

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 471**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08754068 .8**
96 Fecha de presentación: **03.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2144963**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54 Título: **Composiciones heterogéneas y blandas de polipropileno isotáctico**

30 Prioridad:
09.04.2007 US 922480 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2012

73 Titular/es:
**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
5200 BAYWAY DRIVE
BAYTOWN, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:
**DATTA, Sudhin;
SIMS, Charles, L.;
JIANG, Peijun;
SAHNOUNE, Abdelhadi y
THURMAN, Derek, W.**

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 383 471 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

Composiciones heterogéneas y blandas de polipropileno isotáctico.

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a mezclas poliméricas heterogéneas de al menos dos polímeros que presentan propiedades sorprendentes cuando se comparan con las propiedades de los polímeros individuales antes de la mezcla. De manera más específica, la invención se refiere a mezclas de polímeros termoplásticos, por ejemplo, de acuerdo con una realización, polipropileno y un copolímero de olefina.

Antecedentes de la invención

- 10 Aunque las mezclas de polipropileno isotáctico y copolímeros de olefina son bien conocidas en la técnica, los sistemas de la técnica anterior no podrían producir un buen equilibrio de modulo flexural, resistencia a la tracción y elasticidad como función del contenido del copolímero de olefina. Existe necesidad de materiales poliméricos que presenten características de procesamiento ventajosas al tiempo que proporcionan propiedades finales apropiadas a los productos formados a partir de los mismos. Se han desarrollado copolímeros y mezclas de polímeros para satisfacer las necesidades anteriores. La presente invención muestra un equilibrio sorprendente e inesperado de módulo
- 15 flexural, resistencia a la tracción y elasticidad como función del contenido de la alfa olefina. Además, estas y otras propiedades de los copolímeros muestran diferencias sorprendentes con respecto a las mezclas poliméricas convencionales, tales como mezclas de polipropileno isotáctico y copolímeros de alfa olefina y propileno.

La patente de EE.UU. 4.178.272 describe adhesivos para fusión en caliente que comprenden polipropileno cristalino degradado, un copolímero de propileno/hexeno y una resina de hidrocarburo.

- 20 La patente de EE.UU. 6.747.114 describe una composición de adhesivo que puede incluir un copolímero semicristalino, preferentemente aleatorio, de propileno y al menos un comonomero que se escoge entre el grupo formado por etileno y al menos una α -olefina C4 a C20.

- La patente de EE.UU. 6.635.715 describe composiciones de mezcla de polímeros termoplásticos que comprenden un componente de polipropileno isotáctico y un componente de copolímero de α -olefina/propileno, comprendiendo dicho copolímero secuencias de α -olefina cristalizables.
- 25

- El documento de EE.UU. 2007/0015877 A1 describe mezclas de un primer componente que es un polipropileno cristalino y un segundo componente que es un copolímero de propileno que contiene de 7 a 28 % en peso de comonomero. El documento de WO 2006/065663 describe un producto no tejido que comprende una mezcla homogénea que comprende de 60 a 99 % en peso de un polímero de propileno semicristalino que tiene un MFR de 2000 dg/min o menos y de 1 a 40 % en peso de uno o más polímeros semiamorfos que comprenden propileno y de 10 a 25 % en peso de comonomero.
- 30

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de mezcla heterogénea que presenta un Caudal en Masa Fundida a 230 °C (ASTM 1238) mayor que 50 g/10 minutos y que comprende;

- 35 a. de 1 % a 99 % en peso de la mezcla de un primer componente de polímero que comprende un copolímero de 5 % a 35 % en peso del primer componente de polímero que consiste en unidades derivadas de etileno y de 65 % a 95 % en peso del primer componente de polímero de unidades procedentes de propileno, en el que dicho primer componente de polímero presenta: i) una cristalinidad de 0,1 % a aproximadamente 25 % a partir de las secuencias de polipropileno isotáctico, ii) un punto de fusión de 45 °C a 105 °C, iii) un Caudal en Masa Fundida a 230 °C (ASTM 1238) de entre 300 g/10 min y 5000 g/10 min iv) menos que 1000 ppm de productos de reacción procedentes de la reacción química de un agente de degradación molecular; y
- 40 b. de 1 % a 99 % en peso de la mezcla de un segundo componente de polímero que comprende homopolipropileno y/o un copolímero aleatorio de propileno, en el que el porcentaje de alfa-olefina copolimerizada en el copolímero se encuentra entre 0 y 9 % en peso del segundo componente de polímero y en el que el segundo componente de polímero presenta un punto de fusión mayor que aproximadamente 110 °C y un Caudal en Masa Fundida (ASTM D 1238) menor que 10 g/10 min, en el que el primer componente de polímero se dispersa en el interior del segundo componente de polímero en partículas de menos que 10 μ m de diámetro.
- 45
- 50 Más particularmente, en dicha composición de mezcla heterogénea, el segundo componente de polímero comprende mezclas heterogéneas de polipropileno isotáctico con cauchos y elastómeros.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación del calor de fusión determinado por medio de DSC frente al porcentaje en peso

de etileno para los primeros componentes de polímero para una realización preferida de la invención.

La Figura 2 es una representación del módulo flexural secante de 1 % para las mezclas de la presente invención, en comparación con los productos competitivos conocidos así como en con la técnica anterior.

La Figura 3 es una micrografía electrónica de las mezclas de la presente invención.

5 La Figura 4A es una micrografía electrónica de las mezclas de la presente invención.

La Figura 4B es una micrografía electrónica de las mezclas de la presente invención.

La Figura 4C es una micrografía electrónica de las mezclas de la presente invención.

La Figura 4D es una micrografía electrónica de las mezclas de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

10 A continuación se proporciona una descripción detallada. Dependiendo del contexto, todas las referencias siguientes a la "invención" se pueden referir únicamente en algunos casos a determinadas realizaciones específicas. En otros casos, se reconoce que las referencias a la "invención" se refieren a la materia en cuestión citada en una o más, pero no necesariamente en todas, de las reivindicaciones. Cada una de las invenciones se describen con más detalle a continuación, incluyendo las realizaciones específicas, versiones y ejemplos, pero las invenciones no se encuentran limitadas a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que una persona experta común en la técnica pueda hacer uso de las invenciones cuando la información se combina con la información y la tecnologías disponibles. Para los fines de la presente invención y de sus reivindicaciones, se considera que etileno es una alfa-olefina.

20 En una realización preferida, la mezcla que se describe en el presente documento es una mezcla heterogénea. Por mezcla homogénea se entiende una composición que presenta considerablemente una fase morfológica en el mismo estado. Por ejemplo, se dice que una mezcla de dos polímeros en la cual un polímero es miscible con otro polímero es homogénea en estado sólido. Dicho morfología se determina por medio de microscopia electrónica de barrido. Por miscible se entiende que la mezcla de dos o más polímeros exhibe un comportamiento de base sencilla para la temperatura de transición vítrea, por ejemplo, el Tg existe como temperatura sencilla de transición rápida sobre la traza de DMTA. Por el contrario, para una mezcla inmisible, se observarían dos temperaturas de transición por separado, lo que típicamente corresponde a las temperaturas para cada uno de los componentes individuales de la mezcla. De este modo, una mezcla de polímeros es miscible cuando existe una Tg indicada sobre la traza de DMTA. Una mezcla miscible es homogénea, mientras que una mezcla inmisible es heterogénea. Por el contrario, por mezcla heterogénea se entiende una composición que presenta dos o más fases morfológicas en el mismo estado. Por ejemplo, se dice que una mezcla de dos polímeros en la que un polímero forma paquetes discretos dispersados en una matriz de otro polímero es heterogénea en estado sólido. La mezcla heterogénea también se define de manera que incluye mezclas co-continuas en las que los componentes de la mezcla se pueden ver por separado, pero no está claro cual es la fase continua y cual es la fase discontinua. Dicha morfología se determina usando microscopia electrónica de barrido (SEM) o microscopia de fuerza atómica (AFM), en el caso de que SEM y AFM proporcionen datos diferentes, entonces se emplea SEM. Por fase continua se entiende la fase de matriz en la mezcla heterogénea. Por fase discontinua se entiende la fase dispersa en la mezcla heterogénea.

35 El primer componente de polímero se dispersa dentro del segundo componente de polímero en partículas de menos que 10 μm de diámetro, de manera alternativa de menos que 7 μm de diámetro, de manera alternativa de menos que 5 μm de diámetro. De manera opcional, además, el primer componente de polímero se puede dispersar en el interior del segundo componente de polímero en partículas de más que 0,01 micras, de manera alternativa de más que 0,5 micras, de manera alternativa de más que 1 micra.

45 En una realización, la presente invención describe una composición de mezcla heterogénea de un primer componente de polímero y el polipropileno isotáctico o copolímeros aleatorios isotácticos de la parte de polipropileno de un segundo componente de polímero que comprende; a) de 1 % a 99 % en peso de la mezcla de un primer componente de polímero b) de 1 % a 99 % en peso de la mezcla de un segundo componente de polímero que comprende polipropileno isotáctico o copolímeros aleatorios isotácticos de propileno y un elastómero dispersado en el interior del segundo componente de polímero en partículas de diámetro menor que 10 μm , en la que el porcentaje de etileno copolimerizado y alfa-olefina en el polipropileno isotáctico o en los copolímeros aleatorios isotácticos de propileno se encuentra entre 0,0 % y 9 % en peso del segundo componente de polímero y en la que el segundo componente de polímero presenta un punto de fusión mayor que aproximadamente 110 °C, y en la que el segundo componente de polímero comprende unas mezclas inherentemente homogéneas de polipropileno isotáctico con cauchos y elastómeros. Dichas mezclas de componentes, que se describen como segundo componente de polímero, se conocen comúnmente en la técnica como olefinas termoplásticas (TPO), copolímero de impacto (ICP) y vulcanizados termoplásticos (TPV). Estos se encuentran disponibles comercialmente como Santoprene, Uniprene, Nexprene y Vegaprene que son ejemplos de TPVs. Se encuentran disponibles comercialmente como productos Shofzell, Adflex y Catalloy que son ejemplos de TPOs. La limitación de la composición del segundo componente de polímero en la presente realización se refiere únicamente al polipropileno isotáctico o a los copolímeros aleatorios

isotácticos de la parte de propileno de la mezcla que es el segundo componente de polímero de la presente realización.

Se entiende que el MFR del segundo componente de polímero es menor que 10 g/10 min o menor que 5 g/10 min o menor que 3 g/10 min o menor que 2 g/10 min.

- 5 Se entiende que la mezcla de polímeros puede contener aceite de proceso añadido. El aceite de proceso pueden consistir en aceites parafínicos, aceites aromáticos, ésteres oligoméricos y éteres así como también cualesquiera otros plastificantes usados comúnmente para los poli(compuestos de olefina).

10 Se entiende que la mezcla de polímeros puede contener otros aditivos diferentes que pueden estar presentes para mejorar una propiedad específica o que pueden estar presentes como resultado de un procesamiento de los componentes individuales. Estos compuestos pueden incluir sustancias de relleno y/o materiales de refuerzo. Estos incluyen negro de carbono, arcilla, talco, carbonato de calcio, mica, sílice, silicato y sus combinaciones. Los aditivos que se pueden incorporar incluyen, por ejemplo, retardadores de llama, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, agentes de curado o de vulcanizado, aceleradores de curado o de vulcanizado, retardadores de curado, coadyuvantes de procesamiento, retardadores de llama y resinas adherentes. Otros aditivos que se pueden emplear para mejorar las propiedades incluyen agentes anti-bloqueo y agentes colorantes. También se pueden emplear lubricantes, agentes de liberación de molde, agentes de nucleación, refuerzos y sustancias de relleno (incluyendo de tipo granular, fibroso o en forma de polvo).

20 Se contempla un proceso para preparar mezclas termoplásticas de los componentes de polímero primero y segundo. El proceso comprende: (a) polimerizar propileno o una mezcla de propileno y uno o más monómeros que se escogen entre alfa olefinas C2 o C3-C20 en presencia de un catalizador de polimerización en el que se obtiene un polímero de propileno considerablemente isotáctico que contiene al menos 90 % en peso de propileno polimerizado; (b) polimerizar una mezcla de etileno y propileno en presencia de un catalizador de metaloceno quirral, en el que se obtiene un copolímero cristalizante de etileno y propileno que comprende hasta 35 % en peso de etileno y preferentemente hasta 20 % en peso de etileno y que contiene secuencias de propileno cristalizables isotácticamente; y (c) mezclar el polímero de propileno de la etapa (a) con el copolímero cristalizante de la etapa (b) para formar una mezcla. Durante el procedimiento de mezcla, se añaden plastificantes y sustancias de relleno inorgánicas. Catalizadores pro-quirales apropiados para la preparación de copolímeros de polipropileno cristalinos y semicristalinos incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5.145.819; 5.304.614; 5.243.001; 5.239.022; 5.329.033; 5.296.434; 5.276.208; 5.672.668; 5.304.614 y 5.374.752 y en los documentos EP 549 900 y 576 970. De manera adicional, los metalocenos descritos en la patente de EE.UU. N°. 5.510.502 son apropiados para su uso en la presente invención.

35 Un proceso para la preparación de productos termoplásticos fabricados a partir de las mezclas de polímeros termoplásticos. El proceso comprende: (a) generar la mezcla termoplástica (como se acaba de describir en la parte inmediatamente anterior), (b) conformar el producto termoplástico por medio de colada, soplado, moldeo por inyección, extrusión, roto-moldeo o moldeo por compresión como se describe en la técnica, (c) recocer el producto resultante durante un período de tiempo menor que 20 días a una temperatura no mayor que 170 °C y (d) orientar el producto bien uniaxialmente o bien biaxialmente por medio de extensión hasta no más que 700 % de su dimensión original. El recocido y la orientación se pueden llevar a cabo en una única operación o en forma de operaciones secuenciales diferentes.

40 Las composiciones y el proceso de fabricación para el primer componente de polímero pueden incluir etileno además de los monómeros de alfa-olefina que contienen entre 3 y 20 átomos de carbono tales como buteno, hexeno y octeno. Son denominados de forma colectiva como alfa olefinas en la presente descripción. Preferentemente, el etileno puede estar presente en una cantidad en peso mayor que la de las alfa olefinas, preferentemente más que dos veces del peso de la alfa olefina, preferentemente más que tres veces del peso de la alfa olefina, y preferentemente más que cuatro veces del peso de la alfa olefina. Los inventores piensan que la adición de etileno en una proporción en peso mayor que la de alfa olefina da lugar a la formación de una mezcla heterogénea del primer y del segundo componente de polímero.

