de polímero de propileno que comprende
- (a) al menos 36,0% en peso de un polipropileno (A)
 (b) no más de 50,0% en peso de un copolímero elastomérico (E) que comprenden unidades derivadas de
- propileno y
 - etileno y/o α -olefina C4 a C20 y
- (c) al menos 10,0% en peso de un polímero de etileno polar (C),
- donde los porcentajes se basan en la cantidad total de la composición de polímero de propileno y en donde
- (i) el polipropileno (A) constituye una matriz en la que el copolímero elastomérico (E) y opcionalmente el polímero de etileno polar (C) se dispersan dentro de la matriz,
 (ii) la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene un endurecimiento por deformación $SH_{3,0/2,5}$ (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) medidos de acuerdo con el método dado en la descripción de al menos 0,5, y
 (iii) dicha composición comprende adicionalmente unidades (D) derivadas de al menos un monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o al menos de un polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D'').
4. Cable según la reivindicación 3, en el que dicha la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene un contenido de gel medido de acuerdo con el método dado en la descripción de igual o mayor que 0,20% en peso.
5. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa de cable y/o dicha composición
- (a) es α -nucleada,
 y/o
 (b) tiene un índice de ramificación g' medido de acuerdo con el método dado en la descripción de menos de 1,0,
 y/o
 (c) tiene un contenido de gel medido de acuerdo con el método dado en la descripción de igual o inferior a

1,00% en peso.

6. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de cable comprende al menos 90% en peso de la composición de polímero de propileno.

7. Cable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que

(a) el polipropileno (A) y/o el copolímero elastomérico (E), pero no el polímero de etileno polar (C)

o

(b) el polipropileno (A), el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C)

se hayan modificado químicamente debido al monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y/o el polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D").

8. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno (A) es un copolímero de propileno (A") que comprende unidades derivadas de

(i) propileno y

(ii) seleccionado del grupo que consiste en etileno y α -olefina C4, α -olefina C5, α -olefina C6, α -olefina C7, α -olefina C8, α -olefina C9, α -olefina C10, α -olefina C11, α -olefina C12, α -olefina C13, α -olefina C14, α -olefina C15, α -olefina C16, α -olefina C17, α -olefina C18, α -olefina C19, α -olefina C20 y mezclas de las mismas,

y en el que la cantidad de unidades derivadas de (ii) no es más de 8,0% en peso dentro del polímero de propileno (A).

9. Cable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

(a) la cantidad de unidades derivadas de propileno en la fracción soluble en xileno en frío (XCS), determinada a 23 °C según la norma ISO 6427, de la mezcla del polipropileno (A) y el copolímero elastomérico (E) es al menos 50% en peso,

y/o

(b) en que la viscosidad intrínseca, medida de acuerdo con DIN ISO 1628/1, octubre de 1999, en decalina a 135 °C, de la fracción soluble en frío en xileno (XCS), determinada a 23 °C según la norma ISO 6427, de la mezcla de del polipropileno (A) y el copolímero elastomérico (E) está en el intervalo de 1,0 a 4,0 dl/g.

10. Cable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de etileno polar (C) es un copolímero de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C'), preferentemente el polímero de etileno polar (C) es o bien un copolímero de butil acrilato de etileno (EBA) o un metil acrilato de etileno (EMA).

11. Cable según la reivindicación 10, en el que

(a) el contenido de acrilato de alquilo en el copolímero de acrilato de alquilo etileno C1 a C8 (C') es al menos 10,0% en peso,

y/o

(b) los monómeros insaturados bifuncionalmente utilizados para las unidades (D) se seleccionan de entre el grupo que consiste en compuestos de divinilo, compuestos alílicos y dienos.

