



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0714149-1 A2**

(22) Data de Depósito: 09/07/2007
(43) Data da Publicação: 26/12/2012
(RPI 2190)



* B R P I 0 7 1 4 1 4 9 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
H01B 3/44
H01B 7/02
H01B 9/00

(54) **Título:** CAMADA DE CABO SOBRE BASE DE POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA À INTERRUPÇÃO ELÉTRICA

(30) **Prioridade Unionista:** 10/07/2006 EP 060142692

(73) **Titular(es):** Borealis Technology Oy

(72) **Inventor(es):** Eberhard Ernst, Hans Eklind, Lauri Huhtanen, Manfred Stadlbauer, Wendy Loyens

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007006058 de 09/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/006531 de 17/01/2008

(57) **Resumo:** CAMADA DE CABO SOBRE BASE DE POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA À INTERRUPÇÃO ELÉTRICA. A presente invenção refere-se a uma camada de cabo compreendendo polipropileno, em que a dita camada e/ou o polipropileno compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 0500 determinada por técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), em que a dita fração cristalina compreende uma parte que cristaliza em ou abaixo de 140oC e a dita parte representa pelo menos 10% em peso da dita fração cristalina.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CAMADA DE CABO SOBRE BASE DE POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA À INTERRUPTÃO ELÉTRICA**".

5 A presente invenção refere-se a uma camada de cabo sobre base de polipropileno com alta resistência à interrupção elétrica. Além disso, ela refere-se a um processo para a preparação de uma tal camada de cabo e a cabos compreendendo pelo menos uma destas camadas.

10 Atualmente, polietileno é usado como o material de escolha para o isolamento e camadas semicondutoras em cabos de energia devido à facilidade de processamento e as propriedades elétricas benéficas. De modo a assegurar boas propriedades de operação na temperatura de operação requerida, existe necessidade de reticular polietileno tanto com peróxidos ou silanos. Entretanto, como um resultado de reticulação, existem menos opções de reciclagem e há limitada velocidade de processamento devido à dependência sobre a velocidade de reticulação. Como estas são significantes desvantagens, substituição de polietileno reticulado para camadas de cabos é de grande interesse.

15 Um potencial candidato para substituição é polipropileno. Entretanto, polipropileno preparado através do uso de catalisadores Ziegler-Natta usualmente tem baixos valores de resistência à interrupção elétrica.

20 É claro, qualquer material de substituição a ser escolhido ainda deve ter boas propriedades mecânicas e térmicas permitindo operação de corrida longa livre de falha do cabo de energia. Além disso, qualquer aperfeiçoamento em processabilidade não deve ser obtida às custas de propriedades mecânicas e qualquer balanço aperfeiçoado de processabilidade e propriedades mecânicas ainda deve resultar em um material de alta resistência à interrupção elétrica.

25 EP 0 893 802 A1 descreve camadas de revestimento de cabo compreendendo uma mistura de um homopolímero ou copolímero de propileno cristalino e um copolímero de etileno com pelo menos uma alfaolefina. Para a preparação de ambos componentes poliméricos, um catalisador metalloceno pode ser usado. Propriedades de resistência à interrupção elétrica

não são discutidas.

Considerando os problemas esboçados acima, é um objetivo da presente invenção prover uma camada de cabos de alta resistência à interrupção elétrica e tendo um bom balanço entre processabilidade e propriedades mecânicas.

A presente invenção é baseada na verificação de que um aumento em resistência à interrupção elétrica em combinação com boa processabilidade e propriedades mecânicas pode ser obtido com polipropileno através da escolha de um grau específico de ramificação da cadeia principal polimérica. Em particular, o polipropileno da presente invenção mostra um específico grau de ramificação de cadeia curta. Na medida em que o grau de ramificação afeta em alguma extensão a estrutura cristalina do polipropileno, em particular a distribuição de espessura de lamelas, uma definição alternativa do polímero da presente invenção pode ser feita através do seu comportamento de cristalização.

Em uma primeira realização da presente invenção, uma camada de cabo é provida compreendendo polipropileno, onde a dita camada e/ou o polipropileno tem um índice de endurecimento de deformação ($SHI@1s^{-1}$) de pelo menos 0,15 medido em uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de $1,00 s^{-1}$ em uma temperatura de $180^{\circ}C$, onde o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de resistência de tensão ($lg(\eta_{\varepsilon}^+)$) como uma função do logaritmo para a base 10 da deformação Hencky ($lg(\varepsilon)$) na faixa de deformações Hencky entre 1 e 3.

A camada de cabos e/ou o componente polipropileno da camada de acordo com a presente invenção é caracterizada em particular por propriedades de fluxo de fusão de extensão. O fluxo de extensão, ou deformação que envolve o estiramento de um material viscoso, é o tipo dominante de deformação em convergir e espremer fluxos que ocorrem em típicas operações de processamento de polímero. Medições de fluxo de fusão de extensão são particularmente úteis em caracterização de polímero pois elas são muito sensíveis à estrutura molecular dos sistema polimérico sendo testado.

Quando a verdadeira taxa de extensão de deformação, também referida como a taxa de deformação Hencky, é constante, extensão simples é dita ser um "fluxo forte" no sentido de que ele pode gerar um grau muito maior de orientação e estiramento molecular que fluxos em cisalhamento simples.

5 Como uma consequência, fluxos que podem ser estendidos são muito sensíveis a efeitos macroestruturais e cristalinidade, como ramificação de cadeia curta, e como tais podem ser mais descritivos com relação a caracterização de polímero que outros tipos de medição reológica de volume que aplicam fluxo de cisalhamento.

10 Da mesma maneira um requisito desta invenção é que a camada de cabos e/ou o componente polipropileno da camada de cabos tenha um índice de endurecimento de deformação ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de pelo menos 0,15, mais preferido de pelo menos 0,20, ainda mais preferido o índice de endurecimento de deformação ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) está na faixa de 0,15 a 0,30, como 0,15
15 a abaixo de 0,30, e ainda mais preferido na faixa de 0,15 a 0,29. Ainda em uma realização é preferido que a camada de cabos e/ou o componente polipropileno da camada de cabo tenha um índice de endurecimento de deformação ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) esteja na faixa de 0,20 a 0,30, como 0,20 a abaixo de 0,30, mais preferido na faixa de 0,20 a 0,29.

20 O índice de endurecimento de deformação é uma medida para o comportamento de endurecimento da fusão de polipropileno. Além disso valores do índice de endurecimento de deformação ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de mais que 0,10 indicam um polímero não-linear, isto é, um polímero ramificado de cadeia curta. Na presente invenção, o índice de endurecimento de deformação
25 ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) é medido através de uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de $1,00\text{ s}^{-1}$ em uma temperatura de 180°C para determinação de comportamento de endurecimento de deformação, onde o índice de endurecimento de deformação ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) é definido como a inclinação da função de crescimento de tensão de tração η_{E}^{+} como uma função da deformação Hencky ε sobre uma
30 escala logarítmica entre 1,00 e 3,00 (vide figura 1). Pelo que a deformação de Hencky ε é definida pela fórmula $\varepsilon = \varepsilon_{\text{H}} t$, onde a taxa de deformação de Hencky ε_{H} é definida pela fórmula

$$\epsilon_H = \frac{2 \cdot \Omega \cdot R}{L_0}$$

com

"L₀" é o comprimento não-suportado, fixado, da amostra de espécime sendo estirada, que é igual à distância de linha de centro entre os tambores mestre

5 e escravo

"R" é o raio do tambores de conclusão equi-dimensiuonais, e

"Ω" é uma taxa de rotação de eixo de acionamento constante.

Por sua vez a função de crescimento de tensão de tração η_E^+ é definida pela fórmula

$$\eta_E^+(\epsilon) = \frac{F(\epsilon)}{\dot{\epsilon}_H \cdot A(\epsilon)}$$

com

$$T(\epsilon) = 2 \cdot R \cdot F(\epsilon)$$

e

$$A(\epsilon) = A_0 \cdot \left(\frac{d_s}{d_M} \right)^{2/3} \cdot \exp(-\epsilon)$$

onde

10 A taxa de deformação de Hencky ϵ_H é definida como para a de-
formação de Hencky ϵ

"F" é a força de estiramento tangencial

"R" é o raio dos tambores de conclusão equidimensionais

"T" é o sinal de torque medido, relacionado à força de estiramento tangencial

15 "F"

"A" é a área de seção transversa instantânea de um espécime fundido esti-
rado

"A₀" é a área de seção seccional do espécime no estado sólido (isto é, antes
de fusão),

20 "d_s" é a densidade em estado sólido e

"d_M" é a densidade de fusão do polímero.

Como já indicado acima, efeitos estruturais como ramificação de
cadeia curta também afetam a estrutura de cristal e o comportamento de
cristalização do polímero. Com relação à primeira realização, é preferido que
25 a camada de cabos e/ou o polipropileno compreenda uma fração cristalina

cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 105°C, determinada pela técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), onde a dita fração cristalina compreende uma parte que durante subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em, ou abaixo de 140°C e a dita parte representa pelo menos 10% em peso da dita fração cristalina. Técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST) será explicada abaixo ainda em detalhes quando discutindo a segunda realização da invenção.

Com a presente invenção, é possível prover uma camada de cabos tendo altos valores de resistência à interrupção elétrica que não são dependentes da quantidade de impurezas tais como resíduos de alumínio e/ou boro resultantes do catalisador. Assim, mesmo quando a quantidade destes resíduos é crescente, uma alta resistência à interrupção elétrica pode ser mantida. Por outro lado, com a presente invenção, é possível obter uma camada de cabos tendo uma quantidade de impurezas muito baixa. Com relação à primeira realização, é preferido que a camada de cabos e/ou o polipropileno tenha um teor de resíduo de alumínio de menos que 25 ppm e/ou um teor de resíduo de boro de menos que 25 ppm.

De acordo com uma segunda realização da presente invenção, uma camada de cabos compreendendo polipropileno é provida, onde a camada de cabos e/ou o polipropileno compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 105°C, determinada pela técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), onde a dita fração cristalina compreende uma parte que durante subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em ou abaixo de 140°C e a dita parte representa pelo menos 10% em peso da dita fração cristalina.

Foi reconhecido que maior resistência falha elétrica é obtível no caso do polímero compreender antes altas quantidades de lamelas finas. Assim a aceitação da camada como uma camada de cabos é independente da quantidade de impurezas presentes no polipropileno mas de suas propriedades cristalinas. A técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST) provê uma possibilidade para determinar a distribuição de espessura lamelar. Antes altas quantidades de frações de polímero cristalizando em meno-

res temperaturas indicam uma alta quantidade de lamelas finas. Assim a camada de cabo inventiva e/ou o polipropileno da camada compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 105°C determinada pela técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), onde a dita fração cristalina compreende uma parte que durante subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em, ou abaixo de 140°C e a dita parte representa pelo menos 10% em peso da dita fração cristalina, mais preferivelmente pelo menos 1% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 20% em peso e ainda mais preferivelmente de pelo menos 25% em peso. SIST é ainda explicada em detalhes nos exemplos.

Como uma alternativa da segunda realização da presente invenção, uma camada de cabos é provida compreendendo polipropileno, onde a dita camada e/ou o polipropileno compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 105°C determinada pela técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), onde a dita fração cristalina compreende uma parte que durante subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em, ou abaixo de temperatura $T = T_m - 3^\circ\text{C}$, onde T_m é a temperatura de fusão, e a dita parte representa pelo menos 45% em peso, mais preferivelmente pelo menos 50% em peso e ainda mais preferivelmente pelo menos 55% em peso da dita fração cristalina.

Em uma terceira realização da presente invenção, uma camada de cabos compreendendo polipropileno é provida, onde a camada e/ou o polipropileno tem um teor de resíduo de alumínio de menos que 25 ppm e/o um teor de resíduo de boro de menos que 25 ppm.

Com relação à terceira realização, é preferido que a camada de cabos e/ou o polipropileno da camada compreenda uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 105°C determinada pela técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), onde a dita fração cristalina compreende uma parte que durante subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em, ou abaixo de 140°C e a dita parte representa pelo menos 10% em peso da dita fração cristalina, mais preferivelmente pelo menos 15% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 20% em

peso e ainda mais preferivelmente pelo menos 25% em peso. Alternativa-
mente é preferido que a camada de cabos e/ou o polipropileno da camada
compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de
200 a 105°C determinada por técnica de segregação isotérmica em etapas
5 (SIST), onde a dita fração cristalina compreende uma parte que durante
subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em, ou a-
baixo de temperatura $T = T_m - 3^\circ\text{C}$, onde T_m é a temperatura de fusão, e a
dita parte representa pelo menos 45% em peso, mais preferivelmente pelo
menos 50% em peso e ainda mais preferivelmente pelo menos 55% em pe-
10 so, da dita fração cristalina.

No que se segue, realizações preferidas serão descritas as
quais se aplicam à primeira, segunda e terceira realizações já definidas aci-
ma.