50 Los efectos de la presente invención se ejemplifican por medio de las propiedades de la composición. La creación de composiciones basadas en iPP que con de forma simultánea blandas y fácilmente moldeables y que presentan una excelente resistencia a la tracción, al estiramiento y al desgarramiento ha constituido un reto. Los materiales de la presente invención son resistentes y blandos al tiempo que son extremadamente fluidos a la temperatura que se necesita para el moldeo y la fabricación. En la presente solicitud

- blando indica composiciones con un módulo de flexión (1 % secante) menor que 45 kpsi, preferentemente menor que 35 kpsi, preferentemente menor que 25 kpsi e incluso más preferentemente menor que 15 kpsi.
- 55 • fácilmente moldeable significa de forma simultánea (1) un MFR a 230 °C mayor que 50 g/10 min, preferentemente mayor que 80 g/10 min, preferentemente mayor que 100 g/10 min y del modo mas preferido mayor que 150 g/10 min y (2) una temperatura de cristalización mayor que 60 °C, preferentemente mayor que 75 °C e incluso más preferentemente mayor que 90 °C.

- Elevada resistencia a la tracción significa una resistencia a la tracción última mayor que 500 psi, preferentemente mayor que 700 psi y más preferentemente mayor que 1000 psi.
 - Elevado estiramiento significa que el estiramiento hasta rotura debe ser mayor que 100 %, preferentemente mayor que 200 % y más preferentemente mayor que 300 %.
- 5
- Elevado desgarro en troquel C significa que el desgarro en troquel C es mayor que 150 libras/pulgada, preferentemente mayor que 225 libras/pulgada y más preferentemente mayor que 300 libras/pulgada.

En la discusión anterior, los límites numéricos son a modo de recomendación y no se encuentran correlacionados. De este modo, dentro del campo de la invención, se encuentra la concepción de una composición de invención que se a deficiente en algunos de los parámetros al tiempo que sobrepase los valores en todos o en la mayoría del resto.

10 Primer componente de polímero

El primer componente de polímero de las composiciones de mezcla de polímeros de la presente invención comprende un copolímero cristalizable de propileno y etileno con cantidades pequeñas opcionales de alfa olefinas con las siguientes características. Se define un polímero cristalizable, siendo diferente del polímero cristalino, como un componente polimérico en el que la cristalinidad del polímero medida por medio del calor de fusión mediante DSC, como se ha descrito en el procedimiento siguiente, se ve aumentada en al menos un factor de 1,5, o al menos 2 mediante la espera de un período de 120 horas a temperatura ambiente, mediante dilatación de la muestra o mediante contacto con el segundo componente de polímero, que se describe con más detalle a continuación. En una realización, la invención se refiere a la formación de un copolímero de alfa olefina y propileno de bajo peso molecular que presenta algunas o todas de las características siguientes. En una realización, el primer componente de polímero presenta una cristalinidad (DSC) de 3 % a 10 % a partir de poli(secuencias de propileno isotáctico).

Composición

El copolímero (primer componente de polímero) incluye desde un límite inferior de 5 % ó 6 % u 8 % o 10 % en peso de unidades procedentes de etileno hasta un límite superior de 20 % o 25 % o 35 % en peso de unidades procedentes de etileno. Estas realizaciones también incluyen unidades procedentes de propileno presentes en el copolímero en el intervalo desde un límite inferior de 65 % o 75 % u 80 % en peso hasta un límite superior de 95 % o 94 % o 92 % o 90 % en peso. Estos porcentajes en peso están basados en el peso total de propileno y unidades procedentes de etileno; es decir, basándose en que la suma de porcentaje en peso de unidades procedentes de propileno y porcentaje en peso de unidades procedentes de etileno es de 100 %. Dentro de estos intervalos, estos copolímeros son moderadamente cristalinos tal y como se mide por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC), y de manera excepcional son blandos, al tiempo que conservan una considerable resistencia a la tracción y elasticidad. La elasticidad, como se define en detalle en el presente documento a continuación, es una recuperación dimensional del estiramiento de estos copolímeros. Con composiciones de etileno por debajo de los límites anteriores del copolímero, generalmente dichos polímeros son cristalinos, similares al polipropileno isotáctico cristalino, y aunque presentan excelente resistencia a la tracción, no presentan la condición de blando favorable y elasticidad. Con composiciones de etileno por encima de los límites anteriores del componente de copolímero, el copolímero es considerablemente amorfo. No obstante, se anticipa que esta limitación de la composición del componente de polímero, además de propileno y etileno, también puede contener pequeñas cantidades de una o más alfa olefinas superiores, con tal de que la mezcla final del primer y segundo componente de polímero sea heterogénea en cuanto a morfología. Las alfa olefinas superiores son las que presentan 3 o más átomos de carbono y preferentemente menos que 20 átomos de carbono. Se piensa que, sin que suponga limitación alguna, el primer componente de polímero necesita tener la cantidad óptima de cristalinidad de polipropileno para que se produzca la cristalización con el segundo componente de polímero y obtener así los efectos beneficiosos de la presente invención. Mientras que dicho material de composición de etileno superior puede ser blando, estas composiciones resultan débiles en cuanto a resistencia a la tracción y pobres en cuanto a elasticidad. En resumen, dichos copolímeros de las realizaciones de la presente invención exhiben las características de blandura, resistencia a la tracción y elasticidad de los cauchos vulcanizados, sin vulcanizado.

Los inventores pretenden que el copolímero (el primer componente de polímero) pueda incluir unidades procedentes de dieno. Los dienos son olefinas no conjugadas que se pueden incorporar en los polímeros para facilitar las reacciones químicas de reticulación. "Puede incluir dieno" se define como mayor que 1 % de dieno, o mayor que 0,5 % de dieno, o mayor que 0,1 % de dieno. Todos estos porcentajes están en peso del copolímero. De manera convencional, se puede determinar la presencia o ausencia de dieno por medio de técnicas infrarrojas bien conocidas por los expertos en la técnica. Fuentes de dieno incluyen el monómero de dieno añadido a la polimerización de etileno y propileno, o el uso del dieno en los catalizadores. No importa la fuente de dichos dienos, se contemplan los límites marcados anteriormente sobre su inclusión en el copolímero. Se han sugerido los catalizadores de metalloceno que contienen dieno conjugado para la formación de copolímeros de olefinas. No obstante, los polímeros preparados a partir de dichos catalizadores incorporan el dieno a partir del catalizador, lo que resulta coherente con la incorporación de otros monómeros en la polimerización.

Secuencia de monómeros

Preferentemente, el primer componente de polímero de la presente invención comprende un copolímero aleatoria que tiene una distribución estrecha de cristalinidad. Sin que signifique limitación alguna, se piensa que la distribución estrecha de cristalinidad del primer componente de polímero es importante. La distribución de la composición intermolecular del polímero se determina por medio de separación térmica en un disolvente. Un disolvente típico es un hidrocarburo saturado tal como hexano o heptano. La separación térmica del polímero se lleva a cabo exponiendo la muestra del primer componente de polímero a heptano a 50 °C con un ligera agitación intermitente. El polímero presenta una distribución estrecha de cristalinidad si no más que 25 %, más preferentemente no más que 10 % e incluso más preferentemente no más que 5 % del primer componente de polímero resulta insoluble trascurridas 48 horas.

El primer componente de polímero, la longitud y la distribución de secuencias de propileno estereo-regulares son coherentes con la copolimerización estadística considerablemente aleatoria. Se sabe bien que la longitud de secuencia y la distribución están relacionadas con las proporciones de reactividad de copolimerización. Un copolímero considerablemente aleatorio es un copolímero para el cual el producto de las proporciones de reactividad es de 2 o menos. En las estructuras de estereo-bloque, la longitud media de las secuencias de PP es mayor que la de los copolímeros considerablemente aleatorios con una composición similar. Los polímeros de la técnica anterior con estructura de estereo-bloque presentan una distribución de secuencias de PP coherente con estas estructuras de bloque más que una distribución estadística considerablemente aleatoria. Se pueden determinar las proporciones de reactividad y la distribución de secuencias del polímero por medio de RMN de ¹³C que ubica los residuos del comonómero en relación con los residuos de propileno próximos. Para producir un copolímero con la aleatoriedad necesaria y la distribución estrecha de composición, resulta deseable usar (1) un catalizador de sitio único y (2) un reactor de polimerización de tanque agitado, de flujo continuo y bien mezclado que permita únicamente un entorno de polimerización uniforme para el crecimiento de considerablemente todas las cadenas de polímero del segundo componente de polímero.

El primer componente de polímero presenta secuencias de propileno estereo-regulares suficientemente largas para la cristalización. Estas secuencias de propileno estereo-regulares del primer componente de polímero pueden encajar con la estereo-regularidad del propileno del segundo componente de polímero. Por ejemplo, si el segundo componente de polímero es predominantemente polipropileno isotáctico, entonces el primer componente de polímero, en caso de usarse, son copolímeros que presentan secuencias de propileno isotáctico. Si el segundo componente de polímero es polipropileno predominantemente sindiotáctico, entonces el primer componente de polímero es un copolímero que presenta secuencias sindiotácticas. Se piensa que esta coincidencia de estereo-regularidad aumenta la compatibilidad de los componentes, lo que da lugar a una mejora solubilidad y compatibilidad de los polímeros de diferentes cristalinidades en la composición de mezcla de polímeros. Preferentemente, las características anteriormente mencionadas del primer componente de polímero se consiguen por medio de polimerización con un catalizador de metalloceno quiral. En otra realización, el primer componente de polímero de la composición de la presente invención comprende secuencias de propileno cristalizables.

Un método para describir las características moleculares del copolímero de etileno-propileno es la distribución de secuencia de monómeros. Comenzando con un polímero que tiene una composición media conocida, se puede determinar la distribución de secuencia de monómero usando análisis espectroscópico. Se puede usar para este fin la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C), y se puede usar para establecer la distribución de radicales bivalentes y trivalentes por medio de la integración de los picos espectrales. (Si no se usa RMN de ¹³C para este análisis, normalmente se obtienen productos r1r2 menores). El producto de proporción de reactividad se describe de manera más completa en *Textbook of Polymer Chemistry* F.W. Billmeyer, Jr., Interscience Publishers, Nueva York, p. 221 y sig. (1957).

El producto de proporción de reactividad r1r2, en el que r1 es la reactividad de etileno y r2 es la reactividad de propileno, se puede calcular a partir de la distribución medida de radicales bivalentes (PP, EE, EP y PE en este nomenclatura) mediante la aplicación de las siguientes fórmulas:

$$r_1 r_2 = 4(EE)(PP)/(EP)^2$$

$$r_1 = K_{11}/K_{12} = [2(EE)/EP]X$$

$$r_2 = K_{22}/K_{12} = [2(PP)/(EP)]X$$

$$P = (PP) + (EP/2)$$

$$E = (EE) + (EP/2)$$

en la que

$$\% \text{ en moles de } E = [(E)/(E+P)] * 100$$

$$X = E/P \text{ en el reactor;}$$

El espectro de RMN de ^{13}C del copolímero de propileno se mide como se describe en la patente de EE.UU. N.º. 5.504.172. El espectro que se refiere a la zona del carbono de metilo (19-23 partes por millón (ppm)) se puede dividir en una primera zona (21,2-21,9 ppm), una segunda zona (20,3-21,0 ppm) y una tercera zona (19,5-20,3 ppm). Se asignó cada pico del espectro con referencia a un artículo de la revista *Polymer*, Volumen 30 (1989), página 1350.

- 5 En la primera zona, el grupo metilo de la segunda unidad de la cadena de tres unidades de propileno representada por PPP (mm) resuena.

En la segunda zona, el grupo metilo de la segunda unidad de la cadena de tres unidades de propileno representada por PPP (mr) resuena y el grupo metilo (grupo PPE-metilo) de la unidad de propileno cuyas unidades adyacentes son una unidad de propileno y una unidad de etileno resuena (en la proximidad de 20,7 ppm).

- 10 En la tercera zona, el grupo metilo de la segunda unidad de la cadena de tres unidades de propileno representada por PPP (rr) resuena, y el grupo metilo (grupo EPE-metilo) de la unidad de propileno cuyas unidades adyacentes son unidades de etileno resuena (en la proximidad de 19,8 ppm).

Cálculo de la tacticidad del radical trivalente y errores de la inserción de propileno

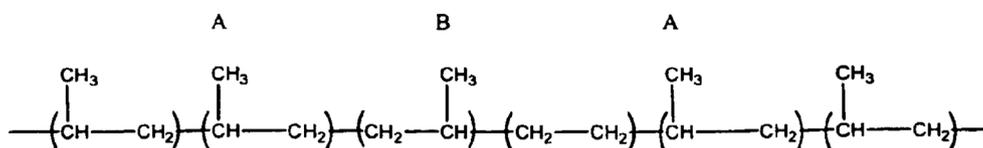
- 15 El cálculo de la tacticidad se expone en las técnicas mostradas en la patente de EE.UU. N.º. 5.504.172. Se puede obtener la resta de las áreas de pico de las inserciones de propileno (ambas 2,1 y 1,3) de las áreas de pico procedentes de las áreas de pico totales de la segunda zona y de la tercera zona, las áreas de pico basadas en las cadenas de 3 unidades de propileno (PPP(mr) y PPP(rr)) que consisten en enlaces de cabeza a cola. De este modo, se puede evaluar las áreas de pico de PPP(mm), PPP(mr) y PPP(rr) y además se puede determinar la tacticidad del radical trivalente de la cadena de unidades de propileno que consiste en enlaces de cabeza a cola.

- 20 Los copolímeros de propileno de las realizaciones de la invención presentan una tacticidad de radical trivalente de tres unidades de propileno, medida según RMN de ^{13}C , mayor que 75 %, o mayor que 80 % o mayor que 82 % o mayor que 85 % o mayor que 90 %.

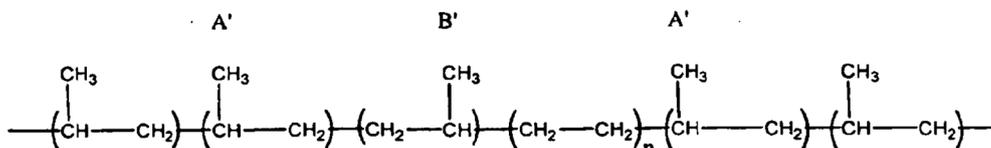
Estereo- y regio-errores en la inserción de propileno: inserciones 2,1 y 1,3

- 25 La inserción de propileno puede ocurrir, en pequeño alcance, por medio de inserciones 2,1 (de cola a cola) o 1,3 (de final a final). Ejemplos de inserción 2,1 son las que se muestran en las estructuras 1 y 2 siguientes.