12. Uso de una composición de polímero de propileno que comprende

(a) al menos 36,0% en peso de un polipropileno (A)

(b) no más de 50,0% en peso de un copolímero elastomérico (E) que comprenden unidades derivadas de

- propileno y

- etileno y/o α -olefina C4 a C20 y

(c) al menos 10,0% en peso de un polímero de etileno polar (C),

en el que los porcentajes se basan en la cantidad total de la composición de polímero de propileno y en donde

(i) el polipropileno (A) constituye una matriz en la que el copolímero elastomérico (E) y opcionalmente el polímero de etileno polar (C) se dispersa dentro de la matriz,

(ii) la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene

α) un contenido de gel medido de acuerdo con el método dado en la descripción igual o mayor que

0,20% en peso

y/o

β) un endurecimiento por deformación $SH_{3,0/2,5}$ (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) medidos de acuerdo con el método dado en la descripción de al menos 0,5, y

5

(iii) dicha composición comprende adicionalmente unidades (D) derivadas de al menos un monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y, o al menos de un polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''),

10

para mejorar la resistencia al blanqueamiento por tensión, es decir para alcanzar un ángulo de blanqueamiento por tensión de al menos 24° a -20°C .

13. Uso de una composición de polímero de propileno que comprende

15

(a) al menos 36,0% en peso de un polipropileno (A)

(b) no más de 50,0% en peso de un copolímero elastomérico (E) que comprenden unidades derivadas de

- propileno y

- etileno y/o α -olefina C4 a C20 y

20

(c) al menos 10,0% en peso de un polímero de etileno polar (C),

en el que los porcentajes se basan en la cantidad total de la composición de polímero de propileno y en donde

25

(i) el polipropileno (A) constituye una matriz en la que el copolímero elastomérico (E) y opcionalmente el polímero de etileno polar (C) se dispersa dentro de la matriz,

(ii) la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene

30

α) un contenido de gel se midió de acuerdo con el método dado en la descripción de igual o mayor que 0,20% en peso

y/o

β) un endurecimiento por deformación $SH_{3,0/2,5}$ (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) medidos de acuerdo con el método dado en la descripción de al menos 0,5, y

35

(iii) dicha composición comprende adicionalmente unidades (D) derivadas de al menos un monómero(s) insaturado bifuncionalmente (D') y, o al menos de un polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''),

40

como una capa de cable.

14. El uso de una capa de cable que comprende una composición de polímero que comprende

45

(a) al menos 36,0% en peso de un polipropileno (A)

(b) no más de 50,0% en peso de un copolímero elastomérico (E) que comprenden unidades derivadas de

- propileno y

- etileno y/o α -olefina C4 a C20 y

50

(c) al menos 10,0% en peso de un polímero de etileno polar (C),

en el que los porcentajes se basan en la cantidad total de la composición de polímero de propileno y en donde

55

(i) el polipropileno (A) constituye una matriz en la que el copolímero elastomérico (E) y opcionalmente el polímero de etileno polar (C) se dispersa dentro de la matriz,

(ii) la capa de cable y/o la composición de polímero de propileno tiene

60

α) un contenido de gel medido de acuerdo con el método dado en la descripción de igual o mayor que 0,20% en peso

y/o

β) un endurecimiento por deformación $SH_{3,0/2,5}$ de (a una velocidad de deformación de Hencky de 3 s^{-1}) medidos de acuerdo con el método dado en la descripción de al menos 0,5, y

65

(iii) dicha composición comprende adicionalmente unidades (D) derivadas de al menos un monómero(s)

insaturado bifuncionalmente (D') y, o al menos de un polímero(s) de bajo peso molecular insaturado multifuncionalmente (D''),

para cables.