Preferivelmente, a camada de cabos e/ou o polipropileno da ca-
15 mada compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatu-
ra de 200 a 105°C determinada pela técnica de segregação isotérmica em
etapas (SIST), onde a dita fração cristalina compreende uma parte que du-
rante subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em,
ou abaixo de 140°C e a dita parte representa pelo menos 15% em peso, ain-
20 da mais preferivelmente pelo menos 20% em peso e ainda mais preferivel-
mente pelo menos 25% em peso da dita fração cristalina. Alternativamente e
preferivelmente, a camada de cabos e/ou o polipropileno da camada com-
preende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a
150°C determinada através da técnica de segregação isotérmica em etapas
25 (SIST), onde a dita fração cristalina compreende uma parte que durante
subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em, ou a-
baixo de temperatura $T = T_m - 3^\circ\text{C}$, onde T_m é a temperatura de fusão, e a
dita parte representa pelo menos 50% em peso e ainda mais preferivelmente
pelo menos 55°C em peso da dita fração cristalina.

30 Preferivelmente, a camada de cabos e/ou o polipropileno tem um
índice de endurecimento de deformação ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) na faixa de 0,15 a 0,30
medido em uma taxa de deformação $d\epsilon/dt$ de $1,00\text{ s}^{-1}$ em uma temperatura

de 180°C, onde o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de tensão de tração ($\lg(\eta_E^+)$) como uma função do logaritmo para a base 10 na faixa de deformações Hencky entre 1 e 3.

5 Preferivelmente, a camada de cabos e/ou o polipropileno tem um teor de resíduo de alumínio de menos que 15 ppm, mais preferivelmente menos que 10 ppm, e/ou um teor de resíduo de boro de menos que 15 ppm, mais preferivelmente menos que 10 ppm.

10 Preferivelmente, a camada de cabos e/ou o polipropileno da dita camada de cabos tem solúveis em xileno abaixo de 1,5% em peso, mais preferivelmente abaixo de 1,0% em peso. Um limite inferior preferido de solúveis em xileno é 0,5% em peso. Em uma realização preferida, a camada de cabos e/ou o polipropileno da dita camada de cabos tem solúveis em xileno na faixa de 0,5 a 1,5% em peso. Solúveis em xileno são a parte do polímero solúvel em xileno frio determinada por dissolução em xileno em ebulição e deixando a parte insolúvel cristalizar a partir de solução resfriando (para o processo vide abaixo na parte experimental). A fração de solúveis em xileno contém cadeias de polímero de baixa regularidade estérea e é uma indicação para a quantidade de áreas não-cristalinas.

15 20 Em adição, é preferido que a fração cristalina que cristaliza entre 200 a 105°C determinada por técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST) é pelo menos 90% em peso da camada de cabos total e/ou o polipropileno total, mais preferivelmente, pelo menos 95% em peso da camada total e/ou o polipropileno total e ainda mais preferivelmente 98% em peso da camada total e/ou o polipropileno total.

25 Preferivelmente, o componente polipropileno da camada de cabo da presente invenção tem um módulo de tensão de pelo menos 700 MPa medido de acordo com ISSO 527-3 em uma velocidade de cruzeta de 1 mm/minuto.

30 Um outro parâmetro físico que é sensível a cristalinidade e efeitos macroestruturais é o assim chamado índice de multirramificação (MBI), como será explicado abaixo ainda em detalhes.

Similarmente à medição de $\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$, um índice de endurecimento de deformação (SHI) pode ser determinado em diferentes taxas de deformação. Um índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para base 10 da função de crescimento de tensão de tração η_E^+ , como função do logaritmo para base 10 da deformação Hencky ϵ , $\lg(\epsilon)$, entre deformações Hencky 1,00 e 3,00 em uma temperatura de 180°C , onde um $\text{SHI}@0,1\text{ s}^{-1}$ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de $0,10\text{ s}^{-1}$, um $\text{SHI}@0,3\text{ s}^{-1}$ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de $0,30\text{ s}^{-1}$, um $\text{SHI}@3,0\text{ s}^{-1}$ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de $3,00\text{ s}^{-1}$, um $\text{SHI}@10,0\text{ s}^{-1}$ é determinado com uma taxa de deformação ϵ_H de $10,0\text{ s}^{-1}$. Na comparação de índice de endurecimento de deformação (SHI) com aquelas cinco taxas de deformação ϵ_H de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e $10,00\text{ s}^{-1}$, a inclinação do índice de endurecimento de deformação (SHI) como função do logaritmo na base 10 de ϵ_H , $\lg(\epsilon_H)$, é uma medida característica para ramificação de cadeia curta. Por isso, um índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação do índice de endurecimento de deformação (SHI) como uma função de $\lg(\epsilon_H)$, isto é, a inclinação de uma curva de adaptação linear do índice de endurecimento de deformação (SHI) versus $\lg(\epsilon_H)$ aplicando o processo de quadrados mínimos, preferivelmente o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido em taxas de deformação ϵ_H entre $0,05\text{ s}^{-1}$ e $20,00\text{ s}^{-1}$, mais preferivelmente entre $0,10\text{ s}^{-1}$ e $10,00\text{ s}^{-1}$, ainda mais preferivelmente nas taxas de deformação de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e $10,00\text{ s}^{-1}$. Ainda mais preferivelmente os valores SHI determinados pelas taxas de deformação de 0,10, 0,30, 1,00, 3,00 e $10,00\text{ s}^{-1}$ são usados para a adaptação linear de acordo com o processo de quadrados mínimos quando estabelecendo o índice de multirramificação (MBI).

Preferivelmente, o componente polipropileno da camada de cabos tem um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,10, mais preferivelmente pelo menos 0,15, ainda mais preferivelmente o índice de multirramificação (MBI) está na faixa de 0,10 a 0,30. Em uma realização preferida o polipropileno tem um índice de multirramificação (MBI) na faixa de 0,15 a 0,30.

O componente polipropileno da camada de cabos da presente invenção é caracterizado pelo fato de que o índice de endurecimento de deformação (SHI) aumenta em alguma extensão com a taxa de deformação ϵ_H (isto é, polipropilenos ramificados de cadeia curta), isto é, um fenômeno que não é observado em polipropilenos lineares. Tipos de polímeros ramificados simples (assim chamados polímeros Y tendo uma cadeia principal com uma cadeia lateral longa simples e uma arquitetura que lembra um "Y") ou tipos de polímero ramificado-H (duas cadeias de polímero acopladas com um grupo de formação de ponte e uma arquitetura que lembra um "H") assim como polímeros lineares não mostram uma tal relação, isto é, o índice de endurecimento de deformação (SHI) não é influenciado pela taxa de deformação (vide figura 2). Da mesma maneira, o índice de endurecimento de deformação (SHI) de polímeros conhecidos, em particular polipropilenos conhecidos, não aumenta com aumento da taxa de deformação ($d\epsilon/dt$). Processos de conversão industriais que implicam fluxo de alongação operam um taxas de extensão muito rápidas. Portanto a vantagem de um material que mostra endurecimento de deformação mais pronunciado (medido pelo índice de endurecimento de deformação SHI) em altas taxas de deformação torna-se óbvia. Quanto mais rápido o material é estirado, maior o índice de endurecimento de deformação e portanto mais estável o material será em conversão.

Quando medido sobre a camada de cabos, o índice de multirramificação (MBI) é pelo menos 0,10, mais preferivelmente de pelo menos 0,15, ainda mais preferivelmente o índice de multirramificação (MBI) está na faixa de 0,10 a 0,30. Em uma realização preferida a camada tem um índice de multirramificação (MBI) na faixa de 0,15 a 0,30.

Adicionalmente o polipropileno da camada de cabos da presente invenção tem preferivelmente um índice de ramificação g' de menos que 1,00. Ainda mais preferivelmente o índice de ramificação g' é mais que 0,7. Assim é preferido que o índice de ramificação g' do polipropileno esteja na faixa de mais que 0,7 a abaixo de 1,0, mais preferido na faixa de mais que 0,7 a 0,95, ainda mais preferido na faixa de 0,75 a 0,95. O índice de ramificação g' define o grau de ramificação e correlaciona com a quantidade de

ramificações de um polímero. O índice de ramificação g' é definido como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$ onde g' é o índice de ramificação, $[IV]_{br}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno ramificado e $[IV]_{lin}$ é a viscosidade intrínseca do polipropileno linear tendo o mesmo peso molecular ponderal médio (dentro de uma faixa de +/- 3%) como o polipropileno ramificado. Pelo que, um baixo valor g' é um indicador de um polímero altamente ramificado. Em outras palavras, se o valor g' diminui, a ramificação do polipropileno aumenta. É feita referência neste contexto a B.H. Zimm and W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento é aqui incluído por referência.

10 A viscosidade intrínseca necessária para determinação de índice de ramificação g' é medida de acordo com DIN ISO 1628/1, outubro de 1999 (em decalina a 135°C).

Quando medido sobre a camada de cabos, o índice de ramificação g' está preferivelmente na faixa de mais que 0,7 a abaixo de 1,0, mais preferido na faixa de mais que 0,7 a 0,95, ainda mais preferido na faixa de 0,75 a 0,95.

Para ainda informação com relação a processos de medição aplicados para obter dados relevantes para o índice de ramificação g' , a função de crescimento de tensão de tração η_E^+ , a taxa de deformação Hencky ϵ_H , a deformação Hencky ϵ e o índice de multirramificação (MBI) é referido à seção de exemplo.

A distribuição de peso molecular (MWD) (também aqui determinada como polidispersividade) é a relação entre os números de moléculas em um polímero e o comprimento de cadeia individual. A distribuição de peso molecular (MWD) é expressa como a razão de peso molecular ponderal médio (M_w) para peso molecular numérico médio (M_n).

O peso molecular numérico médio (M_n) é um peso molecular médio de um polímero expresso como o primeiro momento de um gráfico do número de moléculas em cada faixa de peso molecular contra o peso molecular. De fato, este é o peso molecular total de todas as moléculas dividido pelo número de moléculas. Por sua vez, o peso molecular ponderal médio (M_w) é o primeiro momento de um gráfico do peso de polímero em cada faixa

de peso molecular contra peso molecular.

O peso molecular numérico médio (M_n) e o peso molecular ponderal médio (M_w) assim como a distribuição de peso molecular (MWD) são determinados por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) usando instrumento Waters Alliance GPCV 2000 com medidor de viscosidade em linha. A temperatura de forno é de 140°C. Triclorobenzeno é usado como um solvente (ISO 16014).

É preferido que a camada de cabo da presente invenção compreenda um polipropileno que tem um peso molecular ponderal médio (M_w) de 10 000 a 2 000 000 g/mol, mais preferivelmente de 20 000 a 1 500 000 g/mol.

O peso molecular numérico médio (M_n) do polipropileno está preferivelmente na faixa de 5000 a 1 000 000 g/mol, mais preferivelmente de 10 000 a 750 000 g/mol.

Na medida em que uma ampla distribuição de peso molecular (MWD) aperfeiçoa a processabilidade do polipropileno a distribuição de peso molecular (MWD) é preferivelmente até 20,00, mais preferivelmente até 10,00, ainda mais preferivelmente até 8,00. Entretanto, uma ampla distribuição de peso molecular simula deformação. Por isso, em uma realização alternativa a distribuição de peso molecular (MWD) está preferivelmente entre 1,00 a 8,00, ainda mais preferivelmente na faixa de 1,00 a 4,00, ainda mais preferivelmente na faixa de 1,00 a 3,50.

Além disso, é preferido que o componente polipropileno da camada de cabos da presente invenção tenha uma taxa de escoamento de fusão (MFR) dada em uma faixa específica. A taxa de escoamento de fusão depende principalmente do peso molecular médio. Isto é devido ao fato de que moléculas longas rendem ao material uma menor tendência de escoamento que moléculas curtas. Um aumento em peso molecular significa uma diminuição no valor de MFR. A taxa de escoamento de fusão (MFR) é medida em g/10 minutos do polímero descarregado através de um cossinete definido sob condições de temperatura e pressão especificadas e a medida de viscosidade do polímero que, por sua vez, para cada tipo de polímero é prin-

principalmente influenciada por seu peso molecular mas também por seu grau de ramificação. A taxa de escoamento de fusão medida sob uma carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) é representada com MFR₂. Da mesma maneira, é preferido que na presente invenção a camada de cabo compreenda um polipropileno que tem uma MFR₂ de até 8,00 g/10 minutos, mais preferivelmente até 6,00 g/10 minutos. Em uma outra realização preferida o polipropileno tem MFR₂ de até 4 g/10 minutos. Uma faixa preferida para a MFR₂ é 1,00 a 40,00 g/10 minutos, mais preferivelmente na faixa de 1,00 a 30,00 g/10 minutos, ainda mais preferivelmente na faixa de 2,00 a 30,00 g/10 minutos.

Na medida em que reticulação tem um efeito prejudicial sobre as propriedades de extensão de escoamento é preferido que o polipropileno de acordo com esta invenção não seja reticulado.

Mais preferivelmente, o polipropileno da presente invenção é isotático. Assim o polipropileno da camada de cabos desta invenção deve ter antes uma alta isotaticidade medida por concentração pentad meso (também aqui referida como concentração pentad), isto é, maior que 91%, mais preferivelmente maior que 93%, ainda mais preferivelmente maior que 94% e mais preferivelmente maior que 95%. Por outro lado concentração pentad não deve ser maior que 99,5%. A concentração pentad é um indicador para a estreiteza na distribuição de regularidade do polipropileno e medida por espectroscopia-RMN.