Estructura (1):



Estructura (2):



- 30 en la que $n \geq 2$.

Un pico del carbono A y un pico del carbono A' aparecen en la segunda zona. Un pico del carbono B y un pico del carbono B' aparecen en la tercera zona, como se describe anteriormente. Entre los picos que aparecen en las zonas primera a tercera, los picos que no están basados en la cadena de 3 unidades de propileno que consisten en enlaces de cabeza a cola son picos basados en el grupo PPE-metilo, el grupo EPE-metilo, el carbono A, el carbono A', el carbono B y el carbono B'.

- 40 El área de pico basada en el grupo metilo PPE-metilo se puede evaluar por medio del área de pico del grupo PPE-metino (resonancia en la proximidad de 30,8 ppm) y el área de pico basada en el grupo EPE-metilo se puede evaluar por medio del área de pico del grupo EPE-metino (resonancia en la proximidad de 33,1 ppm). El área de pico basada en el carbono A se puede evaluar dos veces como el área de pico del carbono de metino (resonancia en la proximidad de 33,9 ppm) al cual el grupo metilo del carbono B se encuentra unido de forma directa; y el área de pico basada en el carbono A' se puede evaluar por medio del área de pico del carbono de metino adyacente

(resonancia en la proximidad de 33,6 ppm) del grupo metilo del carbono B'. El área de pico basada en el carbono B se puede evaluar por medio del área de pico del carbono de metino adyacente (resonancia en la proximidad de 33,9 ppm); y el área de pico basada en el carbono B' también se puede evaluar por medio del carbono de metino adyacente (resonancia en la proximidad de 33,6 ppm).

- 5 Restando estas áreas de pico de las áreas de pico totales de la segunda zona y de la tercera zona, se pueden obtener las áreas de pico basadas en las cadenas de tres unidades de propileno (PPP(mr) y PPP(rr)) que consisten en enlaces de cabeza a cola. De este modo, se pueden evaluar las áreas de pico de PPP(mm), PPP(mr) y PPP(rr) y se puede determinar la tacticidad del radical trivalente de la cadena de unidades de propileno que consiste en enlaces de cabeza a cola.
- 10 Se calculó la proporción de inserciones 2,1 con respecto a todas las inserciones de propileno del elastómero de propileno por medio de la fórmula siguiente con referencia al producto de la revista *Polymer*, vol. 30 (1989), p. 1350.

Proporción de unidad insertada de forma inversa basada en la inserción 2,1 (%) =

$$\frac{0,25 I_{\alpha\beta}(\text{estructura(i)}) + 0,5 I_{\alpha\beta}(\text{estructura (ii)})}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta}(\text{estructura (ii)}) + 0,5(I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\beta}(\text{estructura(i)}) + I_{\alpha\delta}}$$

- 15 La nomenclatura de los picos de la fórmula anterior se hizo de acuerdo con el método de Carman, et al., de la revista *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 44 81971), pg. 781, en el que $I_{\alpha\delta}$ indica el área de pico del pico de carbono secundario $\alpha\delta^+$. Resulta difícil separar el área de pico de $I_{\alpha\beta}$ (estructura (i)) de la estructura $I_{\alpha\beta}$) debido al solapamiento de los picos. Por tanto, se pueden sustituir los picos de carbono que presenten las correspondientes áreas.
- 20 La medición de la inserción 1,3 requiere la medición del pico $\beta\gamma$. Dos estructuras pueden contribuir al pico $\beta\gamma$: (1) una inserción 1,3 de un monómero de propileno; y (2) a partir de una inserción 2,1 de monómero de propileno seguida de dos monómeros de etileno. Este pico se describe como el pico de inserción 1,3 y los inventores usan el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. N° 5.504.172, que describe este pico $\beta\gamma$ y considera que representa una secuencia de unidades de cuatro metilenos. Se determinó la proporción (%) de la cantidad de estos errores dividiendo el área del pico $\beta\gamma$ (resonancia en las proximidades de 27,4 ppm) mediante la suma de todos los picos de grupos metilo y de 1/2 del área del pico $\beta\gamma$, y posteriormente multiplicando el valor resultante por 100. Si se polimeriza una α -olefina de tres o más átomos de carbono usando un catalizador de polimerización de olefinas, un número de unidades de monómero insertadas de forma inversa se encuentre presente en las moléculas del polímero de olefina resultante. En las poliolefinas preparadas por medio de polimerización de α -olefinas de tres o más átomos de carbono en presencia de un catalizador de metaloceno quirral, la inserción 2,1 o la inserción 1,3 tiene lugar además de la inserción normal 1,2, de manera que se forman unidades insertadas de manera inversa tales como inserción 2,1 o inserción 1,3 en la molécula de polímero de olefina (véase, *Macromolecular Chemistry Rapid Communication*, Vol. 8, pg. 305 (1987), por parte de K. Soga, T. Shiono, S. Takemura y W. Kaminski).
- 25
- 30
- 35 La proporción de unidades de propileno insertadas de forma inversa de las realizaciones de la invención, basadas en la inserción 2,1 de un monómero de propileno en todas las inserciones de propileno, medido según RMN de ^{13}C , es mayor que 0,5 % o mayor que 0,6 %.

La proporción de unidades de propileno insertadas de forma inversa de las realizaciones de la invención, basadas en la inserción 1,3 de un monómero de propileno, medido según RMN de ^{13}C , es mayor que 0,05 % o mayor que 0,06 %, o mayor que 0,07 % o mayor que 0,08 % o mayor que 0,085 %.

40 Estructura intermolecular

Distribución homogénea

- Se define la distribución homogénea como la diferencia intermolecular estadísticamente no significativa tanto en la composición del polímero como en la tacticidad del propileno polimerizado. Para un copolímero que presenta una distribución homogénea se debe cumplir el requisito de los dos ensayos independientes: (i) distribución intermolecular de tacticidad; y (ii) distribución intermolecular de la composición, que se describen a continuación. Estos ensayos son una medida de las diferencias intermoleculares estadísticamente no significativas de tacticidad del propileno polimerizado y de la composición del copolímero, respectivamente.
- 45

Distribución intermolecular de tacticidad

- El copolímero de las realizaciones de la invención presenta una diferencia intermolecular estadísticamente no significativa de tacticidad de propileno polimerizado entre las diferentes cadenas (intermolecularidad). Esto se determina por medio de separación térmica por medio de disolución controlada generalmente en un solo disolvente, a una serie de temperaturas elevadas de forma lenta. Un disolvente típico es un hidrocarburo saturado tal como hexano o heptano. Estos procedimientos de disolución controlada se usan comúnmente para separar polímeros similares de diferente cristalinidad debido a la diferencias en cuanto a secuencias de propileno isotácticas, como se
- 50

muestra en el artículo de *Macromoleculas*, Vol. 26, pg. 2064 (1993). Para los copolímeros de las realizaciones de la invención en los que la tacticidad de las unidades de propileno determina el alcance de la cristalinidad, los inventores esperan que este procedimiento de separación separe las moléculas de acuerdo con la tacticidad del propileno incorporado. Este procedimiento se describe a continuación.

5 En las realizaciones de la invención, al menos 75 % en peso, o al menos 80 % en peso, o al menos 85 % en peso, o al menos 90 % en peso, o al menos 95 % en peso, o al menos 97 % en peso o al menos 99 % en peso del copolímero es soluble en una sola fracción de temperatura, o en dos fracciones adyacentes de temperatura, produciéndose el equilibrio del copolímero inmediatamente antes o después de las fracciones de temperatura. Estos porcentajes son fracciones, por ejemplo en hexano, que comienzan a 23 °C y las fracciones posteriores son en incrementos de aproximadamente 8 °C por encima de 23 °C. El cumplimiento de dicho requisito de separación significa que el polímero presentan diferencias de tacticidad estadísticamente no significativas del propileno polimerizado.

10 Las separaciones se han llevado a cabo usando pentano, hexano, heptano e incluso éter dietílico en ebullición. En dichas separaciones con disolvente en ebullición, los polímeros de las realizaciones de la invención son totalmente solubles en cada uno de los disolventes, sin ofrecer información analítica. Por este motivo, los inventores han escogido llevar a cabo la separación como se ha comentado anteriormente y como se detalla en el presente documento, con el fin de encontrar un punto, dentro de estas separaciones tradicionales, que describa completamente el polímero de los inventores y las diferencias de tacticidad intermoleculares no significativas, sorprendentes y no esperadas del propileno polimerizado.

20 **Composición intermolecular y determinación de la distribución de tacticidad**

Se mide la distribución de composición intermolecular del copolímero como se describe a continuación. De forma nominal, se cortan 30 gramos del copolímero en pequeños cubos de aproximadamente 1/8" (3 mm) de lado. Se introduce esto en una botella de vidrio de paredes gruesas con cierre de tapón roscado, junto con 50 mg de Irganox 1076, un antioxidante disponible comercialmente en Ciba-Geigy Corporation. A continuación, se añade 425 ml de hexano (una mezcla principal de isómeros normales e iso) a la botella y se mantiene la botella sellada a 23 °C durante 24 horas. Al final de este período, se decanta la disolución y se trata el residuo con hexano adicional durante otras 24 horas adicionales. Al final de este período, se combinan las dos soluciones de hexano y se evaporan para dar lugar a un residuo del polímero soluble a 23 °C. Se añade hexano suficiente al residuo hasta llegar a un volumen de 425 ml y se mantiene la botella a 31 °C durante 24 horas en un baño cubierto de agua circulante. Se decante el polímero soluble y se añade una cantidad adicional de hexano durante otras 24 horas a 31 °C antes de la decantación. De esta forma, se obtienen las fracciones de los copolímeros solubles a 40 °C, 48 °C, 55 °C y 62 °C a incrementos de temperatura de aproximadamente 8 °C entre las etapas. Se pueden acomodar los incrementos de temperatura hasta 95 °C si se usa heptano, en lugar de hexano, como disolvente para todas las temperaturas por encima de aproximadamente 60 °C. Se secan los polímeros solubles, se pesan y se analiza su composición, en forma de % en peso de etileno, por medio de las técnicas de IR descritas anteriormente. Las fracciones solubles obtenidas en las fracciones de temperatura adyacentes son las fracciones adyacentes de la memoria descriptiva anterior.

Distribución intermolecular de composición

40 El copolímero de las realizaciones de la invención presenta diferencias de composición intermoleculares estadísticamente no significativas, que es la proporción de propileno con respecto a etileno entre las diferentes cadenas (intermolecular). Este análisis de composición es mediante espectroscopia de infrarrojos de las fracciones del polímero obtenido por medio del procedimiento de disolución térmica controlada descrito anteriormente.

45 Una medida de las diferencias estadísticamente no significativas de la composición, presentando cada una de estas fracciones una composición (contenido de % en peso de etileno) con una diferencia de menos que 1,5 % en peso (absoluto) o menos que 1,0 % en peso (absoluto), o menos que 0,8 % en peso (absoluto) del % en peso medio del contenido de etileno de todo el copolímero. El cumplimiento de dicho requisito de separación significa que el polímero presenta diferencias de composición intermoleculares estadísticamente no significativas, que es la proporción de propileno con respecto a etileno.

Distribución intramolecular de tacticidad

50 El copolímero de las realizaciones de la invención presenta diferencias de tacticidad intramolecular estadísticamente no significativas, que se deben a la orientación isotáctica de las unidades de propileno a lo largo de los segmentos de la misma cadena (intramolecular). Este análisis composicional es obtenido a partir del análisis detallado de calorimetría de barrido diferencial, microscopia electrónica y medición de relajación ($T_{1\rho}$). En presencia de diferencias intramoleculares importantes en cuanto a tacticidad, los inventores formarían estructuras de "estereo-bloques", en las que el número de residuos de propileno isotáctico adyacentes unos a otros es mucho mayor que el estadístico. Además, el punto de fusión de estos polímeros depende de la cristalinidad, ya que los polímeros con más estructura de forma de bloques deberían presentar un punto de fusión más elevado así como menor solubilidad en disolventes a temperatura ambiente.

Uniformidad

5 La uniformidad se define como la diferencia intramolecular estadísticamente no significativa tanto de la composición del copolímero como de la tacticidad del propileno polimerizado. Para que un copolímero sea uniforme se debe satisfacer el requisito de dos ensayos independientes: (i) distribución intramolecular de tacticidad; y (ii) distribución intramolecular de la composición, que se describen a continuación. Estos ensayos son una medida de las diferencias de tacticidad intramoleculares estadísticamente no significativas del propileno polimerizado y de la composición de polímero, respectivamente.

Distribución intramolecular de la composición

10 El copolímero de las realizaciones de la invención presenta diferencias de composición intramoleculares estadísticamente no significativas, que es la proporción de propileno con respecto a etileno a lo largo de los segmentos de la misma cadena (intramolecular). Este análisis de composición se obtiene a partir del proceso usado para la síntesis de estos copolímeros así como los resultados del análisis de distribución de secuencia del copolímero, para pesos moleculares dentro del intervalo de 15.000-5.000.000 ó 20.000-1.000.000.

Punto de fusión y cristalinidad

15 El primer componente de polímero presenta un único punto de fusión. El punto de fusión se determina por medio de DSC. El primer componente de polímero de la presente invención presenta un punto de fusión entre aproximadamente 105 °C y 45 °C. Preferentemente, el punto de fusión se encuentra entre aproximadamente 90 oC y 20 oC. Del modo más preferido, el primer componente de polímero presenta un calor de fusión que varía desde el límite inferior de más que 1,0 julio por gramo (J/g) o más que 1,5 J/g o más que 4,0 J/g o más que 6,0 J/g o más que 20 J/g, hasta un límite superior de menos que 125 J/g, o menos que 100 J/g, o menos que 75 J/g o menos que 60 J/g, o menos que 50 J/g o menos que 40 J/g o menos que 30 J/g. Sin pretender quedar avalado por teoría alguna, los inventores piensan que los copolímeros de las realizaciones de la invención presentan secuencias de propileno cristalizables generalmente isotáctico y se piensa que los calores de fusión anteriores son debidos a la fusión de estos segmentos cristalinos.