15. Proceso para la fabricación de un cable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 que comprende las etapas de

(a.1) mezclar el polímero de propileno (A) y el copolímero elastomérico (E),
 (a.2) añadir monómeros insaturados bifuncionalmente (D') y/o polímeros de peso molecular bajo insaturados multifuncionalmente (D'') obteniendo una mezcla (I),
 (a.3) iniciar una modificación química de la mezcla (I) obteniendo una mezcla (II),
 (a.4) añadir posteriormente el polímero de etileno polar (C) a la mezcla (II) obteniendo una mezcla (III) y
 (a.5) extrudir dicha mezcla (III) a una capa de cable o extrudir dicha mezcla (III) sobre un conductor o conductores y posteriormente solidificarla (en un baño de agua) a velocidades de línea de hasta 400 m/min,

o

(b.1) mezclar el polímero de propileno (A), el copolímero elastomérico (E) y el polímero de etileno polar (C),
 (b.2) añadir monómeros insaturados bifuncionalmente (D') y/o polímeros de peso molecular bajo insaturados multifuncionalmente (D'') obteniendo una mezcla (I),
 (b.3) iniciar una modificación química de la mezcla (I) obteniendo una mezcla (II),
 (b.4) extrudir dicha mezcla (II) sobre un conductor o conductores y posteriormente solidificarla (en un baño de agua) a velocidades de línea de hasta 400 m/min.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que

(a) la etapa (a.2) o (b.2) se lleva a cabo mediante el uso de un agente formador de radicales libres de descomposición térmica,
 y/o
 (b) la composición de polímero de propileno es α -nucleada mediante la adición de un agente de α -nucleación.