Em adição, é preferido que a camada de cabos e/ou o polipropileno da dita camada tenha uma temperatura de fusão T_m maior que 148°C, mais preferido maior que 150°C. Em uma realização preferida, temperatura de fusão T_m do componente polipropileno é maior que 148°C mas abaixo de 160°C. O processo de medição para a temperatura de fusão T_m é discutido na seção exemplo.

Além disso é preferido que a camada de cabos de acordo com esta invenção tenha uma resistência à interrupção elétrica EB63% medida de acordo com IEC 60243-parte 1 (1988) de pelo menos 135,5 kV/mm, mais preferivelmente pelo menos 138 kV/mm, mesmo mais preferivelmente pelo

menos 140 kV/mm. Ainda detalhes sobre resistência à interrupção elétrica são providos abaixo nos exemplos.

Em uma realização preferida o polipropileno como definido acima (e ainda definido abaixo) é preferivelmente unimodal. Em uma outra realização preferida o polipropileno como definido acima (e ainda definido abaixo) é preferivelmente multimodal, mais preferivelmente bimodal.

"Multimodal" ou "distribuição multimodal" descreve uma frequência de distribuição que tem várias máximas relativas (contrário a unimodal tendo somente um máximo). Em particular, a expressão "modalidade de um polímero" refere-se à forma de sua curva de distribuição de peso molecular (MWD), isto é, a aparência do gráfico da fração de peso de polímero como uma função de seu peso molecular. Se o polímero é produzido no processo de etapa seqüencial, isto é, através de utilização de reatores acoplados em séries, e usando diferentes condições em cada reator, as diferentes frações de polímero produzidas nos diferentes reatores têm sua própria distribuição de peso molecular que pode diferir consideravelmente uma da outra. A curva de distribuição de peso molecular do resultante polímero final pode ser vista em uma superposição das curvas de distribuição de peso molecular da fração de polímero que mostrará, da mesma maneira, um máximo mais distinto, ou pelo menos será distintamente ampliada comparada com as curvas para frações individuais.

Um polímero mostrando tal curva de distribuição de peso molecular é chamado bimodal ou multimodal, respectivamente.

No caso o polipropileno da camada de cabo não é unimodal e é preferivelmente bimodal.

O polipropileno da camada de cabos de acordo com esta invenção pode ser um homopolímero ou um copolímero. No caso de polipropileno ser unimodal o polipropileno é preferivelmente um homopolímero polipropileno. Por sua vez no caso de polipropileno ser multimodal, mais preferivelmente bimodal, o polipropileno pode ser um homopolímero polipropileno assim como um copolímero polipropileno. Além disso, é preferido que pelo menos uma das frações do polipropileno multimodal seja um polipropileno ramifica-

do de cadeia curta, preferivelmente um homopolímero polipropileno ramificado de cadeia curta, como definido acima.

5 A expressão homopolímero de polipropileno como usada nesta invenção refere-se a um polipropileno que consiste substancialmente, isto é, pelo menos 97% em peso, preferivelmente pelo menos 99% em peso, e mais preferivelmente pelo menos 99,8% em peso de unidades propileno. Em uma realização preferida somente unidades propileno no homopolímero polipropileno são detectáveis. O teor de comonômero pode ser medido com espectroscopia infravermelha FT. Ainda detalhes são providos abaixo nos
10 exemplos.

No caso o polipropileno da camada de acordo com a invenção ser um copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal, é preferido que o comonômero seja etileno. Entretanto, também outros comonômeros conhecidos na técnica são apropriados. Preferivelmente, a quantidade total de comonômero, mais preferivelmente etileno, no copolímero de propileno é de
15 até 30% em peso, mais preferivelmente até 25% em peso.

Em uma realização preferida, o copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal é um copolímero de polipropileno compreendendo uma matriz de homopolímero de polipropileno sendo um polipropileno ramificado de cadeia curta como definido acima e uma borracha de etileno – propileno (EPR).
20

A matriz de homopolímero de polipropileno pode ser unimodal ou multimodal, isto é, bimodal. Entretanto, é preferido que matriz de homopolímero de polipropileno seja unimodal.

25 Preferivelmente, a borracha etileno – propileno (EPR) nocopolímero de polipropileno multimodal ou bimodal total é até 80% em peso. Mais preferivelmente a quantidade de borracha etileno – propileno (EPR) no copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal total está na faixa de 10 a 70% em peso, ainda mais preferivelmente na faixa de 10 a 60% em peso.

30 Em adição, é preferido que o copolímero de polipropileno multimodal ou bimodal compreenda uma matriz de homopolímero de polipropileno sendo um polipropileno ramificado de cadeia curta como definido acima e

uma borracha etileno – propileno (EPR) com um teor de etileno de até 50% em peso.

Em adição, é preferido que o polipropileno como definido acima seja produzido na presença do catalisador como definido abaixo. Além disso, para a produção do polipropileno como definido acima, o processo como estabelecido abaixo é preferivelmente usado.

O polipropileno da camada de cabos de acordo com esta invenção foi em particular obtido através de um novo sistema catalisador. Este novo sistema catalisador compreende um catalisador simétrico, pelo que o sistema catalisador tem uma porosidade de menos que 1,40 mL/g, mais preferivelmente menos que 1,30 mL/g e mais preferivelmente menos que 1,00 mL/g. A porosidade foi medida de acordo com DIN 66135 (N₂). Em uma outra realização preferida a porosidade não é detectável quando determinada com o processo aplicado de acordo com DIN 66135 (N₂).

Um catalisador simétrico de acordo com esta invenção é um composto metalloceno tendo uma simetria C₂. Preferivelmente o metalloceno simétrico C₂ compreende dois ligantes orgânicos idênticos, ainda mais preferivelmente compreende somente dois ligantes orgânicos que são idênticos, ainda mais preferivelmente compreende somente dois ligantes orgânicos que são idênticos e ligados através de uma ponte.

O dito catalisador simétrico é preferivelmente um catalisador de sítio simples (SSC).

Devido ao uso do sistema catalisador com uma porosidade muito baixa compreendendo um catalisador simétrico a fabricação do polipropileno ramificado de cadeia curta definido acima é possível.

Além disso é preferido, que o sistema catalisador tenha uma área de superfície menor que 25 m²/g, ainda mais preferido menor que 20 m²/g, ainda mais preferido menor que 15 m²/g, ainda menor que 10 m²/g e mais preferido menor que 5 m²/g. A área de superfície de acordo com esta invenção é medida de acordo com ISO 9277 (N₂).

Em particular é preferido que o sistema catalítico de acordo com esta invenção compreenda um catalisador simétrico, isto é, um catalisador

como definido acima e ainda em detalhes abaixo, e tem porosidade não detectável quando aplicando o processo de acordo com DIN 66135 (N₂) e tem uma área de superfície medida de acordo com ISSO 9277 (N₂) de menos que 5 m²/g.

- 5 Preferivelmente o composto catalisador simétrico, isto é, o metalloceno simétrico-C₂, tem a fórmula (I):



em que

M é Zr, Hf ou Ti, mais preferivelmente Zr, e

- 10 X é independentemente um ligante aniônico monovalente, tal como ligante-σ
R é um grupo de formação de ponte ligando os dois ligantes Cp
Cp é um ligante orgânico selecionado do grupo consistindo em ciclopentadienila não-substituído, indenila não-substituído, tetraidroindenila não-substituído, fluorenila não-substituído, ciclopentadienila substituído, indenila substituído, tetraidroindenila substituído, e fluorenila substituído,
15 com a condição de que ambos ligantes-Cp são selecionados do grupo estabelecido acima e ambos ligantes – Cp são quimicamente os mesmos, isto é, são idênticos.

- O termo "ligante-σ" é entendido na inteira descrição em uma
20 maneira conhecida, isto é, um grupo ligado ao metal em um ou mais locais via uma ligação sigma. Um ligante aniônico mono valente preferido é halogênio, em particular (Cl).

Preferivelmente, o catalisador simétrico é de fórmula (I) indicada acima, em que

- 25 M é Zr e
cada X é Cl.

Preferivelmente ambos ligantes Cp idênticos são substituídos.

- O um ou mais substituintes opcionais ligados a ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila, ou fluorenila pode ser selecionado do grupo incluindo halogênio, hidrocarbila (por exemplo, C₁₋₂₀ alquila, C₂₋₂₀ alquenila, C₂₋₂₀ alquinila, C₃₋₁₂ cicloalquila, C₆₋₂₀ arila ou C₇₋₂₀ aril alquila), C₃₋₁₂ cicloalquila que contem 1, 2, 3 ou 4 heteroátomos na metade anel, C₆₋₂₀ hetero arila, C₁₋
- 30

halo alquila, $-\text{SiR}^n_3$, $-\text{OSiR}^n_3$, $-\text{SR}^n$, $-\text{PR}^n_2$, e em que cada R^n é independentemente um hidrogênio, ou hidrocarbila, por exemplo, C_{1-20} alquila, C_{2-20} alquênica, C_{2-20} alquinila, C_{3-12} cicloalquila ou C_{6-20} arila.

Mais preferivelmente ambos ligantes Cp idênticos são metades indenila onde cada porção indenila transporta um ou dois substituintes como definidos acima. Mais preferivelmente cada um dos ligantes Cp idênticos é uma porção indenila transportando dois substituintes como definidos acima, com a condição de que os substituintes são escolhidos de modo que ambos ligantes Cp sejam da mesma estrutura química, isto é, ambos ligantes Cp têm os mesmos substituintes ligados a quimicamente a mesma porção indenila.

Ainda mais preferivelmente ambos Cp's idênticos são metades indenila onde as metades indenila compreendem pelo menos o anel de cinco membros da porção indenila, mais preferivelmente em posição-2, um substituinte selecionado do grupo consistindo em alquila, tal como C_{1-6} alquila, por exemplo, metila, etila, isopropila, e trialkiloxissiloxi, onde cada alquila é selecionada independentemente de C_{1-6} alquila, tal como metila, ou etila, com a condição de que as metades indenila de ambos Cp são da mesma estrutura química, isto é, ambos ligantes têm os mesmos substituintes ligados a quimicamente a mesma porção indenila.

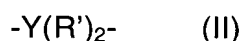
Ainda mais preferido ambos Cp's são metades indenila onde as metades indenila compreendem pelo menos o anel de seis membros da porção indenila, mais preferivelmente na posição-4, um substituinte selecionado do grupo consistindo em uma metade de anel aromático C_{6-20} , tal como fenila ou naftila, preferivelmente fenila, que está opcionalmente substituído com um ou mais substituintes, tal como C_{1-6} alquila, e uma metade de anel hetero aromático, com a condição de que as metades indenila de ambos Cp's são da mesma estrutura química, isto é, ambos ligantes-Cp têm os mesmos substituintes ligados a quimicamente a mesma porção indenila.

Ainda mais preferivelmente ambos Cp's idênticos são metades indenila onde as metades indenila compreendem o anel de cinco membros da porção indenila, mais preferivelmente na posição-2, um substituinte e no anel de seis membros da porção indenila, mais preferivelmente na posição-

4, um ainda substituinte, onde o substituinte do anel de cinco membros é selecionado do grupo consistindo em alquila, tal como C₁₋₆ alquila, por exemplo, metila, etila, isopropila e trialcossilóxi e o ainda substituinte do anel de seis membros é selecionado do grupo consistindo em uma metade anel aromático C₆₋₂₀, tal como fenila ou naftila, preferivelmente fenila, que está opcionalmente substituído com um ou mais substituintes, tal como C₁₋₆ alquila, e uma metade anel hetero aromático, com a condição de que as metades indenila de ambos Cp's são da mesma estrutura química, isto é, ambos ligantes-Cp têm os mesmos substituintes ligados a quimicamente a mesma porção indenila.

Com relação à metade "R" é preferido que "R" tenha a fórmula

(II)



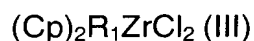
em que

15 Y é C, Si ou Ge, e

R' é C₁₋₂₀ alquila, C₆₋₁₂ arila, ou C₇₋₁₂ aril alquila ou trimetil silila.

No caso de ambos ligantes Cp do catalisador simétrico como definido acima, em particular caso de duas metades indenila, são ligadas com um membro de ponte R, o membro de ponte R é tipicamente colocado na posição-1. O membro de ponte R pode conter um ou mais átomos de ponte a partir de, por exemplo, C, Si e/ou Ge, preferivelmente de C e/ou Si. Uma ponte preferível R é -Si(R')₂-, onde R' é selecionado independentemente de um ou mais de, por exemplo, trimetil silila, C₁₋₁₀ alquila, C₁₋₂₀ alquila, tal como C₆₋₁₂ arila, ou C₇₋₄₀, tal como C₇₋₁₂ aril alquila, onde alquila como tal ou como parte de aril alquila é preferivelmente C₁₋₆ alquila, tal como etila ou metila, preferivelmente metila, e arila é preferivelmente fenila. A ponte -Si(R')₂- é preferivelmente, por exemplo, -Si(C₁₋₆ alquila)₂-, -Si(fenila)₂- ou -Si(C₁₋₆ alquil) (fenila)-, tal como -Si(Me)₂-.