25 En otra realización, los copolímeros de la invención presentan un calor de fusión que se puede calcular mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$H_f > 311 \cdot (E - 1,5)^2 / T$$

en la que:

H_f = calor de fusión, medido como se ha descrito anteriormente

30 E = contenido de etileno (que significa unidades procedentes de etileno) del copolímero, medido como se ha descrito anteriormente; y es la temperatura de polimerización del primer componente de polímero.

Peso molecular e índice de polidispersidad

35 La distribución de peso molecular (MWD) es una medida del intervalo de pesos moleculares dentro de una muestra de polímero dada. Es bien sabido que la amplitud de MWD se puede caracterizar por medio de las proporciones de varias medias de peso molecular, tales como la proporción de peso molecular medio expresado en peso con respecto a peso molecular medio expresado en número, M_w/M_n , o la proporción de peso molecular medio Z con respecto a peso molecular medio expresado en peso, M_z/M_w .

40 Se puede medir M_z , M_w y M_n usando cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) también conocida como cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). Esta técnica utiliza un instrumento que contiene columnas rellenas con perlas porosas, un disolvente de elución y un detector con el fin de separar las moléculas de polímero de diferentes tamaños. En una medición típica, el instrumento de GPC usado es un instrumento de Waters equipado con columnas de ultraestiro gel que opera a 145 °C. El disolvente de elución es triclorobenceno. Las columnas se calibran usando diez y seis estándares de poliestireno de pesos moleculares conocidos con precisión. La correlación del volumen de retención de poliestireno obtenido a partir de los estándares con respecto al volumen de retención del polímero sometido a ensayo da lugar al peso molecular del polímero.

45 Se pueden computar los pesos moleculares medios M a partir de la expresión:

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

50 En la que N_i es el número de moléculas que tienen un peso molecular de M_i . Cuando $n = 0$, M es el peso molecular medio expresado en número M_n . Cuando $n = 1$, M es el peso molecular medio expresado en peso M_w . Cuando $n = 2$, M es el peso molecular medio-Z M_z . La función MWD (por ejemplo, M_w/M_n o M_z/M_w) es la proporción de los

correspondiente valores de M. La medición de M y MWD es bien conocida en la técnica y se discute con más detalle en, por ejemplo, Slade, P.E. Ed., *Polymer Molecular Weights Part II*, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975), 287-368; Rodríguez. F., *Principles of Polymer Systems 3 rd ed*, Hemisphere Pub., Corp., NY, (1989) 155-160; patente de EE.UU. N°. 4.540.753; Vestrat et al., *Macromolecules*, Vol. 21 (1988), p. 3360; y las referencias citadas en el mismo.

En las realizaciones de la invención, se incluye un copolímero que tiene un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de 10.000-50.000 o de 20.000 a 1.000.000 y una distribución de peso molecular Mw/Mn [en ocasiones referida como "índice de polidispersidad" (PDI)] que varía desde un límite inferior de 1,5 ó 1,8 hasta un límite superior de 40 ó 20 ó 10 ó 5 ó 3.

10 Caudal en masa fundida a 230C

El primer componente de polímero presenta un MFR @ 230 C mayor que 300 g/10 min, mayor que 400 g/10 min, mayor que 500 g/10 min, mayor que 600 g/10 min, mayor que 750 g/10 min, mayor que 1000 g/10 min, mayor que 1300 g/10 min, mayor que 1600 g/10 min, mayor que 2000 g/10 min y/o menor que 5000 g/10 min, menor que 4500 g/10 min, menor que 3000 g/10 min y menor que 2500 g/10 min.

15 Proceso de fabricación

El proceso de polimerización es una polimerización de etapa única, de estado estacionario en un reactor de polimerización de alimentación continua bien mezclado. La polimerización se puede llevar a cabo en disolución, aunque se contemplan otros procesos de polimerización tales como polimerización en fase gas o polimerización en suspensión, que satisfacen los requisitos de la polimerización de etapa única y los reactores de alimentación continua.

El proceso se puede describir como proceso continuo, proceso por lotes que, en su operación de estado estacionario, se ejemplifica por medio de la retirada de las cantidades de polímero preparado en la unidad de tiempo, siendo considerablemente igual a la cantidad de polímero extraído del recipiente de reacción en la unidad de tiempo. Por "considerablemente igual" los inventores entienden que estas cantidades, polímero preparado en la unidad de tiempo, y polímero extraído en la unidad de tiempo están en proporciones de uno con respecto al otro, de 0,9:1, 0,95:1; 0,97:1 o 1:1. En dicho reactor, existe una distribución de monómero considerablemente homogénea. Al mismo tiempo, la polimerización se consigue en un reactor sencillo o por etapas o de etapa única, contrastado con reactores multi-etapa o reactores múltiples (dos o más). Estas condiciones existen para considerablemente todo el tiempo en el que se produce el polímero.

De manera general, sin limitar en modo alguno el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo el proceso de la presente invención para la producción del primer componente de polímero es como se muestra a continuación: (1) se introduce propileno líquido en un reactor de tanque agitado que se encuentra total o parcialmente lleno de líquido que comprende el disolvente, el primer componente de polímero así como el(los) monómero(s) sin reaccionar así como los componentes de catalizador, (2) se introduce el sistema de catalizador por medio de las boquillas bien en fase de vapor o bien en fase de líquido, (3) se introducen gas de etileno de alimentación y de manera opcional las alfa olefinas superiores bien en el interior de la fase de vapor del reactor o se rocían en el interior de la fase líquida como resulta bien conocido en la técnica, (4) el reactor contiene una fase líquida formada considerablemente por propileno, junto con etileno disuelto y una fase de vapor que contiene vapores de todos los monómeros, (5) se pueden controlar la temperatura del reactor y la presión por medio de reflujo de propileno de vaporización (auto-refrigeración), así como también mediante bobinas de refrigeración, camisas, (6) la tasa de polimerización se controla por medio de la concentración de catalizador, temperatura, y (7) el contenido de etileno del producto de polímero se determina mediante la proporción de etileno con respecto a propileno en el reactor, que se controla mediante la manipulación de las tasas de alimentación relativas de estos componentes al reactor.

Por ejemplo, un proceso típico de polimerización consiste en una polimerización en presencia de un catalizador que comprende un compuesto quiral de metal de bis(ciclopentadienilo) y bien: 1) un activador aniónico compatible no coordinante o 2) un activador de alumoxano. La patente de EE.UU. N°. 5.198.401 describe un sistema de catalizador ejemplar. Preferentemente, el activador de alumoxano se utiliza en una cantidad para proporcionar una proporción de aluminio molar con respecto a metaloceno de 1:1 a 20.000:1 o más. Preferentemente, el activador de anión compatible no coordinante se utiliza en una cantidad para proporcionar una proporción molar de compuesto de metal de bis(ciclopentadienilo) con respecto a anión no coordinante de 10:1 a aproximadamente 2:3. La reacción de polimerización anterior se lleva a cabo haciendo reaccionar dichos monómeros en presencia de dicho sistema de catalizador a una temperatura de -50 oC a 200 °C durante un tiempo de 1 segundo a 10 horas para producir un co(ter)polímero que presenta un MFR entre 300 g/10 min y 5000 g/10 min y un PDI (índice de polidispersidad) medido por medio de GPC de 1,8 a 4,5.

Mientras que el proceso de la presente invención incluye utilizar un sistema de catalizador en fase líquido (suspensión, disolución, suspensión o fase de volumen o sus combinaciones), también se puede utilizar polimerización en fase de gas. Cuando se utiliza polimerización en fase de gas o en fase de suspensión, preferentemente los sistemas de catalizador son sistemas de catalizador sobre soporte. Véase, por ejemplo, la

patente de EE.UU. N^o. 5.057.475. Dichos sistemas de catalizador también pueden incluir otros aditivos bien conocidos tales como, por ejemplo, neutralizadores. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N^o. 5.153.157. Estos procesos se pueden emplear sin limitación del tipo de recipiente de reacción y del modo para llevar a cabo la polimerización. Como se ha afirmado anteriormente, y al tiempo que resulta cierto para los sistemas que utilizan un sistema de catalizador sobre soporte, el proceso en fase líquida comprende las etapas de poner en contacto etileno y propileno con un sistema de catalizador en diluyentes de polimerización apropiados y hacer reaccionar los monómeros en presencia del sistema de catalizador durante un tiempo y a una temperatura suficiente para producir un copolímero de etileno-propileno del peso molecular y de la composición deseados.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el primer componente de polímero puede contener pequeñas cantidades de un dieno no conjugado con el fin de contribuir al vulcanizado y a otra modificación química de las mezclas. Preferentemente, la cantidad de dieno es menor que 10 % en peso y preferentemente menor que 5 % en peso. El dieno se puede escoger entre el grupo que consiste en los que se usan para el vulcanizado de cauchos de etileno y propileno y son preferentemente etilidien norborneno, vinil norborneno y dicitlopentadieno. También se pueden usar cantidades menores de dieno, típicamente menos que 4 % en peso, con el fin de contribuir a la formación de una estructura ramificada o con forma de estrella del polímero que se espera presente efectos beneficiosos en la formación y en el procesado de las mezclas de la invención.

Catalizadores y activadores para la producción de copolímero

Catalizadores

Un proceso típico de polimerización isotáctica consiste en una polimerización en presencia de un catalizador que incluye un compuesto de metal de bis(ciclopentadienilo) y bien (1) un activador aniónico compatible no coordinante o (2) un activador de alumoxano. De acuerdo con una realización de la invención, este proceso comprende las etapas de poner en contacto etileno y propileno con un catalizador en un diluyente de polimerización apropiado, incluyendo el catalizador, en una realización, un compuesto de metaloceno quirral, por ejemplo, un compuesto de metal de bis(ciclopentadienilo) como se describe en la patente de EE.UU. N^o. 5.198.401 y un activador. La patente de EE.UU. N^o. 5.391.629 también describe catalizadores útiles para producir los copolímeros de la presente invención.

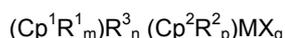
El sistema de catalizador descrito a continuación útil para preparar los copolímeros de las realizaciones de la invención, es un metaloceno con un activador aniónico no coordinante (NCA) y de manera opcional un compuesto neutralizante. La polimerización se lleva a cabo en una disolución, suspensión o fase gas. La polimerización se puede llevar a cabo en un proceso de reactor sencillo. El proceso de polimerización en suspensión o en disolución puede utilizar presiones por encima o por debajo de presión atmosférica y temperaturas dentro del intervalo de -25 °C a 110 °C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en forma de partículas en un medio líquido de polimerización sobre el cual se añaden etileno, propileno, hidrógeno y un catalizador. En la polimerización en disolución, el medio líquido sirve como disolvente para el polímero. El líquido empleado como medio de polimerización puede ser un alcano o un cicloalcano, tal como butano, pentano, hexano o ciclohexano o un hidrocarburo aromático, tal como tolueno, etilbenceno o xileno. Para la polimerización en suspensión, también se puede usar un monómero líquido. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Se pueden emplear hexano o tolueno para la polimerización en disolución. Los procesos de polimerización en fase gas se describen por ejemplo en las patentes de EE.UU. Nos. 4.453.399; 4.588.790 y 5.028.670. El catalizador puede estar sobre un soporte de cualquier material en forma de partículas o vehículo poroso, tal como soportes poliméricos u óxidos inorgánicos, tales como por ejemplo sílice, alúmina o ambos. Los métodos para preparar catalizadores de metaloceno sobre soporte se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.808.561; 4.897.455; 4.937.301; 4.937.217; 4.912.075; 5.008.228; 5.086.025; 5.147.949 y 5.238.892.

Propileno y etileno son los monómeros que se pueden usar para preparar los copolímeros de las realizaciones de la invención, pero de manera opcional, se puede sustituir etileno o se puede añadir en polímeros que presenten una α -olefina C4 a C20, tal como, por ejemplo, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.

Metaloceno

Los términos "metaloceno" y "precursor de catalizador de metaloceno" son términos conocidos en la técnica y significan compuestos que poseen un metal de transición M del grupo 4, 5 ó 6, con un ligando o ligandos de ciclopentadienilo (Cp) que pueden estar sustituidos, al menos un ligando X que no proceden de ciclopentadienilo y un ligando Y que contiene cero o un heteroátomo, estando los ligandos coordinados a M y correspondiendo en número a su valencia. De manera general, los precursores de catalizador de metaloceno requieren activación con un co-catalizador apropiado (en ocasiones referido como activador) con el fin de dar lugar a un catalizador de metaloceno, es decir, un complejo organometálico con un sitio de coordinación vacante que puede coordinar, insertar y polimerizar olefinas.

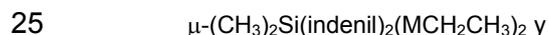
Metalocenos preferidos son complejos de ciclopentadienilo que presentan dos sistemas de anillo Cp como ligandos. Preferentemente, los ligandos Cp forman un complejo de tipo sándwich con el metal y se cierran preferentemente para dar lugar a una configuración rígida a través de un grupo de formación de puente. Estos complejos de ciclopentadienilo presentan la fórmula general:



5 en la que Cp^1 y Cp^2 son preferentemente iguales; R^1 y R^2 son cada uno de forma independiente un halógeno o un grupo hidrocarbilo, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo que contiene hasta 20 átomos de carbono; m es preferentemente de 1 a 5; p es preferentemente de 1 a 5; preferentemente dos sustituyentes R^1 y/o R^2 sobre átomos de carbono adyacentes del anillo ciclopentadienilo asociados al mismo se pueden unir juntos para formar un anillo que contiene de 4 a 20 átomos de carbono; R^3 es un grupo de formación de puente; n es el número de átomos de la cadena directa entre los dos ligandos y es preferentemente de 1 a 8, del modo más preferido de 1 a 3; M es un metal de transición que presenta una valencia de 3 a 6, preferentemente del grupo 4, 5 ó 6 de la tabla periódica de los elementos, y preferentemente se encuentra en su estado de oxidación más elevado; cada X es un ligando que no es ciclopentadienilo y es, de manera independiente, un grupo hidrocarbilo, oxihidrocarbilo, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con oxihidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo que contiene hasta 20 átomos de carbono; y q es igual a la valencia de M menos 2. En una realización preferida, M es un metal del grupo 4, preferentemente Hf o Zr. En otra realización preferida, $(\text{Cp}^1\text{R}^1\text{m})$ y $(\text{Cp}^2\text{R}^2\text{p})$ son cada uno, de manera independiente, un grupo indenilo sustituido o no sustituido.