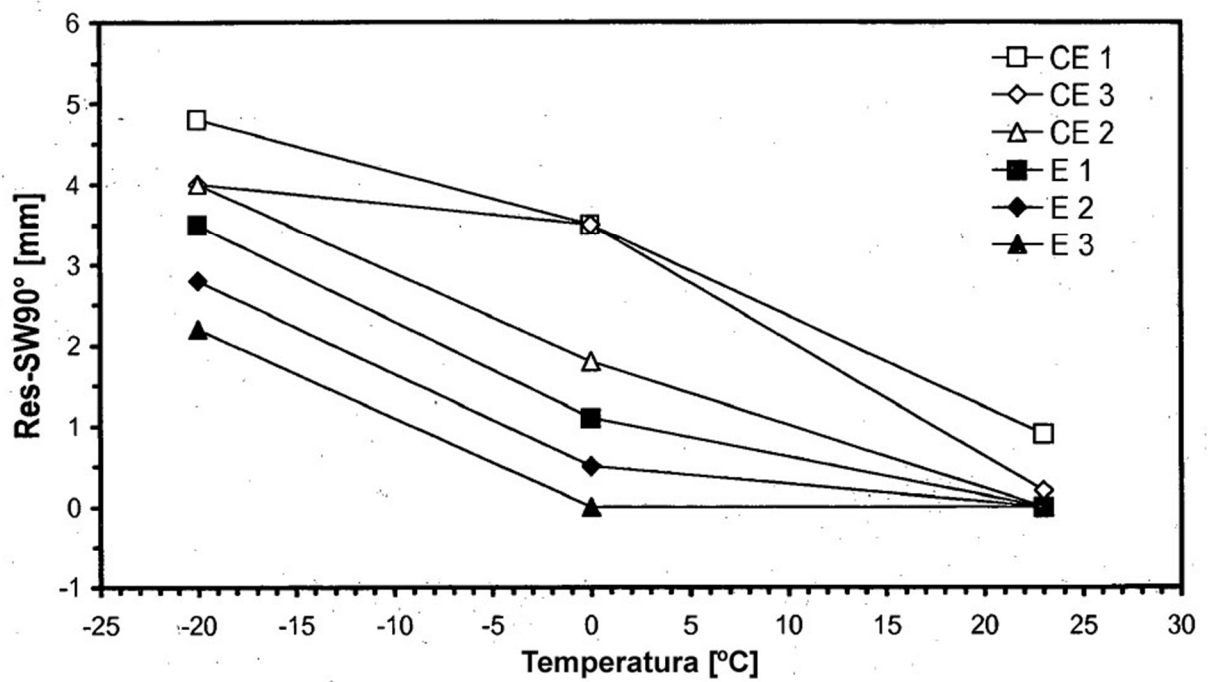


Figura 1: Dependencia de temperatura de Res-SW90 °

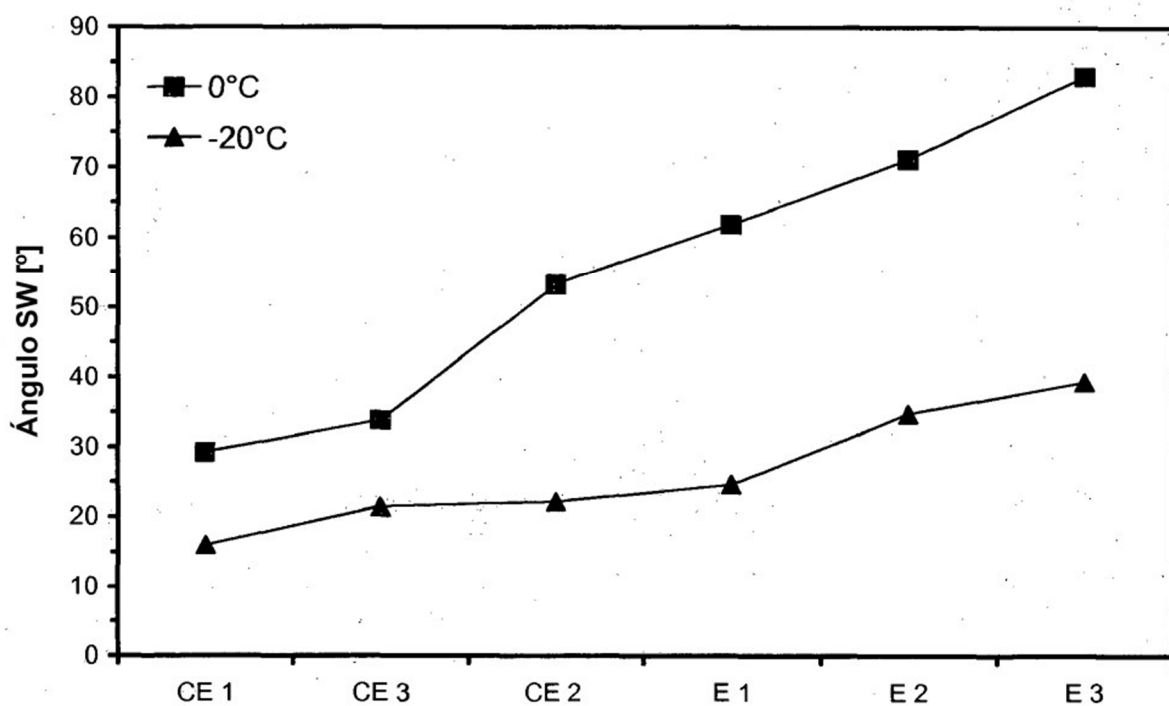


Figura 2: Dependencia de temperatura del ángulo SW