Em uma realização preferida o catalisador simétrico, isto é, o metaloceno simétrico-C₂, é definido pela fórmula (III)



em que

ambos Cp coordenam para M e são selecionados do grupo consistindo em ciclo pentadienila não-substituído, indenila não-substituído, tetraidro indenila não-substituído, fluorenila não-substituído, ciclo-pentadienila substituído, indenila substituído, tetraidro indenila substituído, e fluorenila substituído, com a condição de que ambos ligantes-Cp são quimicamente os mesmos, isto é, são idênticos, e

R é um grupo de formação de ponte ligando dois ligantes L,

Onde R é definido pela fórmula (II)



em que

Y é C, Si ou Ge, e

R' é C₁₋₂₀ alquila, C₆₋₁₂ arila, trimetil silila ou C₇₋₁₂ aril alquila.

Mais Preferivelmente o catalisador simétrico é definido pela fórmula (III), onde ambos Cp's são selecionados do grupo consistindo em ciclo-pentadienila substituído, indenila substituído, tetraidro indenila substituído, e fluorenila substituído.

Em uma realização preferida o catalisador simétrico é dicloreto de dimetil silil-(2-metil-4-fenil indenil)₂ zircônio, dicloreto de dimetil silano diil bis(2-metil-4-fenil indenil) zircônio. Mais preferido, o dito catalisador simétrico é não-sílica suportada.

Os componentes de catalisador simétrico descrito acima são preparados de acordo com os processos descritos em WO 01/48034.

Em particular é preferido que o catalisador simétrico seja obtível através da tecnologia de solidificação de emulsão como descrito em WO 03/051934. Este documento é aqui incorporado por referência em sua totalidade. Portanto o catalisador simétrico está preferivelmente na forma de partículas catalisadoras sólidas, obtíveis através de um processo compreendendo as etapas de

a) preparação de uma solução de um ou mais componentes de catalisador simétrico;

b) dispersão da dita solução em um solvente imiscível com a mesma para formar uma emulsão na qual os ditos um ou mais componentes de

catalisador estão presentes nas gotículas da fase dispersa,

c) solidificação da dita fase dispersa para converter as ditas gotículas em partículas sólidas e opcionalmente recuperando as ditas partículas para obter o dito catalisador.

5 Preferivelmente um solvente, mais preferivelmente um solvente orgânico, é usado para formar a dita solução. Ainda mais preferivelmente o solvente orgânico é selecionado do grupo consistindo em um alcano linear, alcano cíclico, alqueno linear, alqueno cíclico, hidrocarboneto aromático, e hidrocarboneto contendo halogênio.

10 Além disso o solvente imiscível formando a fase contínua é um solvente inerte, mais preferivelmente o solvente imiscível compreende um solvente orgânico fluorado e/ou um seu derivado funcionalizado, ainda mais preferivelmente o solvente imiscível compreende um hidrocarboneto semi-, altamente ou perfluorado e/ou um seu derivado funcionalizado. Em particular é
15 preferido que o dito solvente imiscível compreenda um perflúor hidrocarboneto ou um seu derivado funcionalizado, preferivelmente C₃₋₃₀ perfluoroalcanos, alquenos ou cicloalcanos, mais preferidos C₄₋₁₀ perfluoroalcanos, -alquenos ou -cicloalcanos, particularmente preferido perfluorhexano, perfluorheptano, perfluoroctano ou perflúor (metil ciclohexano) ou uma sua mistura.

20 Além disso, é preferido que a emulsão compreendendo a dita fase contínua e a dita fase dispersa seja um sistema bifásico ou multifásico como conhecido na técnica. Um emulsificante pode ser usado para formação de emulsão. Após a formação do sistema de emulsão, o dito catalisador é formado *in situ* a partir de componentes de catalisador na dita solução.

25 Em princípio, o agente emulsificante pode ser qualquer agente apropriado que contribua para a formação e/ou estabilização da emulsão e que não tenha qualquer efeito adverso sobre a atividade catalítica do catalisador. O agente emulsificante pode, por exemplo, ser um tensoativo baseado em hidrocarbonetos opcionalmente interrompidos com (a) heteroátomo(s), preferivelmente hidrocarbonetos halogenados opcionalmente tendo
30 um grupo funcional, preferivelmente hidrocarbonetos semi-, altamente- ou perfluorados como conhecidos na técnica. Alternativamente, o agente emul-

sificante pode ser preparado durante a preparação de emulsão, por exemplo, através de reação de um precursor de tensoativo com um composto da solução catalisadora. O dito precursor de tensoativo pode ser um hidrocarboneto halogenado com pelo menos um grupo funcional, por exemplo, um

5 álcool C_{1-30} altamente fluorado, que reage, por exemplo, com um componente cocatalisador, tal como aluminoxano.

Em princípio qualquer processo de solidificação pode ser usado para formação de partículas sólidas a partir de gotículas dispersas. De acordo com uma realização preferível a solidificação é efetuada através de um

10 tratamento de mudança de temperatura. Portanto a emulsão submetida a gradual mudança de temperatura de até $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, preferivelmente $0,5$ a $6^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ e mais preferivelmente 1 a $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Mesmo mais preferido a emulsão é submetida a uma mudança de temperatura de mais que 40°C , preferivelmente mais que 50°C dentro de menos que 10 segundos, preferi-

15 velmente menos que 6 segundos.

As partículas recuperadas preferivelmente têm uma faixa de tamanho médio de 5 a $200\ \mu\text{m}$, mais preferivelmente 10 a $100\ \mu\text{m}$.

Além disso, a forma de partículas solidificadas tem preferivelmente um formato esférico, uma predeterminada distribuição de tamanho de

20 partículas e uma área de superfície como mencionado acima de preferivelmente menos que $25\ \text{m}^2/\text{g}$, ainda mais preferivelmente menos que $20\ \text{m}^2/\text{g}$, ainda mais preferivelmente menos que $15\ \text{m}^2/\text{g}$, ainda mais preferivelmente menos que $10\ \text{m}^2/\text{g}$, e mais preferivelmente menos que $5\ \text{m}^2/\text{g}$, onde as ditas partículas são obtidas através do processo descrito acima.

Para ainda detalhes, realizações e exemplos do sistema de fase

25 contínua e dispersa, processo de formação de emulsão, agente emulsificante e processos de solidificação é feita referência, por exemplo, ao pedido de patente internacional citado acima WO 03/051934.

Os componentes de catalisador simétrico descritos acima são

30 preparados de acordo com os processos descritos em WO 01/48034.

Como mencionado acima o sistema catalisador ainda pode compreender um ativador como um cocatalisador, como descrito em WO

03/051934, que é aqui incorporado por referência.

Preferidos como cocatalisadores para metalocenos e não-metalocenos, se desejado, são os aluminoxanos, em particular os C₁₋₁₀ alquil aluminoxanos, mais particularmente metil aluminoxanos (MAO). Tais aluminoxanos podem ser usados como o único cocatalisador ou juntos com outro cocatalisador(es). Assim além ou em adição a aluminoxanos, outros ativadores catalisadores formando complexo de cátion podem ser usados. Os ditos ativadores são comercialmente disponíveis ou podem ser preparados de acordo com a literatura da técnica anterior.

Ainda cocatalisadores aluminoxano são descritos i.a. em WO 94/28034 que é aqui incorporado por referência. Estes são oligômeros lineares ou cíclicos tendo até 40, preferivelmente 3 a 20, unidades de repetição – (Al(R^{'''})O)- (onde R^{'''} é hidrogênio, C₁₋₁₀ alquila (preferivelmente metila) ou C₆₋₁₈ arila ou misturas dos mesmos).

O uso e quantidades de tais ativadores estão dentro dos conhecimentos daqueles versados na técnica. Como um exemplo, com os ativadores de boro, razão 5:1 a 1:5, preferivelmente 2:1 a 1:2, tal como 1:1, do metal de transição para ativador de boro pode ser usada. Em caso de aluminoxanos preferidos, tal como metil aluminoxano (MAO), a quantidade de Al, provida por aluminoxano, pode ser escolhida para prover uma razão molar de Al : metal de transição, por exemplo, na faixa de 1 para 10.000, apropriadamente 5 para 8.000, preferivelmente 10 para 7.000, por exemplo, 100 para 4.000, tal como 1.000 para 3.000. Tipicamente no caso de catalisador sólido (heterogêneo) a razão está preferivelmente abaixo de 500.

A quantidade de cocatalisador a ser empregada no catalisador da invenção é assim variável, e depende das condições e o particular composto de metal de transição escolhido em uma maneira bem-conhecida por aqueles versados na técnica.

Quaisquer componentes adicionais a serem contidos na solução compreendendo o composto de transição orgânico podem ser adicionados à dita solução antes ou, alternativamente, após a etapa de dispersão.

Além disso, a presente invenção é relacionada ao uso do siste-

ma catalisador definido acima para a produção de um polipropileno de acordo com esta invenção.

Em adição, a presente invenção é relacionada ao processo para produção de camada de cabos inventiva compreendendo o polipropileno, pelo que o sistema catalisador como definido acima é empregado. Além disso, é preferido que a temperatura de processo seja maior que 60°C. Preferivelmente, o processo é um processo de multiestágios para obter polipropileno multimodal como definido acima.

Processos de multiestágios também incluem reatores de fase gasosa/volume conhecidos como reatores de fase gasosa multi – zonas para produção de polímero de propileno multimodal.

Um processo de multiestágios preferido é um processo de "fase gasosa – circuito", tal como desenvolvido por Borealis A/S, Denmark (conhecido como tecnologia BORSTAR) descrito, por exemplo, em literatura de patente, tal como em EP 0 887 379 ou em WO 92/12182.

Polímeros multimodais podem ser produzidos de acordo com vários processos que são descritos, por exemplo, em WO 92/12182, EP 0 887 379 e WO 97/22633.

Um polipropileno multimodal de acordo com esta invenção é produzido preferivelmente em um processo de multiestágio em uma seqüência de reação de multiestágio como descrito em WO 92/12182. O conteúdo deste documento é aqui incluído por referência.

É previamente conhecida a produção de polipropileno multimodal, em particular bimodal, em dois ou mais reatores conectados em série, isto é, em diferentes etapas (a) e (b).

De acordo com a presente invenção, os principais estágios de polimerização são preferivelmente realizados como uma combinação de uma polimerização de volume/polimerização de fase gasosa.

As polimerizações de volume são preferivelmente realizadas em um assim chamado reator de circuito.

De modo a produzir o polipropileno multimodal de acordo com esta invenção, um modo flexível é preferido. Por esta razão, é preferido que

a composição seja produzida em dois estágios de polimerização principais em combinação de reator de circuito/reator de fase gasosa.

Opcionalmente, e preferivelmente, o processo também pode compreender uma etapa de pré-polimerização em uma maneira conhecida na técnica e que pode preceder a etapa de polimerização (a).

Se desejado, ainda um componente comonômero elastomérico, assim chamado componente de borracha de etileno – propileno (EPR) como nesta invenção, pode ser incorporado na matriz de homopolímero de poli-propileno obtida para formar um copolímero de propileno como definido acima. O componente de borracha de etileno – propileno (EPR) preferivelmente pode ser produzido após a etapa de polimerização de fase gasosa (b) em uma segunda subsequente ou ainda polimerizações de fase gasosa usando um ou mais reatores de fase gasosa.

O processo é preferivelmente um processo contínuo.

Preferivelmente, no processo para produção de polímero de propileno como definido acima as condições para o reator de volume de etapa (a) podem ser como se segue:

- a temperatura está dentro da faixa de 40°C a 110°C, preferivelmente entre 60°C e 100°C, 70 a 90°C,
- a pressão está dentro da faixa de 2000 KPa a 8000 KPa (20 bar a 80 bar), preferivelmente entre 3000 KPa a 6000 KPa (30 bar a 60 bar),
- hidrogênio pode ser adicionado para controle de massa molar em uma maneira conhecida per se.

Subsequentemente, a mistura de reação do reator de volume (volume) (etapa a) é transferida para o reator de fase gasosa, isto é, para etapa (b), pelo que as condições na etapa (b) são preferivelmente como se segue:

- a temperatura está dentro da faixa de 50°C a 130°C, preferivelmente entre 60°C e 100°C,
- a pressão está dentro da faixa de 500 KPa a 5000 KPa (5 bar a 50 bar), preferivelmente entre 1500 KPa a 3500 KPa (15 bar a 35 bar),
- hidrogênio pode ser adicionado para controle de massa molar

em uma maneira conhecida per se.

O tempo de residência pode variar em ambas zonas de reator. Em uma concretização do processo para produção de polímero de propileno o tempo de residência em reator de volume, por exemplo, o circuito está na
5 faixa de 0,5 a 5 horas, por exemplo, 0,5 a 2 horas e o tempo de residência em reator de fase gasosa será genericamente de 1 a 8 horas.

Se desejado, a polimerização pode ser efetuada em uma maneira conhecida sob condições supercríticas no reator de volume, preferivelmente reator de circuito, e/ou como um modo condensado no reator de fase gasosa.