10 Numerosos ejemplos de metalocenos de bisciclopentadienilo descritos anteriormente para la invención se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.234.800; 5.198.401; 5.278.119; 5.387.568; 5.120.867; 5.017.714; 4.871.705; 4.542.199; 4752.597; 5.132.262; 5.391.629; 5.243.001; 5.278.264; 5.296.434 y 5.304.614.

20 Ejemplos ilustrativos pero no limitantes de los metalocenos preferidos de bisciclopentadienilo del tipo descrito anteriormente son los isómeros racémicos de:



30 en la que M es Zr, Hf o Ti, preferentemente Hf o Zr. Preferentemente, estos compuestos de catalizador se usan a temperaturas más elevadas (40 oC o más, preferentemente 50 °C o más, preferentemente 60 °C o más, preferentemente 75 °C o más, preferentemente 100 °C o más, con o sin hidrógeno (a un valor de hasta 5 % en volumen, preferentemente a un valor de 0 a 1000 ppm) para producir en primer componente de copolímero de bajo peso molecular (por ejemplo Mn de 50.000 g/mol o menos) descrito en el presente documento.

Aniones no coordinantes

35 Como ya se ha mencionado, el metaloceno o el precursor se activan con un anión no coordinante. La expresión "anión no coordinante" significa un anión que bien no se coordina con el catión de metal de transición o bien se coordina solo débilmente con el catión, permaneciendo de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Aniones no coordinantes "compatibles" son los que no se degradan hasta neutralidad cuando el complejo formado inicialmente experimenta descomposición. Además, el anión no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento al catión de manera que provoque la formación de un compuesto de metaloceno tetracoordinado neutro y un sub-producto neutro a partir del anión. Aniones no coordinantes útiles de acuerdo con la presente invención son los que son compatibles, estabilizan el catión de metaloceno en el sentido de equilibrar su carga iónica, retienen la naturaleza lábil suficiente para permitir el desplazamiento por medio de un monómero insaturado etilénicamente o acetilénicamente durante la polimerización. De manera adicional, los aniones útiles en la presente invención pueden ser grandes o voluminosos en el sentido de que presenten un tamaño molecular suficiente para inhibir en gran medida o evitar la neutralización del catión de metaloceno por medio de bases de Lewis diferentes de los monómeros polimerizables que pueden estar presentes en el proceso de polimerización. Típicamente, el anión presenta un tamaño molecular mayor o igual que 4 angstroms.

45 Las descripciones de catalizadores iónicos para polimerización de coordinación que incluyen cationes de metaloceno activados por medio de aniones no coordinantes aparecen en el trabajo de EP-A-0 277 003, EP-A-0 277 004, las patentes de EE.UU. Nos. 5.198.401 y 5.27.199 y en el documento WO 92/00333. Estas referencias sugieren un método de preparación en el que se protonan los metalocenos (bis Cp y mono Cp) por medio de precursores aniónicos de manera que se abstraen un grupo alquilo/hidruo del metal de transición para convertirlo en especie catiónica y con carga equilibrada por medio del anión no coordinante. El uso de compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero que son capaces de producir tanto un catión de metaloceno activo como un anión no coordinante también resulta conocido. Véase, EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 y la patente de EE.UU. N°. 5.387.568. Otros cationes reactivos diferentes de ácidos de Bronsted capaces de ionizar compuestos de metaloceno

- 5 incluyen ferroceno, trifenilcarbonio y cationes de trietilsillio. Se puede usar cualquier metal o metaloide capaz de formar un complejo de coordinación que sea resistente a la degradación en agua (u otros ácidos de Lewis o de Bronsted) o puede estar presente en el anión del segundo compuesto de activador. Metales apropiados incluyen, pero no se encuentran limitados a, aluminio, oro, platino. Metaloides apropiados incluyen, pero no están limitados a, boro, fósforo y silicio.
- 10 Un método adicional para la preparación de catalizadores iónicos usa precursores aniónicos ionizantes que con ácidos de Lewis inicialmente neutros pero que forman el catión y el anión tras reacción de ionización con los compuestos de metaloceno. Por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro actúa para abstraer un ligando alquilo, hidruro o sililo con el fin de dar lugar a un catión de metaloceno y anión no coordinante estabilizador; véase EP-A0 427 697 y EP-A-0 520 732. También se pueden preparar catalizadores iónicos para la polimerización de adición mediante la oxidación de centros metálicos de compuestos de metal de transición por medio de precursores aniónicos que contienen grupos oxidantes metálicos junto con los grupos de anión; véase el documento EP-A-0 495 375.
- Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de activadores apropiados capaces de formación iónica de cationes de los compuestos de metaloceno de la invención y posterior estabilización con el anión no coordinante resultante incluyen:
- 15 sales de amonio con sustitución de trialquilo tales como:
- tetrafenilborato de trietilamonio;
 - tetrafenilborato de tripropilamonio;
 - tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio;
 - tetraquis(p-tolil)borato de trimetilamonio;
- 20 tetraquis(o-tolil)borato de trimetilamonio;
- tetraquis(pentafluorofenil)borato de tributilamonio;
 - tetraquis(o, p-dimetilfenil)borato de tripropilamonio;
 - tetraquis(m,m-dimetilfenil)borato de tributilamonio;
 - tetraquis (p-trifluorometilfenil)borato de tributilamonio;
- 25 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tributilamonio;
- tetraquis (o-tolil)borato de tri(n-butil)amonio y similares;
 - sales de N,N-dialquil anilinio tales como:
 - tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;
 - tetraquis(heptafluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio;
- 30 tetraquis(perfluoro-4-bifenil)borato de N,N-dimetilanilinio;
- tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio;
 - tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio;
 - tetrafenilborato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio
 - sales de dialquil amonio tales como:
- 35 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(isopropil)amonio;
- tetrafenilborato de dicitclohexilamonio y
 - sales de triaril fosfonio tales como:
 - tetrafenilborato de trifenilfosfonio;
 - tetrafenilborato de tri(metilfenil)fosfonio;
- 40 tetrafenilborato de tri(dimetilfenil)fosfonio.
- Otros ejemplos de precursores aniónicos apropiados incluyen los que comprenden un ión de carbonio estable y un anión no coordinante compatible. Estos incluyen:

- tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio;
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilio;
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de bencen(diazonio);
 feniltris(pentafluorofenil)borato de tropilio;
 5 fenil-(tris(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilio);
 tris(pentafluorofenil)borato de bencen(diazonio)fenilo;
 tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio;
 tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio;
 tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de bencen(diazonio);
 10 tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de tropilio;
 tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de bencen(diazonio);
 tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato de tropilio;
 tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato de trifenilmetilio;
 tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato de bencen(diazonio);
 15 tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de tropilio;
 tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de trifenilmetilio;
 tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de bencen(diazonio);
 tetraquis(2,4,5-tetrafluorofenil)borato de tropilio;
 tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio;
 20 tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de bencen(diazonio)

Se puede usar un sistema de catalizador de $\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{Si(indenil)}_2\text{Hf(CH}_3\text{)}_2$ con un co-catalizador de tetraquis (pentafluorofenil)borato de dimetilaniilinio.

- En una realización preferida, los compuestos iónicos de precursor de co-catalizador de activación comprenden complejos aniónicos de elemento del Grupo 13 que presentan cuatro ligandos aromáticos halogenados, típicamente
 25 más voluminosos que los compuestos de boro con sustitución de tetrafenilo de los que se muestran a modo de ejemplo en la técnica anterior identificada. Estos ligandos aromáticos de la invención consisten en poli(hidrocarburos aromáticos cíclicos) y conjuntos de anillo aromático en los que se dos o más anillos (o sistemas de anillo condensados) se unen de manera directa unos a otros. Estos ligandos, que pueden ser iguales o diferentes, se unen covalentemente de manera directa al centro de metal o de metaloide. En una realización preferida, los grupos de
 30 dicho complejo aniónico de elemento del Grupo 13 de tetraarilo halogenado comprenden al menos un poli(hidrocarburo aromático cíclico) condensado o anillo aromático colgante. Indenilo, naftilo, antracilo, heptalenilo y bifenilos son ligandos ejemplares. El número de anillos aromáticos condensados no es importante con tal de que las uniones de anillo, y especialmente el átomo escogido como punto de conexión del centro del elemento del Grupo 13, permitan una estructura básicamente tetraédrica. De este modo, por ejemplo, ligandos apropiados incluyen los
 35 ilustrados a continuación, estando el enlace abierto hacia el átomo del Grupo 13. Véanse también los ejemplos de compuesto policíclico de la bibliografía para la selección del ligando adicional, por ejemplo, *Nomenclature of Organic Compounds*, Chs. 4-5, (ACS, 1974).

- La elección del punto de conexión del ligando es de particular importancia. Sustituyentes o uniones de anillo orto con respecto al punto de conexión de ligando presentan un volumen estérico tal que la adopción de una geometría básicamente tetraédrica queda excluida en gran medida. Ejemplos de puntos de conexión no deseados se muestra
 40 a continuación.

- Complejos apropiados de Grupo 13 de ligando mixto pueden incluir anillos condensados o conjuntos de anillo con sustituyentes orto, o uniones de anillo, con tal de que esos ligandos no superen el número de dos. De este modo, de forma típica, resultan apropiados aniones del Grupo 13 con uno o dos compuestos aromáticos de anillo condensado
 45 impedidos estéricamente con tres o dos ligandos no impedidos estéricamente, en los que los compuestos aromáticos impedidos son los que presentan sustituyentes orto o uniones de anillo (ilustración II) y los no impedidos estéricamente son los que no los presentan (ilustración I). (Perfluoroantracil)borato de tris(perfluorofenilo) es un

5 tetraquis(perfluoronaftil) o tetraquis(perfluoro-4-bifenil)borato de trifenilmetilio, tetraquis(perfluoronaftil) o tetraquis(perfluoro-4-bifenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(perfluoronaftil) o tetraquis(perfluoro-4-bifenil)borato de tropilio, tetraquis(perfluoronaftil) o tetraquis(perfluoro-4-bifenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(perfluoronaftil) o tetraquis(perfluoro-4-bifenil)borato de tropilio, tetraquis(perfluoronaftil) o tetraquis(perfluoro-4-bifenil)borato de trifenilmetilio, tetraquis(perfluoronaftil) o tetraquis(perfluoro-4-bifenil)borato de benceno(diazonio). De manera similar, las sales de aluminato de borato de sililio estructuralmente equivalentes resultan apropiadas.

10 En otra realización, la parte de NCA comprende un grupo de acetileno y en ocasiones es denominada como resto "acetilo-arilo". Una característica distintiva de los NCAs de la invención es la presencia de un grupo funcional acetilénico unido al átomo del Grupo 13. El átomo del Grupo 13 también conecta con al menos un resto de anillo fluorado: desde monofluorado hasta perfluorado. Además del primer resto de anillo, el átomo del Grupo 13 presenta otros dos ligandos que también pueden ser restos de anillo similares o diferentes del primer resto de anillo y pueden ser monofluorados o perfluorados. El objetivo de la fluoración es reducir el número de hidrógenos susceptibles de abstracción. Un ligando es denominado como considerablemente fluorado cuando se ha sustituido suficiente hidrógeno por flúor de manera que la cantidad de hidrógeno susceptible de abstracción sea lo suficientemente pequeña como para que no interfiera con la polimerización comercial.

15 Preferentemente, la parte catiónica de los activadores de acuerdo con la presente realización presenta la forma de R_3PhH , en la que R representa un resto alquilo o arilo; Pn representa un pnictida; N, P ó As; y H es hidrógeno. R apropiados se muestran a continuación. Este listado no limita el alcance de la invención; cualquier R que permita que la parte catiónica funcione como se ha descrito se encuentra dentro del alcance de la presente invención. R incluye, pero no se encuentra limitado a, metilo, fenilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, nonilo, 3-etilnonilo, isopropilo, n-butilo, ciclohexilo, bencilo, trimetilsililo, trietilsililo, tri-n-propilsililo, tri-isopropilsililo, dietilnonilsililo, trietilsililpropilo, 2,2-dimetiloctilo, trietilsililetilo, tri-n-propilsililhexilo, tri-isopropilsililoctilo y metildietilsililoctilo.

20 Los catalizadores de metaloceno de sitio único preferidos para su uso en la presente invención dan lugar a polímeros que no son homogéneos desde el punto de vista de composición y tacticidad, tanto intramolecular como intermolecular, pero que también presentan una cristalinidad y menor contenido de etileno que los sistemas de catalizador usados hasta el momento para preparar los polímeros de la presente invención. Sin pretender estar limitado por la teoría, no obstante, merece la pena pensar que es probable que algunas de las propiedades deseables obtenidas por medio de mezcla de los aditivos descritos procedan del siguiente concepto.

25 Cuando se produce la mezcla de polipropileno altamente isotáctico de elevado peso molecular con un copolímero de bajo peso molecular, existe tendencia a la separación parcial de los dos materiales debido a la diferencia de solubilidad y, en parte, debido a la exclusión del copolímero menos cristalino. Esta tendencia se muestra en forma de separación no homogéneas descritas e ilustradas por medio del uso de TEM's y AFM's. De este modo, los dominios altamente cristalinos se separan para dar lugar a islas en un mar de mares menos cristalinos o incluso amorfos (o viceversa). En cualquier caso, el razonamiento de los inventores en sus casos de mezcla es que se produciría un determinado beneficio de las propiedades de tracción, tenacidad y blandura si se pudiera conseguir la distribución de parte del primer componente de polímero en el polímero de mezcla isotáctica de alto peso molecular que es el segundo componente de polímero. En este caso, se engendraría parte de la flexibilidad en el polipropileno principal de alto peso molecular, y tendría lugar la conservación de parte de la integridad estructural del aditivo de polímero de bajo peso molecular, permitiendo, de media, la obtención de fragmentos de polipropileno superior, libre de defecto y no interrumpido. Una realización de la presente invención es generar un primer componente de polímero blando apropiado para la mezcla con un segundo componente de polímero que contenga una cantidad menor de etileno con el fin de lograr un calor de fusión menor que el previamente conocido para estos polímeros de elevado MFR o de bajo peso molecular. Nótese que estos primeros componentes de polímero no son atácticos en la distribución de residuos de metilo del propileno incorporado; son, por diseño, altamente isotácticos ya que existe una cantidad predominante de residuos de propileno en la orientación isotáctica. De este modo, con cristalizables en contacto con el segundo componente de polímero. Los inventores piensan que una menor cantidad de co-monómero en el primer componente de polímero conduce a una mejor re-distribución del primer componente de polímero en el segundo componente de polímero debido a una mayor miscibilidad. La mayor miscibilidad del primer y del segundo componentes de polímero surge de una cantidad limitada de co-monómero en el primer componente de polímero. Una realización de la presente invención consiste en generar un primer componente de polímero cristalizable capaz de cristalizar en secuencias isotácticas que, no obstante, presenta un calor de fusión bajo a bajos niveles de co-monómero. La Figura 1 muestra los datos de variación del calor de fusión de estos primeros componentes de polímero de acuerdo con este modo preferido de la invención para preparar los primeros componentes de polímero.