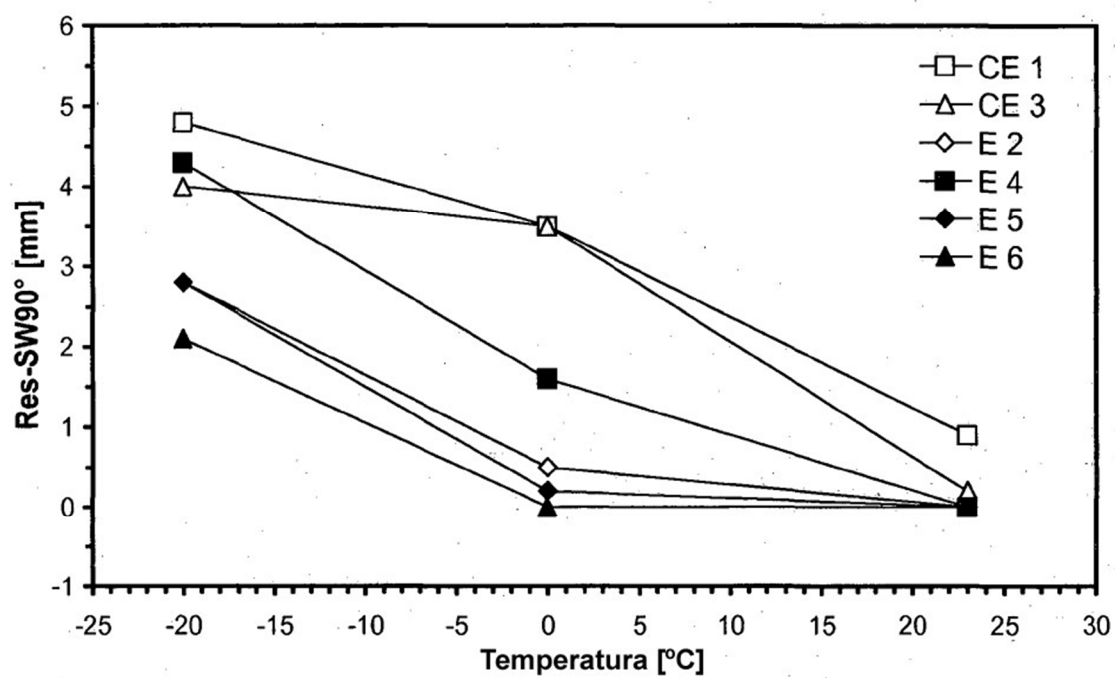


Figura 3: Dependencia de temperatura de Res-SW90

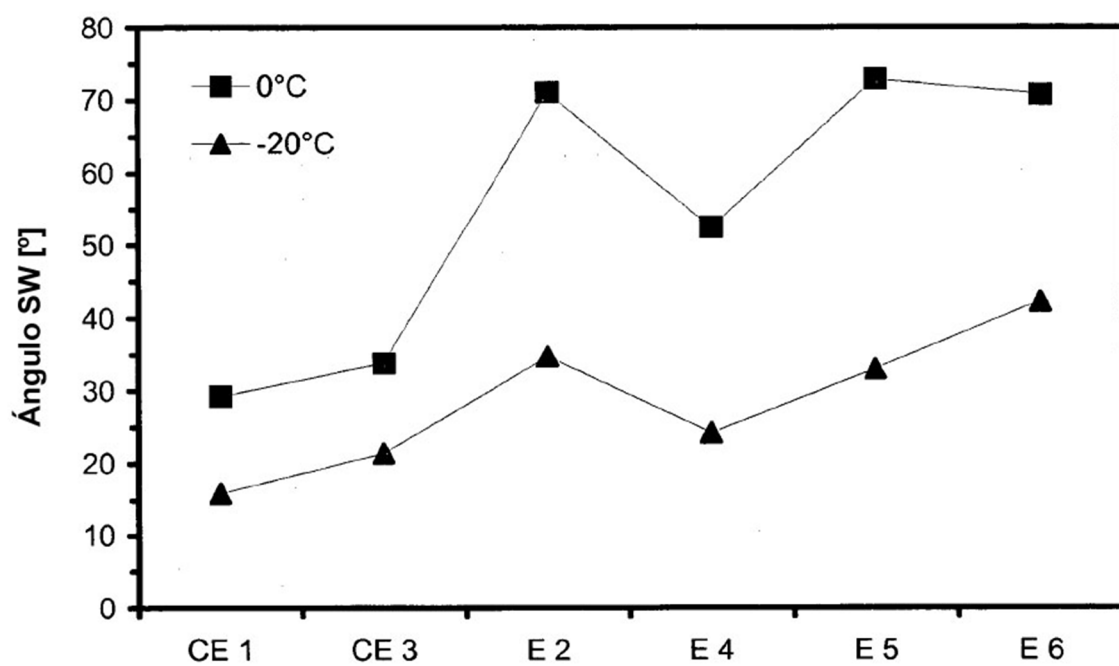


Figura 4: Dependencia de temperatura del ángulo SW