10 O processo da invenção ou qualquer uma de suas concretizações acima permite meios altamente exeqüíveis para produção e ainda talhando a composição de polímero de propileno dentro da invenção, por exemplo, as propriedades de composição de polímero podem ser ajustadas ou controladas em uma maneira conhecida, por exemplo, com um ou mais
15 dos seguintes parâmetros de processo: temperatura, alimentação de hidrogênio, alimentação de comonômero, alimentação de propileno, por exemplo, no reator de fase gasosa, catalisador, o tipo e quantidade de um doador externo (se usado), separação entre componentes.

O processo acima permite meios muito exeqüíveis para obtenção de polipropileno fabricado em reator como definido acima.
20

A camada de cabos da presente invenção pode ser uma camada de isolamento ou uma camada semicondutora. No caso de ser uma camada semicondutora, ela preferivelmente compreende negro de fumo.

A presente invenção também provê um cabo, preferivelmente um cabo de energia, compreendendo um condutor e uma ou mais camadas
25 de revestimento, onde pelo menos uma das camadas de revestimento é uma camada de cabos como definida acima.

O cabo da presente invenção pode ser preparado através de processos conhecidos por aqueles versados na técnica, por exemplo, através de revestimento de extrusão do condutor.
30

A presente invenção será agora descrita ainda em detalhes pelos exemplos providos abaixo.

Exemplos

1. Definições/Processos de Medição

As seguintes definições de termos e processos de determinação aplicam-se para a descrição genérica acima da invenção assim como para os exemplos abaixo a menos que de outro modo definido.

A. Concentração Pentad

Para a análise de concentração meso pentad, também aqui referida como análise de concentração pentad, a tarefa de análise é empreendida de acordo com T Hayashi, Pentad concentration, R. Chujo e T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) e Chujo R, et al., Polymer 35 339 (1994).

B. Índice de multirramificação

1. Aquisição de dados experimentais

Polímero é fundido em $T=180^{\circ}\text{C}$ e estirado com a SER Universal Testing Platform como descrito abaixo em taxas de deformação de $d\varepsilon/dt = 0,1, 0,3, 1,0, 3,0$ e 10 s^{-1} em experimentos subsequentes. O processo para aquisição de dados brutos é descrito em Sentmanat et al., J. Rheol. 2005, Measuring the Transient Elongational Rheology of Polyethylene Melts Using the SER Universal Testing Platform.

Montagem Experimental

Um Paar Physica MCR300, equipado com uma unidade de controle de temperatura TC30 e um forno CTT600 (aquecimento de convecção e radiação) e um dispositivo extensional SERVP01-025 com sensor de temperatura e um software RHEOPLUS/32 v2.66 é usado.

Preparação de Amostra

Pelotas estabilizadas são moldadas por compressão a 220°C (tempo de gel de 3 minutos, tempo de pressão de 3 minutos, tempo de moldagem total $3+3 = 6$ minutos) em um molde em uma pressão suficiente para evitar bolhas no espécime, resfriado à temperatura ambiente. A partir de tal placa preparada de 0,7 mm de espessura, tiras de uma largura de 10 mm e um comprimento de 18 mm são cortadas.

Verificação do Dispositivo SER

Devido às baixas forças atuando sobre amostras estiradas para

espessuras finas, qualquer fricção essencial do dispositivo pode deteriorar a precisão dos resultados e tem de ser evitada.

De modo a assegurar que a fricção do dispositivo seja menos que um limite de 5×10^{-3} mNm (mili – Newton metro) que é requerida para medições precisas e corretas, o seguinte procedimento de verificação é realizado antes de cada medição:

o dispositivo é fixado na temperatura de teste (180°C) por um mínimo de 20 minutos sem amostra na presença dos prendedores
 um teste padrão com $0,3 \text{ s}^{-1}$ é realizado com o dispositivo na temperatura teste (180°C)
 o torque (medido em mNm) é anotado e plotado contra tempo
 o torque não deve exceder um valor de 5×10^{-3} MnM para assegurar a fricção do dispositivo está em uma faixa aceitavelmente baixa.

Condução de experimento

O dispositivo é aquecido por 20 minutos para a temperatura de teste (180°C medida com o termopar ligado ao dispositivo SER) com prendedores mas sem amostra. Subsequentemente, a amostra ($0,7 \times 10 \times 18$ mm), preparada como descrito acima, é presa no dispositivo quente. A amostra é deixada fundir por 2 minutos +/- 20 segundos antes de experimento ser iniciado.

Durante o experimento de estiramento sob atmosfera inerte (nitrogênio) em taxa de deformação Hencki constante, o torque é anotado como função de tempo em condições isotérmicas (medidas e controladas com o termopar ligado ao dispositivo SER).

Após estiramento, o dispositivo é aberto e o filme estirado (que é enrolado sobre os tambores) é inspecionado. Extensão homogênea é requerida. Pode ser julgado visualmente a partir da forma do filme estirado sobre os tambores se o estiramento de amostra for homogêneo ou não. A fita tem de ser enrolada simetricamente sobre ambos tambores, mas também simetricamente na metade superior e inferior do espécime.

Se estiramento simétrico é pelo que confirmado, a viscosidade elongacional transiente é calculada a partir de torque anotado como esboça-

do abaixo.

2. Avaliação

Para cada uma das diferentes taxas de deformação $d\varepsilon/dt$ aplicadas, a resultante função de crescimento de tensão de tração η_E^+ ($d\varepsilon/dt$, t) é plotada contra a deformação Hencky total ε para determinar o comportamento de endurecimento de deformação da fusão, vide figura 1.

Na faixa de deformações de Hencky entre 1,0 e 3,0, a função de crescimento de tensão de tração η_E^+ pode ser bem adaptada com uma função

$$\eta_E^+(\dot{\varepsilon}, \varepsilon) = c_1 \cdot \varepsilon^{c_2}$$

onde c_1 e c_2 são variáveis de adaptação. Tal derivada c_2 é uma medida para o comportamento de endurecimento de deformação da fusão e o chamado índice de endurecimento de deformação SHI. Dependendo da arquitetura de polímero, SHI pode

- ser independente da taxa de deformação (materiais lineares, estruturas Y ou H)
- aumentar com taxa de deformação (estruturas de cadeia curta, hiper ou multiramificadas).

Isto é ilustrado na figura 2.

Para polietileno, estruturas lineares (HDPE), ramificadas de cadeia curta (LLDPE) e hiper – ramificadas (LDPE) são bem-conhecidas e portanto elas são usadas para ilustrarem as analíticas estruturais baseadas nos resultados de viscosidade de extensão. Elas são comparadas com um polipropileno com estruturas Y e H com relação a sua mudança do comportamento de endurecimento de deformação como função de taxa de deformação, vide figura 2 e tabela 1.

Para ilustrar a determinação de SHI em diferentes taxas de deformação assim como o índice de multiramificação (MBI) quatro polímeros de conhecida arquitetura de cadeia são examinados com o procedimento analítico descrito acima.

O primeiro polímero é um homopolímero de polipropileno de forma H e Y fabricado de acordo com EP 879 830 ("A"). Ele tem uma M-

FR230/2,16 de 2,0 g/10 minutos, um módulo de tração de 1950 MPa e um índice de ramificação g' de 0,7.

O segundo polímero é um LDPE hiper – ramificado comercial, Borealis "B", fabricado em um processo de alta pressão conhecido na técnica. Ele tem uma MFR190/2,16 de 4,5 e uma densidade de 923 kg/m³.

O terceiro polímero é um LLDPE ramificado de cadeia curta, Borealis "C", fabricado em um processo de baixa pressão conhecido na técnica. Ele tem uma MFR190/2,16 de 1,2 e uma densidade de 919 kg/m³.

O quarto polímero é um HDPE linear, Borealis "D", fabricado em um processo de baixa pressão conhecido na técnica. Ele tem uma MFR190/2,16 de 4,0 e uma densidade de 954 kg/m³.

Os quatro materiais de conhecida arquitetura de cadeia são investigados por meio de medição da viscosidade elongacional transiente a 180°C em taxas de deformação de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e 10 s⁻¹. Dados obtidos (viscosidade elongacional transiente versus deformação Hencky) são adaptados com uma função

$$\eta_E^+ = c_1 * \epsilon^{c_2}$$

para cada uma das taxas de deformação mencionadas. Os parâmetros c_1 e c_2 são encontrados através de representação gráfica de logaritmo da viscosidade elongacional transiente contra o logaritmo da deformação Hencky e realizando uma adaptação linear destes dados aplicando o processo de quadrados mínimos. O parâmetro c_1 calcula-se a partir da intercessão da adaptação linear dos dados $\lg(\eta_E^+)$ versus $\lg(\epsilon)$ de

$$c_1 = 10^{\text{intercessão}}$$

e c_2 é o índice de endurecimento de deformação (SHI) na particular taxa de deformação.

Este procedimento é feito para todas as cinco taxas de deformação e portanto, SHI@0,1s⁻¹, SHI@0,3s⁻¹, SHI@1,0s⁻¹, SHI@3,0s⁻¹ e SHI@10s⁻¹ são determinados, vide figura 1.

Tabela 1: valores-SHI

Dε/dt	Lg(dε/dt)	Propriedade	Ramificado Y e H	Multi – ramificado	Ramificado de cadeia curta	Linear
			A	B	C	D
0,1	-1,0	SHI@0,1s ⁻¹	2,05	-	0,03	0,03
0,3	-0,5	SHI@0,3s ⁻¹	-	1,36	0,08	0,03
1	0,0	SHI@0,1s ⁻¹	2,19	1,65	0,12	0,11
3	0,5	SHI@3,0s ⁻¹	-	1,82	0,18	0,01
10	1,0	SHI@10s ⁻¹	2,14	2,06	-	-

A partir do comportamento de endurecimento de deformação medido pelos valores do SHI@1s⁻¹ pode-se claramente distinguir entre dois grupos de polímeros: linear e ramificado de cadeia curta tem um SHI@1s⁻¹ significativamente menor que 0,30. Em contraste, o ramificado Y e H assim como materiais hiper – ramificados têm um SHI@1s⁻¹ significativamente maior que 0,30.

Na comparação de índice de endurecimento de deformação naquelas cinco taxas de deformação ε_H de 0,10, 0,30, 1,0, 3,0 e 10s⁻¹, a inclinação de SHI como função do logaritmo de ε_H, lg(ε_H) é uma medida característica para multirramificação. Por isso, um índice de multirramificação (MBI) é calculado a partir da inclinação de uma curva de adaptação linear de SHI versus lg(ε_H):

$$SHI(\dot{\epsilon}_H) = c_3 + MBI * \lg(\dot{\epsilon}_H)$$

Os parâmetros c₃ e MBI são encontrados através de representação gráfica de SHI contra o logaritmo da taxa de deformação Hencky lg(ε_H) e realizando uma adaptação linear destes dados através de aplicação do processo de quadrados mínimos. Favor conferir a figura 2.

Tabela 2: valores-MBI

Propriedade	Ramificado Y e H	Multi-ramificado	Ramificado de cadeia curta	Linear
	A	B	C	D
MBI	0,04	0,45	0,10	0,01

O índice de multirramificação MBI permite agora distinguir entre polímeros ramificados Y ou H que mostram um MBI menor que 0,05 e polímeros hiper – ramificados que mostram um MBI maior que 0,15. Ainda, permite distinguir entre polímeros ramificados de cadeia curta com MBI maior que 0,10 e materiais lineares que têm um MBI menor que 0,10.

Resultados similares podem ser observados quando comparando com diferentes polipropilenos, isto é, polipropilenos antes com estruturas altamente ramificadas têm maiores valores de SHI e MBI, respectivamente, comparados a suas contrapartes lineares e cadeia curta. Similares aos polietilenos de baixa densidade linear os novos polipropilenos desenvolvidos mostram um certo grau de ramificação de cadeia curta. Entretanto, os polipropilenos de acordo com a presente invenção são claramente distinguidos nos valores de SHI e MBI quando comparados a polietilenos de baixa densidade linear conhecidos. Ser estar preso por esta teoria, acredita-se que os diferentes valores de SHI e MBI são o resultado de uma diferente arquitetura de ramificação. Por esta razão os novos polipropilenos ramificados verificados de acordo com esta invenção são designados como ramificados com cadeia curta.

Combinando ambos, índice de endurecimento de deformação e índice de multirramificação, a arquitetura de cadeia pode ser avaliada como indicado na Tabela 3:

Tabela 3: Índice de endurecimento de deformação (SHI) e índice de multirramificação (MBI) para várias arquiteturas de cadeia.

Propriedade	Ramificada Y e H	Multiramificada	Ramificada com cadeia curta	Linear
SHI @ 1,0s ⁻¹	>0,30	>0,30	≤0,30	≤0,30
MBI	≤0,10	>0,10	≥0,10	≤0,10

C. Análise Elementar

A análise elementar descrita abaixo é usada para determinação de teor de resíduos elementares que estão principalmente originando-se do catalisador, especialmente os resíduos de Al, B, e Si no polímero. Os ditos resíduos de Al, B e Si podem estar em qualquer forma, por exemplo, em forma elementar ou iônica, que possa ser recuperada e detectada a partir do polipropileno usando o processo ICP descrito abaixo. O processo também pode ser usado para determinação de teor de Ti do polímero. É entendido que também outros processos podem ser usados que podem resultar em resultados similares.