55 **Propiedades y análisis del copolímero**

Estiramiento y resistencia a la tracción

Se midieron el estiramiento y la resistencia a la tracción como se muestra a continuación. Los copolímeros de la presente invención presentan un estiramiento mayor que 500 % o mayor que 600 % o mayor que 900 %.

Los copolímeros de la presente invención presentan una resistencia a la tracción mayor que 300 psi (2,1 MPa) o

mayor que 500 psi (3,5 MPa) o mayor que 1000 psi (6,9 MPa).

5 Las propiedades de tracción y estiramiento se determinan a 20 pulgadas/min (51 cm/min) de acuerdo con el procedimiento descrito en ASTM D-790. Esos datos se presentan en unidades de ingeniería sin corrección para el esfuerzo de contracción lateral de la muestra debido al estiramiento de tracción. Se evalúan las propiedades de tracción y estiramiento de las realizaciones de la invención usando muestras de probeta con extremos de mayor sección que el cuerpo central. Se someten las muestras a moldeo por compresión a una temperatura de 180 °C a 200 °C durante 15 minutos a una fuerza de 15 toneladas (133 kN) para dar lugar a una placa de dimensiones de 6 pulgadas x 6 pulgadas (15 cm x 15 cm). Se retiran las placas frías y se retiran las muestras con un troquel. La evaluación de la elasticidad se lleva a cabo en un Instron 4465, fabricado por Instron Corporation de Royal Street 100, Canton, Mass. Los datos digitales se recogen en un archivo recogido por un sistema de ensayo de material de la Serie IX disponible en Instron Corporation y se analizan usando Excel 5, un programa de hoja de cálculo disponible en Microsoft Corporation de Redmond, Wash.

Elasticidad

15 Las realizaciones de la invención son elásticas tras la deformación por tracción. La elasticidad, representada por medio del incremento fraccional de la longitud de la muestra, representado como el porcentaje de la longitud de la muestra, se mide de acuerdo con el procedimiento general ASTM D-790. Durante el estiramiento de tracción, el copolímero se estira, y el polímero intenta recuperar sus dimensiones originales cuando la fuerza de estiramiento se retira. Esta recuperación no es completa, y la longitud final de la muestra relajada es ligeramente más larga que la de la muestra original. La elasticidad está representada por el aumento fraccional de la longitud de la muestra, expresada como porcentaje de la longitud de la muestra original no estirada.

20 El protocolo para medir la elasticidad de la muestra consiste en el pre-estiramiento de la zona deformable de la probeta con extremos de mayor sección que el cuerpo central, llevado a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente para la medición del estiramiento y la resistencia a la tracción, que es la parte estrecha de la muestra, hasta 200 % de su longitud original para pre-estirar la muestra. Esto se lleva a cabo a una tasa de deformación de 10 pulgadas (25 cm) por minuto. La muestra se relaja a la misma tasa para formar una muestra analítica que es una muestra pre-estirada de la muestra original. Se deja relajar esta muestra ligeramente orientada, o pre-estirada durante 48 horas, a temperatura ambiente, antes de la determinación de la elasticidad. Se mide la longitud de la zona de deformación de la muestra y es d_1 . Trascorridas 48 horas, se deforma de nuevo a 10 pulgadas por minuto durante una extensión de 200 % de la zona de deformación de la muestra y se deja relajar a la misma tasa. Se retira la muestra y trascurridos 10 minutos de la relajación, se mide la muestra para dar lugar a una nueva longitud de la zona de deformación de d_2 . Se determina la elasticidad de la muestra como porcentaje tal como $100 * (d_2 - d_1) / d_1$.

25 Las realizaciones de la invención presentan elasticidad, medida por medio del procedimiento descrito anteriormente, de menos que 30 %, o menos que 20 %, o menos que 10 %, o menos que 8 % o menos que 5 %.

35 Estos valores de elasticidad a lo largo del intervalo de composición del copolímero varían con la resistencia a la tracción de la muestra medida por medio del módulo de tracción de 500 %. De este modo, la elasticidad de esta familia de copolímeros viene representada por medio de dos criterios: (a) extensibilidad hasta un estiramiento de 500 % con un módulo que se puede medir (módulo de tracción de 500 %) y (b) elasticidad desde una extensión hasta un estiramiento de 200 % sobre una muestra ligeramente orientada como se ha descrito anteriormente. En primer lugar, el copolímero de las realizaciones de la invención debe presentar una resistencia a la tracción que se puede medir a un estiramiento de 500 % (también conocido como módulo de tracción 500 %) mayor que 0,5 MPa, o mayor que 0,75 MPa, o mayor que 1,0 MPa, o mayor que 2,0 MPa; y segundo, el copolímero debería presentar la elasticidad anteriormente descrita.

40 De manera alternativa, se puede describir la relación de elasticidad hasta un módulo de tracción de 500 %. Haciendo referencia hasta la Fig. 3, se representa la elasticidad frente al módulo de tracción de 500 % en MPa para los copolímeros de la invención. Los datos representados corresponden a las muestras 5-14 de la Tabla 6 de los Ejemplos de la presente memoria. El ajuste de regresión lineal de los datos da lugar a una relación de:

$$\text{Elasticidad (\%)} = 0,9348 M - 1,0625$$

45 en la que M es el módulo de tracción de 500 % en MPa. En las realizaciones de la presente invención, se define la elasticidad como función del módulo de tracción de 500 % en MPa por medio de:

$$\text{Elasticidad (\%)} \leq 0,935 M + 12; \text{ o}$$

$$\text{Elasticidad (\%)} \leq 0,935M + 6; \text{ o}$$

$$\text{Elasticidad (\%)} \leq 0,935 M$$

Módulo flexural

Se puede medir la blandura de los copolímeros de la invención por medio del módulo flexural. Se mide el módulo flexural de acuerdo con ASTM D790, usando un hueso de perro de Tipo IV a una velocidad de cruceta de 0,05 pulgadas/minuto (1,3 mm/min). Los valores del módulo flexural en el intervalo de composición del copolímero varían con la resistencia a la tracción de la muestra, medido por medio del módulo de tracción de 500 %. De este modo, el módulo flexural de esta familia de copolímeros viene representado por dos criterios: (a) extensibilidad hasta un estiramiento de 500 % con un módulo que se puede medir (módulo de tracción de 500 %); y (b) módulo flexural.

El ajuste exponencial de los datos da lugar a una relación de:

$$\text{Módulo flexural (MPa)} = 4,1864e^{0,269M}$$

en la que M es el módulo de tracción de 500 % en MPa. En las realizaciones de la presente invención, se define el módulo flexural en MPa como función del módulo de tracción de 500 % en MPa por medio de:

$$\text{Módulo flexural} \leq 4,2e^{0,27} M + 50; \text{ o}$$

$$\text{Módulo flexural} \leq 4,2e^{0,27} M + 30; \text{ o}$$

$$\text{Módulo flexural} \leq 4,2e^{0,27} M + 10; \text{ o}$$

$$\text{Módulo flexural} \leq 4,2e^{0,27} M + 2..$$

el copolímero contiene menos que 1000 ppm o menos que 5000 ppm o menos que 3000 ppm, menos que 2000 o menos que 1000 ppm o menos que 500 ppm o menos que 250 ppm de un agente de degradación molecular o sus productos de reactor para los polímeros dominados por propileno.

Segundo componente de polímero

El segundo componente de polímero, el componente de polipropileno, es un copolímero de propileno, mezcla de copolímeros, o una combinación de homopolímeros y copolímeros. El segundo componente de polímero también puede contener aditivos tales como agentes de mejora de flujo, agentes de nucleación y antioxidantes que normalmente se añaden al polipropileno isotáctico para mejorar o retener propiedades.

En una realización, el polipropileno de la presente invención es predominantemente cristalino, es decir, presenta un punto de fusión generalmente mayor que aproximadamente 110 °C, preferentemente mayor que aproximadamente 115 °C, y del modo más preferido mayor que aproximadamente 130 °C. Preferentemente, presenta un calor de fusión mayor que 75 J/g.

En otra realización, el polipropileno puede variar ampliamente en cuanto a la composición. Por ejemplo, se puede usar un copolímero de propileno que contiene igual o menos que aproximadamente 10 % en peso de otro monómero, es decir, al menos aproximadamente 90 % en peso de propileno. Además, el propileno puede estar presente en forma de un injerto o copolímeros de bloques, en el que los bloques de polipropileno presentan considerablemente la mismas estereo-regularidad que el copolímero de propileno-etileno, con tal de que el injerto o copolímero de bloques presente un punto de fusión por encima de aproximadamente 110 °C, preferentemente por encima de 115 °C y más preferentemente por encima de 130 °C, característico de las secuencias de propileno estereo-regulares. El componente de polímero de propileno puede ser una combinación de homopropileno y/o copolímeros aleatorios y/o de bloques como se ha descrito en el presente documento. Cuando el componente de polímero de propileno anterior es un copolímero aleatorio, el porcentaje de alfa-olefina copolimerizada en el copolímero es, en general, de 0 % a 9 % en peso, preferentemente de 2 % a 8 % en peso, del modo más preferido de 2 % a 6 % en peso. Las alfa-olefinas preferidas contiene 2 o de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono. La alfa-olefina más preferida es etileno. Se pueden copolimerizar una o dos o más alfa-olefinas con propileno.

Se pueden escoger alfa-olefinas ejemplares entre el grupo que consiste en etileno; 1-buteno; penten-1,2-metilpenten-1,3-metilbuteno-1; hexen-1,3-metilpenten-1,4-metilpenten-1,3,3-dimetilbuteno-1; heptano-1; hexan-1,3-metilhexeno-1; dimetilpenteno-1 trimetilbuteno-1; etilpenteno-1; octeno-1; metilpenteno-1; dimetilhexeno-1, trimetilpenteno-1; etilhexeno-1; metiletilpenteno-1; dietilbuteno-1; propilpentano-1; deceno-1; metilnoneno-1; noneno-1; dimetilocteno-1; trimetilhepteno-1; etilocteno-1; metiletilbuteno-1; dietilhexeno-1; dodeceno-1 y hexadodeceno-1.

En otra realización, se entiende que en el contexto de cualquiera o todas las realizaciones anteriores, el MFR del segundo componente de polímero es menor que 10 o menor que 5 g/10 min o menor que 3 g/10 min o menor que 2 /10 min. Se pueden preparar mezclas como se describe en las realizaciones con cualquiera de los intervalos de MFR descritos anteriormente;

En otra realización, las composiciones de mezcla de la invención pueden comprender de 1 % a 95 % en peso del segundo componente de polímero. De acuerdo con una realización preferida, la composición de mezcla de polímero termoplástico de la presente invención puede comprender de 20 % a 70 % en peso del segundo componente de polímero. De acuerdo con la realización más preferida, las composiciones de la presente invención pueden

comprender de 25 % a 60 % en peso del segundo componente de polímero.

5 No existe limitación particular sobre el método de preparación de este primer componente de polímero de la invención. No obstante, en general, se pueden obtener los copolímeros por medio de copolimerización de propileno y una alfa-olefina que presenta 2 o de 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferentemente etileno, en un reactor de etapas múltiples o de etapa sencilla. Los métodos de polimerización incluyen alta presión, suspensión, gas, en bloques, o en fase de disolución, o una de sus combinaciones, usando un catalizador de Ziegler-Natta tradicional o un sistema de catalizador de metalloceno de sitio único. Preferentemente, se usa un catalizador que presenta una elevada isoespecificidad. La polimerización se puede llevar a cabo por medio de un proceso continuo o por lotes y puede incluir el uso de agentes de transferencia de cadena, neutralizadores u otros aditivos tales como los considerados como aplicables.

10 Es preferible para la finalidad de la invención escoger el segundo componente de polímero de manera que presente el módulo flexural más bajo posible al tiempo que presenta un punto de fusión por encima de la especificación designada. A este respecto, un copolímero aleatorio de propileno y otro olefina tal como etileno, tal como Escorene PP 9302, disponible en ExxonMobil Chemical Co. de Houston, TX es considerado como realización preferida.

15 El mecanismo a través del cual se obtienen las características deseables de las presentes mezclas de polímero no se comprende totalmente. No obstante, se piensa que implica un fenómeno de cristalización entre secuencias de propileno de estereo-regularidad similar en los diferentes componentes poliméricos, lo que da lugar a un estrechamiento de las diferencias en cuanto a temperatura de cristalización de los componentes de la mezcla. Los componentes combinados presentan un punto de fusión de la mezcla más próximo que el que cabría esperar en una comparación de las propiedades de los componentes individuales por separado. De manera sorprendente, algunas composiciones de mezcla presentan una sola temperatura de cristalización y una sola temperatura de fusión, ya que cabría esperar por parte del experto en la técnica que la mezcla de dos polímeros cristalinos daría lugar a una doble temperatura de cristalización así como a una doble temperatura de fusión, reflejando de este modo los dos componentes de la mezcla. No obstante, la mezcla estrecha de los polímeros que presentan las características de cristalinidad requerida da lugar aparentemente a un fenómeno de cristalización que modifica las otras propiedades físicas del copolímero de propileno/etileno, aumentando de este modo de forma que se puede medir su utilidad comercial y el intervalo de aplicaciones.