Espectrometria-ICP (Emissão de Plasma Acoplada Indutivamente)

Instrumento ICP: o instrumento para determinação de teor de Al, B e Si é ICP Optima 2000 DV, PSN 620785 (fornecedor Perkin Elmer Instruments, Belgium) com software do instrumento.

Limites de detecção são de 0,10 ppm (Al), 0,10 ppm (B), 0,10 ppm (Si).

A amostra de polímero foi primeiro feito cinzas em uma maneira conhecida, então dissolvida em um apropriado solvente ácido. As diluições dos padrões para a curva de calibração são dissolvidas no mesmo solvente como a amostra e as concentrações escolhidas de modo que a contração da amostra possa cair dentro de curva de calibração padrão.

ppm: significa partes por milhão em peso

teor de cinzas: o teor de cinzas é medido de acordo com o padrão ISO 3451-1 (1997).

Cinzas calculadas, teor de Al, Si e B:

As cinzas e os elementos listados acima, Al e/ou Si e/ou B tam-

bém podem ser calculados de um polipropileno baseado na atividade de polimerização do catalisador como exemplificado nos exemplos. Estes valores podem render o limite superior da presença dos ditos resíduos originando-se do catalisador.

5 Assim, o resíduo de catalisador estimado é baseado na composição de catalisador e produtividade de polimerização, resíduos de catalisador no polímero podem ser estimados de acordo com:

Resíduos totais de catalisador [ppm] = $1/\text{produtividade [kg}_{\text{pp}}/\text{g}_{\text{catalisador}}]$ x 100

10 resíduos de Al [ppm] = $w_{\text{Al, catalisador}} [\%]$ x resíduos totais de catalisador [ppm]/100

resíduos de Zr [ppm] = $w_{\text{Zr, catalisador}} [\%]$ x resíduos totais de catalisador [ppm]/100

(cálculos similares também são aplicados a resíduos de B, Cl e Si)

15 Teor de resíduos de cloro: o teor de resíduos de Cl é medido de amostras na maneira conhecida usando espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF). O instrumento foi X-ray fluorescence Philips PW2400, PSN 620487, (fornecedor: Philips, Belgium) software X47. Limite de detecção para Cl é de 1 ppm.

D. Ainda Processos de Medição

20 Distribuição de tamanho de partícula: distribuição de tamanho de partícula é medida via Coulter Counter LS 200 em temperatura ambiente com n-heptano como meio.

RMN

Medições de espectroscopia de RMN:

25 Os espectros de ^{13}C -RMN de polipropilenos foram anotados sobre um espectrômetro Bruker 400 MHz a 130°C a partir de amostras dissolvidas em 1,2,4-tricloro benzeno/benzeno- d_6 (90/10 peso/peso). Para a análise pentad a transmissão é feita de acordo com os processos descritos na literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chüjō, e T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) e Chujo R, et al., Polymer 35 339 (1994). A medição – RMN foi usada
30 para determinação de concentração pentad mmmm em uma maneira conhecida na técnica.

Peso molecular numérico médio (M_n), peso molecular ponderal médio (M_w) e distribuição de peso molecular (MWD) são determinados por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) usando o instrumento Waters Alliance GPCV 2000 com viscosímetro em linha. A temperatura de forno é de 140°C. Tricloro benzeno é usado como um solvente (ISO 16014).

Os solúveis em xileno (XS, % em peso): análises de acordo com o processo conhecido: 2,0 g de polímero são dissolvidos em 250 mL de p-xileno a 135°C sob agitação. Após 30+/- 2 minutos a solução é deixada resfriar por 15 minutos à temperatura ambiente e então deixada depositar por 30 minutos a 25 +/- 0,5°C. A solução é filtrada e evaporada em fluxo de nitrogênio e o resíduo é seco sob vácuo a 90°C até peso constante ser atingido.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1), \text{ onde}$$

m_0 = quantidade inicial de polímero (g)

m_1 = peso de resíduo (g)

v_0 = volume inicial (mL)

v_1 = volume de amostra analisada (mL)

Temperatura de fusão T_m , temperatura de cristalização T_c , e o grau de cristalinidade: medidos com calorimetria de exploração diferencial Mettler TA820 sobre amostras de 5-10 mg. Ambas curvas de cristalização e fusão foram obtidas durante explorações de resfriamento de aquecimento de 10°C/minuto entre 30 e 225°C. Temperaturas de fusão e cristalização foram tomadas como os picos de endotermas e exotermas.

Também a entalpia de fusão e cristalização (H_m e H_c) foram medidas através do processo DSC de acordo com ISO 11357-3.

MFR₂: medida de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

Teor de comonômero é medido com espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR) calibrada com ¹³C-RMN. Quando medindo o teor de etileno em polipropileno, um filme fino da amostra (espessura de cerca de 250 μm) foi preparado através de prensagem quente. A área de pico de absorção de -CH₂- (800-650 cm⁻¹) foi medida com espectrômetro Perkin Elmer FTIR 1600. O processo foi calibrado através de

dados de teor de etileno medidos por ^{13}C -RMN.

Rigidez de filme TD (direção transversa), rigidez de filme MD (direção da máquina), alongação na ruptura TD e alongação na ruptura MD: estas são determinadas de acordo com ISO 527-3 (velocidade de cruzeta: 1 mm/minuto).

Turvação e transparência: são determinados de acordo com ASTM D1003-92.

Viscosidade intrínseca: é medida de acordo com DIN ISO 1628/1, outubro de 1999 (em decalina a 135°C).

Porosidade: é medida de acordo com DIN 66135.

Área de superfície: é medida de acordo com ISO 9277.

Técnica de Segregação Isotérmica em Etapas (SIST): a cristalização isotérmica para análise SIST foi realizada em um Mettler TA820 DSC sobre amostras de $3\pm 0,5$ mg em temperaturas decrescentes entre 200°C e 105°C .

(i) as amostras foram fundidas a 225°C por 5 minutos.

(ii) então resfriadas com $80^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ para 145°C

(iii) mantidas por 2 horas a 145°C ,

(iv) então resfriadas com $80^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ para 135°C

(v) mantidas por 2 horas a 135°C ,

(vi) então resfriadas com $80^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ para 125°C

(vii) mantida por 2 horas a 125°C ,

(viii) então resfriadas com $80^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ para 115°C

(ix) mantidas por 2 horas a 115°C ,

(x) então resfriadas com $80^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ para 105°C

(xi) mantidas por 2 horas a 105°C .

Após a última etapa a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, e a curva de fusão foi obtida através de aquecimento de amostra resfriada em uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até 200°C . Todas as medições foram realizadas em uma atmosfera de nitrogênio. A entalpia de fusão é anotada como função de temperatura e avaliada através de medição de entalpia de fusão de frações fundindo dentro de intervalos de temperatu-

ras como indicado para exemplo I 1 na tabela 6 e figura 4.

A curva de fusão do material cristalizado desta maneira pode ser usada para cálculo de distribuição de espessura de lamela de acordo com equação de Thomson-Gibbs (Eq. 1).

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right) \quad (1)$$

- 5 onde $T_0 = 457\text{K}$, $\Delta H_0 = 184 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $\sigma = 0,049,6 \text{ J/m}^2$ e L é a espessura de lamela.

Resistência à interrupção elétrica (EB63%)

Segue o padrão IEC 60243 – parte 1 (1988).

- 10 O processo descreve uma maneira de medir a resistência à interrupção elétrica para materiais de isolamento sobre placas moldadas por compressão.

Definição:

$$\text{Eb:} \quad E_b = \frac{U_b}{d}$$

- 15 A resistência de campo elétrico na amostra de teste na qual ocorre interrupção. Em placas e filmes homogêneos isto corresponde à resistência à interrupção elétrica dividida pela espessura da placa/filme (d), unidade: kV/mm.

- 20 A resistência à interrupção elétrica é determinada em 50 Hz dentro de um gabinete de alta voltagem usando bastões de metal como eletrodos como descrito em IEC60243-1 (4.1.2). A voltagem é elevada sobre o filme/placa em 2 k V/s até ocorrer uma interrupção.

3. Exemplos

Exemplo Inventivo 1 (I1)

Preparação de Catalisador

- 25 O catalisador foi preparado como descrito no exemplo 5 de WO 03/051934, com as razões de Al e Zr como dadas no dito exemplo (Al/Zr = 250).

Características de Catalisador:

Teor de Al e Zr foram analisados através do processo mencionado acima para 36,27% em peso de Al, e 0,42% em peso de Zr. O diâmetro de partícula médio (analisado via contador Coulter) é de 20 μm e distribuição de tamanho de partícula é mostrada na figura 3.

Polimerização

Um reator de aço inoxidável de 5 litros foi usado para polimerizações de propileno. 1100 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram alimentados para o reator. 0,2 mL de trietil alumínio (100%, adquirido de Crompton) foi alimentado como um eliminador e 15 mmols de hidrogênio (qualidade 6,0, suprido por Aga) como agente de transferência de cadeia. A temperatura de reator foi fixada para 30°C. 29,1 mg de catalisador foram descarregados no reator com superpressão de nitrogênio. O reator foi aquecido para 70°C em um período de cerca 14 minutos. Polimerização foi continuada por 50 minutos a 70°C, então propileno foi jorrado, 5 mmols de hidrogênio foram alimentados e a pressão de reator foi aumentada para 20 bar através de alimentação de propileno (gasoso). Polimerização continuou em fase gasosa por 144 minutos, então o reator foi chamejado (flushed), o polímero foi seco e pesado.

O rendimento de polímero pesou 901 g, que iguala uma produtividade de 31 $\text{kg}_{\text{pp}}/\text{g}_{\text{catalisador}}$. 1000 ppm de um estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionados ao pulverizado. O pulverizado foi composto por fusão com um amassador de laboratório Prism TSE16 em 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Exemplo Inventivo 2 (I2)

O catalisador foi preparado como descrito no exemplo 5 de WO 03/051934, com as razões de Al e Zr como dadas no dito exemplo (Al/Zr = 250).

Um reator de aço inoxidável de 5 litros para polimerizações de propileno. 1100 g de propileno líquido (grau de polimerização Borealis) foram alimentados para o reator. 0,2 mL de alumínio trietila (100%, adquirido de Crompton) foi alimentado como um eliminador e 15 mmols de hidrogênio

(qualidade 6,0, fornecido por Ágar) como agente de transferência de cadeia. A temperatura de reator foi fixada em 30°C. 17,11 mg de catalisador foram carregados no reator com superpressão de nitrogênio. O reator foi aquecido para 70°C em um período de 14 minutos. A polimerização foi continuada por 30 minutos a 70°C, então propileno foi purgado, a pressão de reator foi aumentada para 20 bar através de alimentação de propileno (gasoso). Polimerização continuou em fase gasosa por 135 minutos, então o reator foi chamejado, o polímero foi seco e pesado.

O rendimento de polímero foi de 450 g, que iguala uma produtividade de 17,11 kg_{pp}/g_{catalisador}. 1000 ppm de um estabilizador comercial Irganox B 215 (FF) (Ciba) foram adicionadas ao pulverizado. O pulverizado foi composto por fusão com um amassador de laboratório Prism TSE16 em 250 rpm em uma temperatura de 220-230°C.

Exemplo Comparativo 1 (C1)

Um homopolímero polipropileno comercial Borealis foi usado.

Exemplo Comparativo 2 (C2)

Um homopolímero polipropileno comercial Borealis foi usado.

Na Tabela 4, as propriedades dos materiais polipropileno preparados como descrito acima são resumidas.

Tabela 4: propriedades de materiais de polipropileno

	Unidade	C1	C2	I1	I2
Cinzas	Ppm	15	13	85	-
Al	Ppm	1,5	1	11	67
B	Ppm	0	0	0	0
Cl	Ppm	10	6	n.d.	n.d.
MFR	g/10'	2,1	2,1	2	3,8
Mw	g/mol	412000	584000	453000	367000
Mw/Mn	-	9,9	8,1	2,8	2,5
XS	% em peso	1,2	3,5	0,85	0,09
Mmmm	-			0,95	0,95
Tm	°C	162	162	150,6	150,9

Hm	J/g	107	100	99,5	96,8
Tc	°C	115	113	111,9	107,5
Hc	J/g	101	94	74,6	88,7
g'	-	1	1	0,9	0,8
SHI	-	0	0	0,15	n/a
MBI	-	0	0	0,20	n/a
Espessura de lamelas	-	Ampla	ampla		
Distribuição de cadeia		unimodal	unimodal	bimodal	bimodal
SIST Arquitetura	Qualitativa	Linear	Linear	Ramificada	Ramificada
Fusão <140°C	%	<10%	<10%	>20%	>20%

Na tabela 5, as propriedades de um filme fundido tendo uma espessura de 80 a 110 μm são resumidas. O filme fundido atua como uma realização exemplar simulando as propriedades de uma camada de cabos curvada.

5 Tabela 5: propriedades de filme fundido

	Unidade	C1	C2	I1	I2
EB63%	kV/mm	128,9	135,2	141,5	141,4
90% LOWER CONF:	kV/mm	124	132	-	139
90% UPPER CONF:	kV/mm	133	138	-	144
BETA:	Nenhuma	17,3	26,9	-	36,9
Rigidez de filme TD	MPa	960	756	1011	710
Rigidez de filme MD	MPa	954	752	1059	716
Elongação na ruptura TD	%	789	792	700	601

Elongação na ruptura MD	%	733	714	691	723
Transparência	%	94	94	94	94
Turvação	%	24,2	19,9	7,8	30

Tabela 6: resultados de técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST)

		I1	I2	C1	C2
Peak ID	Range [°C]	H _m [J/g]	H _m [J/g]	H _m [J/g]	H _m [J/g]
1	<110	6,0	4,1	0,6	1,0
2	110-120	3,8	3,0	1,0	1,4
3	120-130	4,8	5,9	2,0	2,6
4	130-140	11,4	19,1	3,9	4,8
5	140-150	27,5	35,4	10,6	12,8
6	150-160	29,2	37,4	25,4	32,1
7	160-170	16,9	2,9	50,7	56,6
8	>170	0,1	0,0	37,5	14,3

H_m = entalpia de fusão

REIVINDICAÇÕES

1. Camada de cabos compreendendo polipropileno sendo não-reticulado, em que a dita camada e/ou o polipropileno compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 105°C determinada por técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), em que a dita fração cristalina compreende uma parte que durante subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em, ou abaixo de 140°C e a dita parte representa pelo menos 10% em peso da dita fração cristalina.

2. Camada de cabos compreendendo polipropileno sendo não-reticulado, em que a dita camada e/ou o polipropileno compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 105°C determinada por técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), em que a dita fração cristalina compreende uma parte que durante subsequente fusão em uma taxa de fusão de 10°C/minuto funde em, ou abaixo de temperatura $T=T_m-3^\circ\text{C}$, em que T_m é a temperatura de fusão, e a dita parte representa pelo menos 45% em peso da dita fração cristalina.

3. Camada de cabos compreendendo polipropileno sendo não-reticulado, em que a dita camada e/ou o polipropileno tem um índice de endurecimento de deformação ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de pelo menos 0,15 medido em uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de $1,00\text{ s}^{-1}$ a uma temperatura de 180°C, em que o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para a base 10 da função de crescimento de tensão de tração ($\lg(\eta_E^+)$) como função do logaritmo de base 10 da deformação Hencky ($\lg(\varepsilon)$) na faixa das deformações Hencky entre 1 e 3.

4. Camada de cabos compreendendo polipropileno, em que a dita camada e/ou o polipropileno tem um teor de resíduo de alumínio de menos que 15 ppm e/ou um teor de resíduo de boro de menos que 15 ppm.

5. Camada de cabos de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 4, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada tem um índice de endurecimento de deformação ($\text{SHI}@1\text{s}^{-1}$) de pelo menos 0,15 medido em uma taxa de deformação $d\varepsilon/dt$ de $1,00\text{ s}^{-1}$ a uma temperatura de 180°C, em que o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a incli

nação do logaritmo para a base 10 da função de crescimento de tensão de tração ($\lg(\eta_E^+)$) como função do logaritmo de base 10 da deformação Hencky ($\lg(\epsilon)$) na faixa das deformações Hencky entre 1 e 3.

5 6. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores de 3 a 5, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada compreende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a 105°C determinada através da técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST), em que a dita fração cristalina compreende uma parte que durante subsequente fusão em uma taxa de fusão de
10 10°C/minuto funde em, ou abaixo de 140°C e a dita parte representa pelo menos 20% em peso da dita fração cristalina.

15 7. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada tem solúveis em xileno abaixo de 1,5% em peso, preferivelmente abaixo de 1,0% em peso.

8. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada tem solúveis em xileno na faixa de 0,5 a 1,5% em peso.

20 9. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 5 a 8, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada compreende pelo menos 90% em peso da dita fração cristalina.

25 10. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a dita camada tem um módulo de tração de pelo menos 700 MPa medidos de acordo com ISO 527-3 em uma velocidade de cabeçote de 1 mm/minuto.

11. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada tem um índice de endurecimento de deformação ($SHI@1s^{-1}$) na faixa de 0,15 a 0,30.

30 12. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada tem um ponto de fusão T_m de pelo menos 148°C.

13. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada tem um índice de multirramificação (MBI) de pelo menos 0,15, em que o índice de multirramificação (MBI) é definido como a inclinação de índice de endurecimento de deformação (SHI) como função do logaritmo de base 10 da taxa de deformação Hencky ($\lg(d\varepsilon/dt)$), em que
- $d\varepsilon/dt$ é a taxa de deformação,
 - ε é a deformação Hencky, e
 - o índice de endurecimento de deformação (SHI) é medido a uma temperatura de 180°C, em que o índice de endurecimento de deformação (SHI) é definido como a inclinação do logaritmo para a base 10 da função de crescimento de tensão de tração ($\lg(\eta_E^+)$) como função do logaritmo de base 10 da deformação Hencky ($\lg(\varepsilon)$) na faixa das deformações Hencky entre 1 e 3.
14. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a dita camada e/ou o polipropileno da dita camada tem um índice de ramificação g' de menos que 1,00.
15. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polipropileno é multimodal.
16. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes 1 a 14, em que o polipropileno é unimodal.
17. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem distribuição de peso molecular (MWD) medida de acordo com ISO 16014 de não mais que 8,00.
18. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem uma taxa de escoamento de fusão MFR₂ medida de acordo com ISO 1133 de até 8 g/10 minutos.
19. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polipropileno tem uma concentração pentad mmmm maior que 94% determinada por espectroscopia de RMN.
20. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polipropileno é um homopolímero de propileno

no.

21. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a dita camada tem uma resistência à interrupção elétrica EB63% medida de acordo com IEC 60243-parte 1 (1988) de pelo menos 135,5 kV/mm.

22. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polipropileno foi produzido na presença de um sistema catalítico compreendendo complexo de metalloceno, em que o sistema catalítico tem uma porosidade medida de acordo com DIN 66135 de menos que 1,40 ml/g.

23. Camada de cabos de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polipropileno foi produzido na presença de um complexo de metalloceno simétrico.

24. Processo para a preparação de uma camada de cabos como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes 1 a 23, em que um polipropileno como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, e de 11 a 23 é formado em uma camada de cabos.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, em que o polipropileno é preparado usando um sistema catalisador de baixa porosidade, o sistema catalisador compreendendo um catalisador simétrico, em que o sistema catalisador tem uma porosidade medida de acordo com DIN 66135 de menos que 1,40 ml/g.

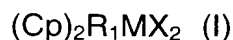
26. Processo de acordo com a reivindicação 25, o sistema catalisador sendo um sistema suportado de não-sílica.

27. Processo de acordo com a reivindicação 25 ou 26, em que o sistema catalisador tem uma porosidade abaixo do limite de detecção de DIN 66135.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes de 25 a 27, em que o sistema catalisador tem uma área de superfície de menos que 25 m²/g, medida de acordo com ISO 9277.

29. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes de 25 a 28, em que o catalisador simétrico é um composto de

metal de transição de fórmula (I)



em que

M é Zr, Hf ou Ti, mais preferivelmente Zr, e

5 X é independentemente um ligante aniônico monovalente, tal como ligante- σ

R é um grupo de formação de ponte ligando os dois ligantes Cp

Cp é um ligante orgânico selecionado do grupo consistindo em ciclo-

10 pentadienila não-substituída, indenila não-substituída, tetraidro indenila não-substituída, fluorenila não-substituída, ciclo-pentadienila substituída, indenila substituída, tetraidro indenila substituída, e fluorenila substituída, com a condição de que ambos ligantes-Cp são selecionados do grupo estabelecido acima e ambos ligantes – Cp são quimicamente os mesmos, isto é, são idênticos.

15 30. Uso da camada de cabos como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes de 1 a 23 em um cabo.

31. Cabo compreendendo um condutor e uma ou mais camadas de revestimento, em que pelo menos uma das camadas de revestimento é uma camada de cabos como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes de 1 a 23.

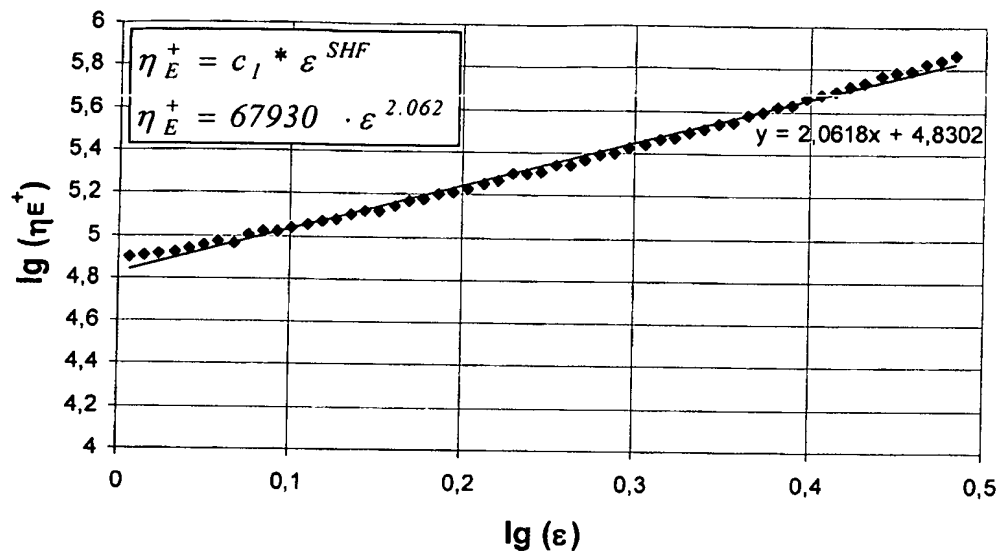


Fig. 1: Determinação do SHI de "A" em uma taxa de deformação de $0,1s^{-1}$ (SHI@ $0,1s^{-1}$)