30 Mientras que la descripción anterior se ha limitado a la descripción de la invención en relación con la presencia únicamente de los componentes uno y dos, como resultará evidente para los expertos en la técnica, las composiciones de mezcla de polímeros de la presente invención pueden comprender otros aditivos. Pueden estar presentes otros aditivos con el fin de mejorar una propiedad específica o pueden estar presentes como resultado del procesado de los componentes individuales. Los aditivos que se pueden incorporar incluyen, por ejemplo, retardadores de llama, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, agentes de vulcanizado o agentes de curado, aceleradores de vulcanizado o aceleradores de curado, retardadores de curado, coadyuvantes de procesado, retardadores de llama y resinas adherentes. Estos compuestos pueden incluir sustancias de relleno y/o materiales de refuerzo. Estos incluyen negro de carbono, arcilla, talco, carbonato de calcio, mica, sílice, silicato y sus combinaciones. Otros aditivos que se pueden emplear para mejorar las propiedades incluyen agentes antibloqueo y agentes colorantes. También se pueden emplear lubricantes, agentes de liberación de molde, agentes de nucleación, agentes de refuerzo y sustancias de relleno (incluyendo de tipo granular, fibroso o en forma de polvo). Los agentes de nucleación y las sustancias de relleno tienden a mejorar la rigidez del producto. No se pretende que el listado descrito en el presente documento incluya todos los tipos de aditivos que se pueden emplear con la presente invención. Tras la lectura de la descripción, el experto en la técnica apreciará que se pueden emplear otros aditivos para mejorar las propiedades de la composición. Como se comprenderá por parte del experto en la técnica, se pueden modificar las composiciones de mezcla de polímeros de la presente invención con el fin de ajustar las características de la mezcla según se desee.

45 Se pueden preparar las mezclas de la presente invención por medio de cualquier procedimiento que garantice una mezcla estrecha de los componentes. Por ejemplo, se puede combinar los componentes por medio de prensado en masa fundida de los componentes juntos en una prensa de Carver hasta un espesor de aproximadamente 0,5 milímetros (20 milésimas de pulgada) y a una temperatura de aproximadamente 180 °C, laminando la placa resultante, plegando los extremos juntos y repitiendo la operación de prensado, laminado y plegado aproximadamente 10 veces. Los dispositivos de mezcla interna resultan particularmente útiles para la mezcla en disolución o en masa fundida. Se ha comprobado que la mezcla a una temperatura de aproximadamente 180 °C a 240 °C en un plastógrafo de Brabender durante aproximadamente 1 a 20 minutos resulta satisfactoria. Otro método que se puede usar para mezclar los componentes incluye la mezcla de los polímeros en un dispositivo de mezcla interna de Banbury por encima de la temperatura de flujo de todos los componentes, por ejemplo, 180 °C durante aproximadamente 15 minutos. La mezcla completa de los componentes de polímero viene indicada por medio de la uniformidad de morfología de la dispersión de los componentes de la mezcla. También se puede usar mezcla continua. Estos procesos resultan bien conocidos en la técnica e incluyen dispositivos de extrusión con mezcla de doble husillo, dispositivos de mezcla estática para la mezcla de corrientes de polímeros en masa fundida de baja viscosidad, dispositivos de mezcla de impacto, así como también otras máquinas y procesos, diseñados para dispersar el primer componente de polímero y el segundo componente de polímero en estrecho contacto. Las mezclas de polímeros de la presente invención exhiben una combinación importante de propiedades físicas

deseadas. La incorporación de tan solo 5 % del segundo componente de polímero en los otros componentes aumenta el punto de fusión de la mezcla. Además, la incorporación del segundo componente de polímero de acuerdo con la presente invención puede casi eliminar la adhesividad característica del copolímero de propileno/etileno solo.

5 Mezclas del primer componente de polímero, segundo componente de polímero y plastificante

En otra realización, se puede añadir de forma óptima un plastificante a todas las composiciones de mezcla de polímeros de la presente invención.

10 En una realización, el plastificante es aceite de proceso. La adición de aceite de proceso en cantidades moderadas rebaja la viscosidad y la flexibilidad de la mezcla al tiempo que mejora las propiedades de la mezcla a temperaturas próximas y por debajo de 0 °C. Se piensa que estos beneficios surgen de la reducción de la T_g de la mezcla que comprende la mezcla del primer componente de polímero y segundo componente de polímero. Beneficios adicionales de la adición de plastificante a las mezclas de primer componente de polímero y segundo componente de polímero incluyen una mejor aptitud de procesado y se espera un mejor equilibrio de resistencia elástica y de tracción.

15 Típicamente, el aceite de proceso es conocido como aceite de carga en la práctica de aplicación de caucho. Los aceites de proceso pueden estar formados por (a) hidrocarburos que consisten básicamente en carbono e hidrógeno con trazas de heteroátomos tales como oxígeno o (b) básicamente carbono, hidrógeno y al menos un heteroátomo tal como ftalato de dactilo, éteres y poliéter. Los aceites de proceso se encuentran comúnmente disponibles bien en forma de sólidos puros o líquidos o en forma de mezcla sometidas a absorción física de estos materiales sobre un soporte inerte (por ejemplo, arcillas, sílice) para formar un polvo que fluye libremente.

20 Normalmente, los aceites de proceso incluyen una mezcla de un gran número de compuestos químicos que pueden consistir en estructuras carbonáceas lineales, acíclicas pero ramificadas, cíclicas y aromáticas. Otra familia de aceites de proceso con determinados ésteres de alquil éter y ésteres orgánicos de peso molecular bajo a medio (peso molecular (Mn) < 10.000). Ejemplos de aceites de proceso son Sunpar® 150 y 220 de The Sun Manufacturing Company of Marcus Hook, Pa., EE.UU y Hyprene® V750 e Hyprene V1200 de Ergon, Post Office Box 1639, Jackson, Miss. 39215-1639, EE.UU e IRM 903 de Calumet Lubricants Co., Highway 10234, Princeton, La. 71067-9172, EE.UU. También se estima que se pueden usar las combinaciones de aceites de proceso, cada una de las cuales se describe anteriormente en la práctica de la invención. Es importante en la selección del aceite de proceso que sea compatible o miscible con la composición de mezcla de polímero de la presente invención en masa fundida para formar una mezcla homogénea de una fase.

25 La adición de los aceites de proceso a la mezcla que comprende el primer componente de polímero y el segundo componente de polímero se puede llevar a cabo mediante medios convencionales conocidos en la técnica. Estos incluyen la adición de parte o todo el aceite de proceso antes de la recuperación del polímero así como también la adición del aceite de proceso, todo o en parte, al polímero como parte de la formación de compuesto para la intermezcla del primer componente de polímero y el segundo componente de polímero. La etapa de formación de compuesto se puede llevar a cabo en un dispositivo de mezcla por lotes tal como un molino o un dispositivos de mezcla interna tal como un dispositivo de mezcla de Banbury. La operación de formación de compuesto también se puede llevar a cabo en un proceso continuo tal como un dispositivo de extrusión de doble husillo.

35 La adición de determinados aceites de proceso para rebajar la temperatura de transición vítrea de las mezclas de polipropileno isotáctico y caucho de dieno, propileno y etileno ha sido descrita en la técnica por parte de Ellul en las patentes de EE.UU. Nos. 5.290.886 y 5.397.832. Estos procedimientos son fácilmente aplicables a la presente invención.

40 En otra realización el plastificante es un lubricante de alcano sintético. El lubricante sintético de la presente invención es un compuesto que comprende carbono e hidrógeno, y no incluye, en un alcance apreciable, grupos funcionales que se escogen entre hidróxido, arilos y arilos sustituidos, halógenos, alcoxis, carboxilatos, ésteres, insaturación de carbono, acrilatos, oxígeno, nitrógeno y carboxilo. Por "alcance apreciable" se entiende que estos grupos y los compuestos que comprenden estos no se añaden de forma deliberada, y si están presentes, lo están en menos que 5 % en peso en una realización. En una realización, comprende parafinas C_6 a C_{200} , y parafinas C_8 a C_{100} en otra realización. En otra realización, consisten básicamente en parafinas C_6 a C_{200} y consiste básicamente en parafinas C_8 a C_{100} en otra realización. Para los fines de la invención y la memoria descriptiva del presente documento, el término "parafina" incluye todos los isómeros tales como n-parafinas, parafinas ramificadas, isoparafinas y puede incluir especies alifáticas cíclicas y sus mezclas, y puede obtenerse de forma sintética por medios conocidos en la técnica o puede proceder de aceite crudo refinado de tal forma que se satisfagan los requisitos descritos en el presente documento. Se apreciará que las clases de materiales descritos en el presente documento que son útiles se pueden usar solos o en forma de mezcla con el fin de obtener las propiedades deseadas.

55 La invención además se refiere a composiciones de poliolefina plastificada que comprenden una o más poliolefinas y uno o más plastificantes no funcionalizados en las que el plastificante no funcionalizado presenta una viscosidad cinética ("KV") de 2 cST o menos a 100 °C, preferentemente de 1,5 cST o menos, preferentemente 1,0 cSt o menos,

- preferentemente 0,5 cSt o menos (medida según ASTM D 445). En otra realización el plastificante que presenta un KV de 2 sCt o menos a 100 °C también presenta un temperatura de transición vítrea (T_g) que no se puede determinar por medio de ASTM E-1356 o, si puede ser determinada, entonces T_g de acuerdo con ASTM E-1356 es menor que 30 °C, preferentemente menor que 20 °C, más preferentemente menor que 10 °C, más preferentemente menor que 0 °C, más preferentemente menor que -5 °C, más preferentemente menor que -10 °C, más preferentemente menor que -15 °C.
- Las isoparafinas apropiadas se encuentran disponibles comercialmente con el nombre comercial de ISOPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston, Tex.) y se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 6.197.285; 3.818.105 y 3.439.088 y se comercializan como isoparafinas de las series ISOPAR, algunas de las cuales son denominadas ISOPAR E, ISOPAR G, ISOPAR H, ISOPAR K, ISOPAR L, ISOPAR M e ISOPAR V.
- Otras isoparafinas apropiadas también se encuentran disponibles comercialmente con el nombre comercial de SHELLSOL (de Shell), SOLTROL (de Chevron Phillips) y SASOL (de Sasol Limited). SHESOLL es un producto de Royal Dutch/Shell Group of Companies). SOLTROL es un producto de Chevron Phillips Chemical Co. LP, por ejemplo, SOLTROL 220 (punto de ebullición = 233 °C - 280 °C). SASOL es un producto de Sasol Limited (Johannesburg, South Africa), por ejemplo, SASOL LPA-210, SASOL-47 (punto de ebullición = 238 °C - 274 °C).
- Las n-parafinas apropiadas se encuentra disponibles comercialmente con el nombre comercial de NORPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) y se comercializan como parafinas de las series NORPAR, algunas de las cuales se recogen en la Tabla siguiente.
- Los hidrocarburos alifáticos desaromatizados apropiados se encuentran disponibles comercialmente con el nombre comercial de EXXSOL (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) y se comercializan como hidrocarburos alifáticos desaromatizados de las series EXXSOL.
- En otra realización, el plastificante es una polialfa olefina que incluye polipropileno atáctico. Las polialfa olefinas (PAO) comprenden oligómeros de olefinas lineales que presentan de 3 a 14 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono, más preferentemente 10 átomos de carbono que presentan una viscosidad cinemática de 10 o más (medido según ASTM D-44%); y preferentemente presentan un índice de viscosidad ("VI"), determinado según ASTM D-2270 de 100 o más, preferentemente de 110 o más, más preferentemente de 120 o más, más preferentemente de 130 o más, más preferentemente de 140 o más; y/o presentan un punto de fluidez de -5 °C o menos (determinado según ASTM D-97), más preferentemente de -10 °C o menos, más preferentemente de -20 °C o menos. Las PAO se definen más particularmente, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 5.171.908 y 5.783.531 y en SYNTHETIC LUBRICANTS AND HIGH PERFORMANCE FUNCTIONAL FLUIDS 1-52 (Leslie R. Rudnick & Ronald L Shubkin, ed. Marcel Dekker, Inc. 1999). Típicamente, PAO's útiles en la presente invención poseen un peso molecular expresado en número de 100 a 21.000 en una realización, y de 200 a 10.000 en otra realización, y de 200 a 7.000 en otra realización, y de 200 a 2.000 en otra realización, y de 200 a 500 en otra realización. Las PAOs preferidas presentan viscosidades dentro del intervalo de 0,1 a 150 cSt a 100 oC y de 0,1 a 3000 cSt a 100 oC en otra realización (ASTM D-445). Las PAOs útiles en la presente invención típicamente presentan puntos de fluidez menores que 0 oC en una realización, menores que -10 oC en otra realización, y menores que -20 oC en otra realización, y menores que -40 oC en otra realización. Las PAOs deseables se encuentran disponibles comercialmente como PAOs de tipo SHF y SuperSyn (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX.), algunas de las cuales son SHF-200, SHF-210, SHF-230, SHF-410, SHF-61/630, SHF-82/830, SHF-1010, SHF-1010, SHF-403, SHF-100, SuperSyn 215, SuperSyn 230, SuperSyn 210, SuperSyn 230.
- Otras PAOs útiles incluyen las comercializadas con los nombres comerciales de Synfluid® disponibles en ChevronPhillips Chemical Co. en Pasadena Tex., Durasyn® disponible en BP Amoco Chemicals en Londres Inglaterra, Nexbase® disponible en Fortum Oil and Gas en Finlandia, Synton® disponible en Crompton Corporation en Middlebury Conn., EE.UU, EMERY® disponible en Cognis Corporation de Ohio, EE.UU.
- Ejemplos comerciales de polibutenos útiles incluyen las series PARAPOL® de aceites de procesado (Infineum, Linden, N.J.), tales como PARAPOL® 450, 700, 950, 1300, 2400 y 2500 y las series "C" Infineum de polibutenos, que incluyen C9945, C9900, C9907, C9913, C9922, C9925 que se recogen en un listado a continuación. Las series PARAPOL® e Infineum disponibles comercialmente de aceites de procesado de polibuteno son polibutenos líquidos sintéticos, presentando cada formulación individual un determinado peso molecular, pudiéndose usar todas y cada una de las formulaciones en la composición de la invención. Los pesos moleculares de los aceites de PARAPOL® son de Mn de 420 (PARAPOL® 450) a Mn de 2700 (PARAPOL® 2500) determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel. El MWD de los aceites de PARAPOL® varía de 1,8 a 3 en una realización y de 2 a 2,8 en otra realización; los puntos de fluidez de estos polibutenos son menores que 25 °C en una realización, menores que 0 °C en otra realización, y menores que -10 °C en otra realización, y entre -80 °C y 25 °C en otra realización; y las densidades (IP 190/86 a 20 °C) varían de 0,79 a 0,92 g/cm³, y de 0,81 a 0,90 g/cm³ en otra realización.
- En otra realización, el plastificante puede ser un plastificante de elevado valor de T_g . El uso de un plastificante de elevado valor de T_g presenta un efecto distinto sobre las propiedades de la mezcla en respuesta a los cambios de temperatura de tal forma que puede resulta posible disponer de mezclas que, a temperatura ambiente, presenten

una sensación característica similar a la del cuero en contraste con la formación de mezclas que presentan un sensación gomosa cuando se usan como plastificantes componentes de bajo valor de T_g .