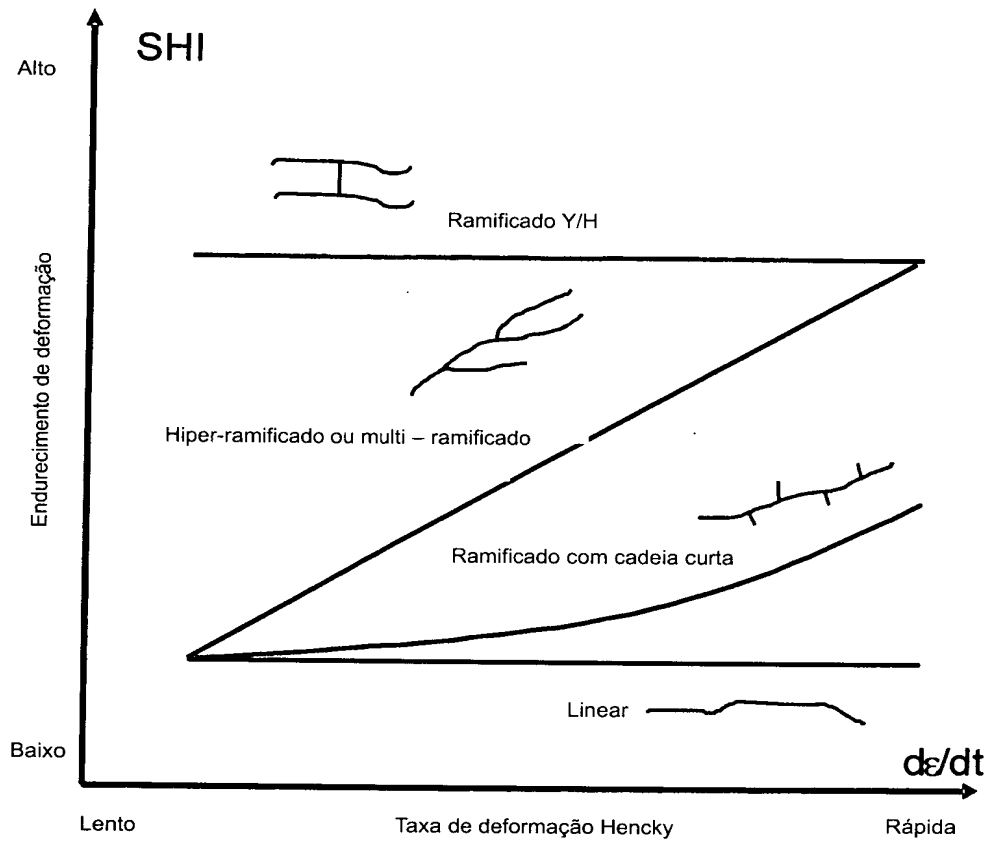


Fig. 2: Taxa de deformação versus endurecimento de deformação

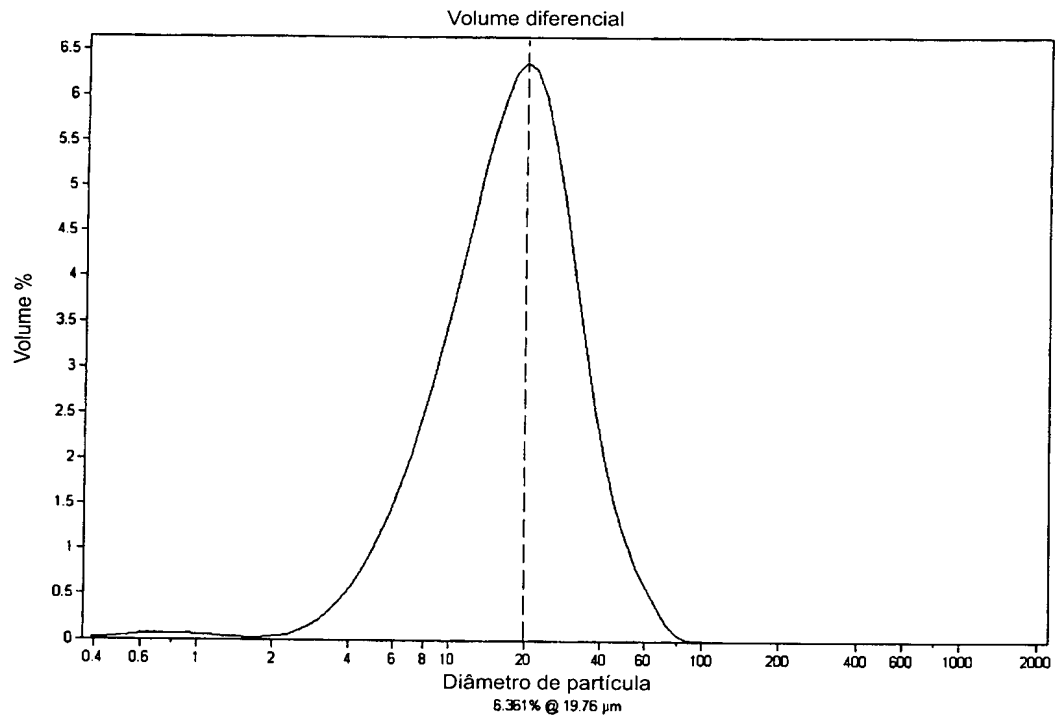


Fig. 3: Distribuição de tamanho de partícula de catalisador via contador Coulter

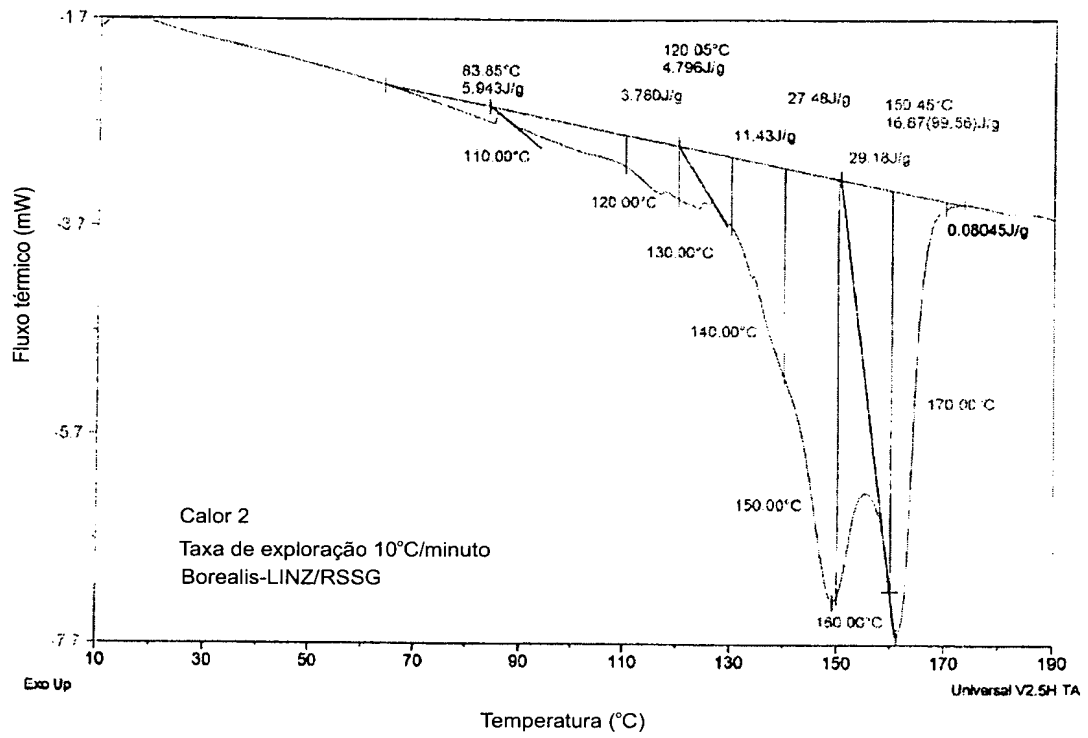


Fig. 4:SIST Curva I1 (amostra de 6,76 mg)

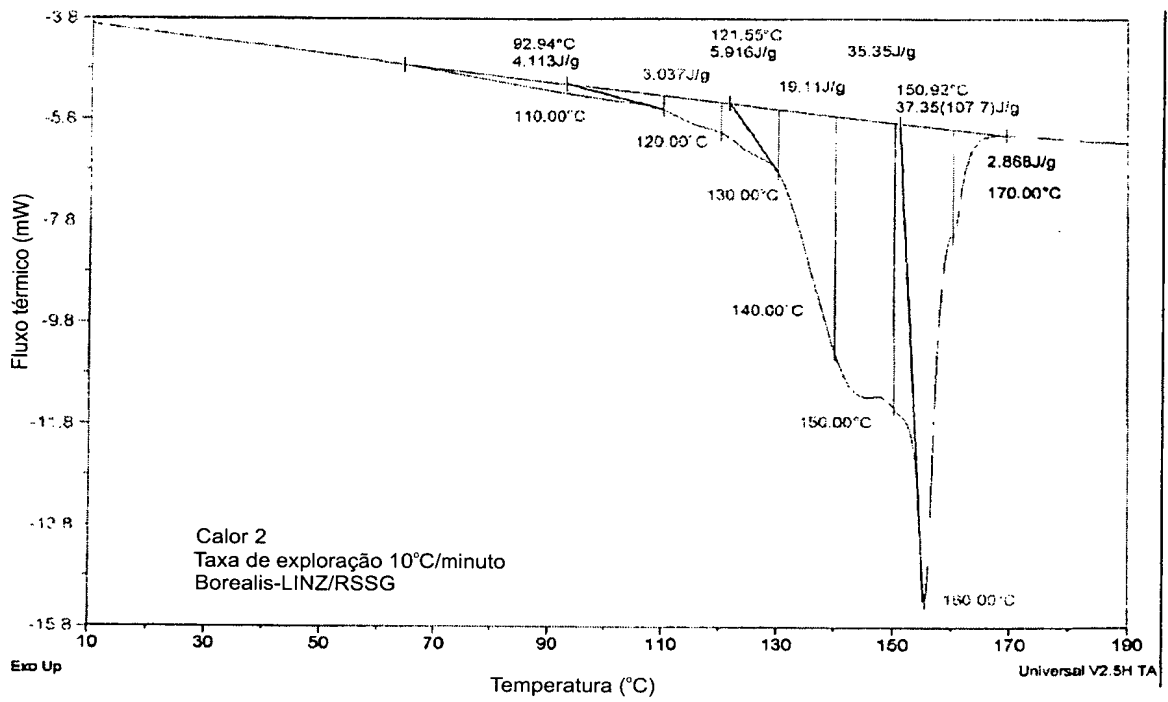


Fig. 5:SIST Curva I2 (amostra de 9,03 mg)

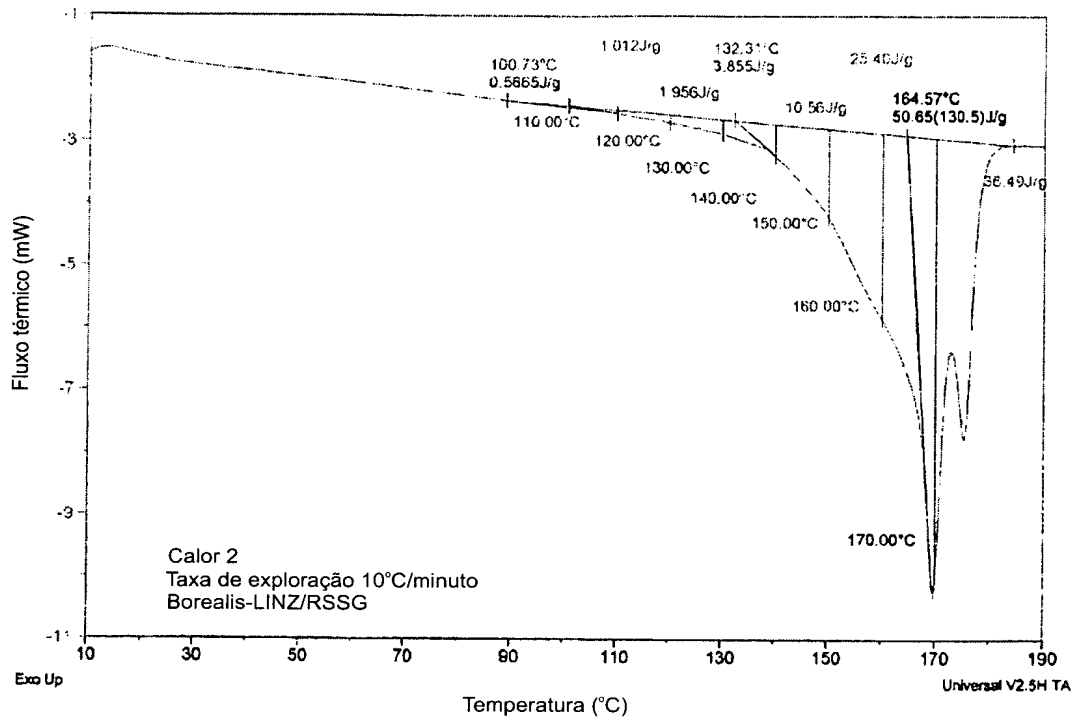


Fig. 6:SIST Curva C1 (amostra de 5,21 mg)

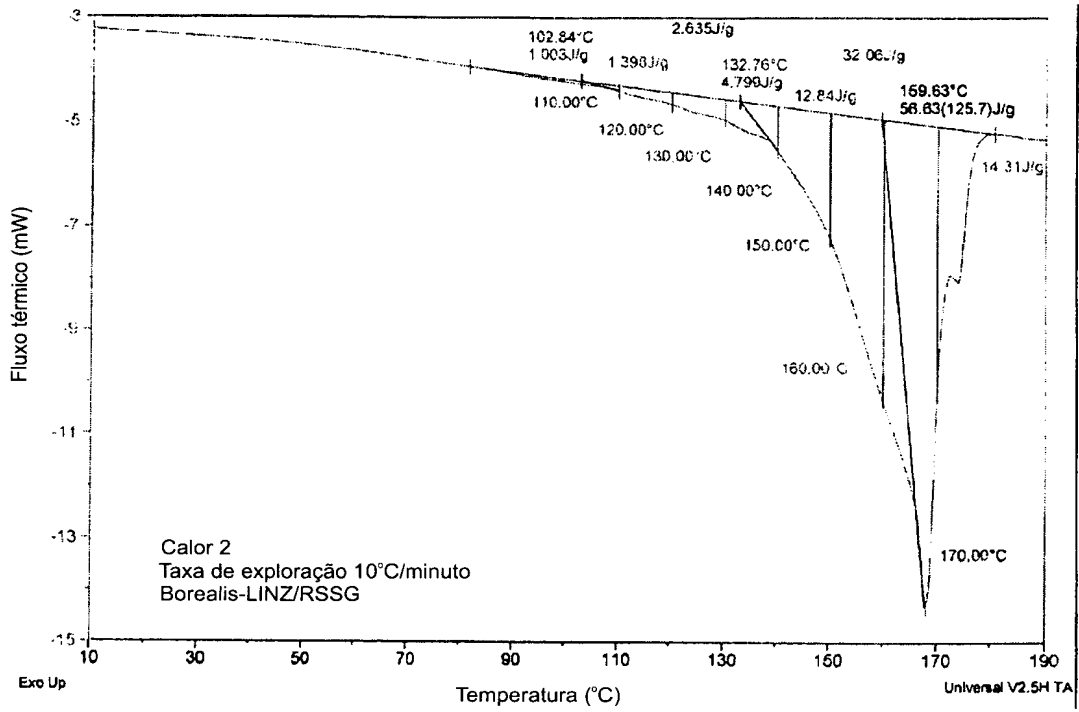


Fig. 7:SIST Curva I2 (amostra de 7,273 mg)

RESUMO

Patente de Invenção: "**CAMADA DE CABO SOBRE BASE DE POLIPRO-
PILENO COM ALTA RESISTÊNCIA À INTERRUPTÃO ELÉTRICA**".

5 A presente invenção refere-se a uma camada de cabo compre-
endendo polipropileno, em que a dita camada e/ou o polipropileno compre-
ende uma fração cristalina cristalizando na faixa de temperatura de 200 a
105°C determinada por técnica de segregação isotérmica em etapas (SIST),
em que a dita fração cristalina compreende uma parte que cristaliza em ou
abaixo de 140oC e a dita parte representa pelo menos 10% em peso da dita
10 fração cristalina.