Los plastificantes de la presente realización de la presente invención se escogen de forma que sean miscibles con el polímero. Las resinas son miscibles si satisfacen los siguientes criterios. En un experimento de calorimetría de barrido diferencial (DSC), la composición de polímero que incluye el polímero y otros componentes tales como aceite de proceso muestra una única temperatura de transición vítrea (T_g 1) entre 20 °C y -50 °C; una mezcla correspondiente de polímero que contiene la composición de polímero con la resina de hidrocarburo añadida también muestra una única temperatura de transición vítrea (T_g 2); y T_g 2 es mayor que T_g 1 en al menos 1 °C. Preferentemente, las resinas de la presente invención presentan una temperatura de transición vítrea, por medio de DSC, mayor que 20 °C.

Las resinas usadas en las realizaciones de la presente invención presentan un punto de reblandecimiento dentro del intervalo que presenta un límite superior de 180 °C, 150 °C o 140 °C y un límite inferior de 80 °C, 120 °C o 125 °C. El punto de reblandecimiento (°C) se mide como punto de reblandecimiento de bola o de anillo de acuerdo con ASTM E-28 (Revisión 1996).

La resina se encuentra presente en las composiciones de mezcla de la invención en una cantidad que varía desde un límite inferior de 1 %, 5 % o 10 % en peso basado en el peso total de la composición, hasta un límite superior de 30 % ó 25 %, ó 20 %, o 18 % o 15 % en peso basado en el peso total de la composición.

Se pueden usar varios tipos de resinas sintéticas y naturales, solas o en forma de mezcla unas con otras, para preparar las composiciones descritas en el presente documento, con la condición de que satisfagan los criterios de miscibilidad descritos en el presente documento. Resinas apropiadas incluyen, pero no se encuentran limitadas a, colofonias naturales y ésteres de colofonia, colofonias hidrogenadas y ésteres de colofonia hidrogenada, resinas de cumarona-indeno, resinas de petróleo, poli(resinas de terpeno) y resinas fenólicas-terpeno. Ejemplos específicos de resinas de petróleo apropiadas incluyen, pero sin limitarse a, resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburo alifático hidrogenado, resinas mixtas de hidrocarburo alifático y aromático, resinas mixtas hidrogenadas de hidrocarburo alifático y aromático, resinas de hidrocarburo aromático, resinas cicloalifáticas hidrogenadas, resinas mixtas de hidrocarburo cicloalifático y aromático, resinas mixtas hidrogenadas de hidrocarburo aromático y cicloalifático, resinas de hidrocarburo aromático y resinas de hidrocarburos aromáticos sustituidos e hidrocarburos aromáticos hidrogenados. Según se usa en el presente documento, "hidrogenado" incluye resinas completamente, considerablemente y al menos parcialmente hidrogenadas. Resinas aromáticas apropiadas incluyen resinas alifáticas modificadas aromáticas, resinas cicloalifáticas modificadas aromáticas y resinas de hidrocarburo aromático hidrogenado. Cualquiera de las resinas anteriores se puede injertar con un éster insaturado o un anhídrido para proporcionar mejores propiedades a la resina. Ejemplos de resinas injertadas y su fabricación se describen en las solicitudes PCT/EP02/10794, PCT/EP02/10795, PCT/EP02/10796 y PCT/EP02/10686. Para una descripción adicional de las resinas, se puede hacer referencia a la bibliografía técnica, por ejemplo, *Hydrocarbon Resins*, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4ª ed., Vol. 13, pp. 717-743 (J. Wiley & Sons, 1995).

Normalmente, las resinas de petróleo hidrogenadas se preparan por medio de hidrogenación catalítica de una fracción de destilado de petróleo sometido a craqueo de vapor polimerizado térmicamente, especialmente una fracción que presenta un punto de ebullición de entre 20 °C y 280 °C. Normalmente, estas fracciones son de compuestos que presentan uno o más anillos cíclicos insaturados en la molécula, tal como ciclodienos, cicloalquenos e indenos. También resulta posible hidrogenar resinas producidas por medio de polimerización catalítica de hidrocarburos insaturados. Antes de que tenga lugar la hidrogenación, normalmente se disuelve la resina polimerizada en un disolvente de hidrocarburo saturado tal como heptano. Los catalizadores de hidrogenación que se pueden usar incluyen níquel, níquel reducido o sulfuro de molibdeno. La hidrogenación puede tener lugar en una sola etapa a una temperatura de 200 °C a 330 °C, a una presión de 20,26 a 121,56 bar (de 20 a 120 atmósferas) durante un período de 5 a 7 horas. Tras filtran el catalizador, se retira el disolvente mediante destilación y se recupera durante el reciclaje. El documento EP 0 082 726 describe un proceso de hidrogenación mejorado que conduce a rendimientos más elevados de resinas de hidrocarburo hidrogenado de alta calidad.

Resinas apropiadas para su uso tal como se describen en el presente documento incluyen EMPR 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 116, 117 y 118, resinas OPPERA® y resinas EMFR disponibles en ExxonMobil Chemical Company, ARKON® P140, P15, P115, M115 y M135 y ésteres de colofonia SUPER ESTER® disponibles en Arakawa Chemical Company of Japan, poli(resinas de terpeno) de SYLVARES®, resinas de terpeno sinterizadas y resinas fenólicas de terpeno de Arizona Chemical Company, ésteres de colofonia SYLVATAC® y SYLVALITE® disponibles en Arizona Chemical Company, resinas aromáticas alifáticas NORSOLENE® disponibles en Cray Valley of France, resinas fenólicas de terpeno DERTOPHENE® y poli(resinas de terpeno) de DERCOLYTE® disponibles en DRT Chemical Company of France, resinas EASTOTAC®, resinas de PICCOTAC®, resinas aromáticas/cicloalifáticas hidrogenadas REGALITE® y REGALREZ® disponibles en Eastman Chemical Company of Kingsport, Tenn., resinas de WINGTACK® disponibles en Goodyear Chemical Company, poli(resinas de terpeno) de PICCOLYTE® y PERMANLYN®, colofonias y ésteres de colofonia disponibles en Hercules (ahora Eastman Chemical Company), resinas de cumarona/indeno disponibles en Nevile Chemical Company, resinas C₅ modificadas con ácido QUINTONE®, resinas C₅/C₉ y resinas C₅/C₉ modificadas con ácido, disponibles en Nippon

Zeon of Japan y resinas de terpeno hidrogenadas CLEARON® disponibles en Yasuhara. Los ejemplos anteriores son únicamente ilustrativos y en ningún caso limitantes.

5 En una realización, la resina de hidrocarburo presenta un peso molecular medio expresado en número (Mn) dentro del intervalo que presenta un límite superior de 5000, o de 2000, o de 1000, y un extremo inferior de 200, o 400 o 500, un peso molecular expresado en peso (Mw) que varía de 500 a 5000, un peso molecular medio Z (Mz) que varía de 500 a 10.000 y un polidispersidad (PD) medida por medio de Mw/Mn de 1,5 a 3,5, en los que Mn, Mw y Mz se determinan por medio de cromatografía de exclusión de tamaños. En otra realización, la resina de hidrocarburo presenta un peso molecular más bajo que el polímero.

10 Las mezclas que incluyen el plastificante y otros polímeros y otros componentes se pueden preparar por medio de cualquier procedimiento que garantice una mezcla íntima de los componentes. Por ejemplo, se pueden combinar los componentes por medio de prensado en masa fundida de los componentes juntos sobre una prensa de Carver hasta un espesor de aproximadamente 0,5 milímetros (20 milésimas de pulgada) y a una temperatura de aproximadamente 180 °C, laminado de la placa resultante y plegado de los extremos juntos, y repitiendo la operación de prensado, laminado y plegado aproximadamente 10 veces. Los dispositivos de mezcla interna resultan particularmente útiles para la mezcla en disolución o en masa fundida. Se ha comprobado que la mezcla a una temperatura de aproximadamente 180 °C a 240 °C en un plastógrafo de Brabender durante aproximadamente 1 a 20 minutos resulta satisfactoria. Otro método que se puede usar para mezclar los componentes incluye la mezcla de los polímeros en un dispositivo de mezcla interna de Banbury por encima de la temperatura de flujo de todos los componentes, por ejemplo, 180 °C durante aproximadamente 5 minutos. La mezcla completa de los componentes de polímero viene indicada por medio de la uniformidad de morfología de la dispersión de los componentes de la mezcla. También se puede usar mezcla continua. Estos procesos resultan bien conocidos en la técnica e incluyen dispositivos de extrusión con mezcla de doble husillo, dispositivos de mezcla estática para la mezcla de corrientes de polímeros en masa fundida de baja viscosidad, dispositivos de mezcla de impacto, así como también otras máquinas y procesos, diseñados para dispersar el primer componente de polímero y el segundo componente de polímero en estrecho contacto. Las mezclas de polímeros de la presente invención exhiben una combinación importante de propiedades físicas deseadas. La incorporación de tan solo 5 % del segundo componente de polímero en los otros componentes aumenta el punto de fusión de la mezcla. Además, la incorporación del segundo componente de polímero de acuerdo con la presente invención puede casi eliminar la adhesividad característica del copolímero de propileno/etileno solo.

30 Una realización preferida es la mezcla de primer componente de polímero con un punto de fusión máximo mediante DSC menor que 105 °C que presenta de 4 % en peso a 35 % en peso (% en peso del primer componente de polímero) y que tiene un calor de fusión menor que 15 J/g, con el segundo componente de polímero que tiene de 0,5 % en peso a 9 % en peso de etileno (% en peso del segundo componente de polímero) y un MFR menor que 15 g/10 min. Tanto el primer componente de polímero como el segundo componente de polímero pueden presentar secuencias de propileno isotáctico suficientemente largas para cristalizar. Estas mezclas también pueden incluir un aceite de proceso en el que el aceite de proceso se encuentra presente en menos que 20 % en peso de la mezcla.

Una mezcla preferida de las dos realizaciones anteriores comprende de 25 % en peso a 35 % en peso del primer componente de polímero y de 30 % en peso a 50 % en peso del segundo componente de polímero, siendo el aceite de proceso el equilibrio.

40 De acuerdo con otra realización de la mezcla de polímeros termoplásticos, se escoge el segundo componente de polímero descrito anteriormente a partir de un polipropileno isotáctico, un copolímero de reactor o un copolímero de impacto y se encuentra presente en una cantidad de 1 % a 95 % en peso y más preferentemente de 2 % a 70 % en peso del peso total de la mezcla.

45 De acuerdo con otra realización preferida, la invención va destinada a un proceso para la preparación de composiciones de mezcla de polímeros termoplásticos. El proceso comprende (a) polimerizar una mezcla de etileno y propileno en presencia de un catalizador de metaloceno quirral, en la que se obtiene un copolímero de propileno y etileno que comprende más que aproximadamente 65 % en peso de propileno y más que 80 % en peso de propileno y que contiene secuencias de propileno cristalizables isotácticamente y que presentan un MFR mayor que 500 g/10 min; (b) polimerizar la mezcla de propileno y uno o más monómeros que se escogen entre etileno o α -olefinas C3-C20 en presencia de un catalizador de polimerización en el que el polímero de propileno considerablemente isotáctico contiene de 91 % a 99,5 % en peso de propileno polimerizado con un punto de fusión, medido por medio de DSC, mayor que 100 °C y un MFR menor que 50 g/10 min; y (c) mezclar el polímero de propileno de la etapa (a) con el copolímero de la etapa (b) para formar una mezcla en presencia de cantidades opcionales de plastificante.

55 De acuerdo con otra realización preferida, el plastificante es un polímero amorfo de propileno o un copolímero de propileno y otra alfa olefina y se forma de manera concurrente con el primer componente de polímero mediante la adición de un segundo catalizador a ese proceso de polimerización que permite la producción de un copolímero amorfo y atáctico.

En otra realización, la invención va destinada a la formación de una mezcla de los componentes descritos anteriormente, que presenta una morfología que consiste en dominios de diferente cristalinidad. Estos dominios son

muy pequeños. Los dominios de la fase dispersa son pequeños con un eje máximo medio menor que 5 μm .

Los beneficios de la invención son la formación de composiciones que, de manera simultánea, son tenaces, flexibles y se fabrican de forma sencilla. Esto queda mostrado haciendo referencia al diagrama de la Figura 1. En las composiciones que no son de la invención, la cristalinidad, la fluidez y el peso molecular (representado por medio de Mz) presentan efectos ortogonales sobre las propiedades de la composición. En la presente invención, la selección de los pesos moleculares y de las cristalinidades de los componentes da lugar a materiales que presentan estas combinaciones de propiedades aparentemente contradictorias.

Sustancias de relleno inorgánicas

Las realizaciones de la presente invención pueden contener sustancias de relleno inorgánicas en forma de partículas. Las sustancias de relleno inorgánicas se usan para mejorar las propiedades mecánicas y de desgaste del compuesto de la presente invención. Típicamente, se usa en estas formulaciones menos que 40 % en peso, preferentemente menos que 30 % en peso de la sustancia de relleno inorgánica. Las sustancias de relleno en forma de partículas incluyen partículas con un diámetro menor que 1 mm, vástagos de menos que 1 cm de longitud y placas de área superficial menor que 0,2 cm^2 . Sustancias de relleno ejemplares incluyen negro de carbono, arcillas, óxidos de titanio y de magnesio y sílice. Además, también se pueden usar otras sustancias de relleno tales como carbonato de calcio, óxido de cinc, blanco de yeso y óxido de magnesio. Ejemplos de sustancias de relleno en forma de vástagos son las fibras de vidrio. Ejemplos de sustancias de relleno de tipo placa son la mica. También se considera la adición de sustancias de relleno en forma de partícula muy pequeñas, comúnmente denominadas nanomateriales compuestos en la presente invención.

En una realización preferida, la composición de mezcla de acuerdo con la presente invención se forma de manera que contenga 1 % en peso o más de sustancia de relleno en forma de partículas, más preferentemente 2 % en peso o más, incluso más preferentemente 3 % en peso o más, del modo más preferido 4 % en peso o más.

Típicamente, la composición de la presente invención contiene 40 % en peso o menos de sustancia de relleno en forma de partículas, más preferentemente 35 % en peso o menos, incluso más preferentemente 30 % en peso o menos, del modo más preferido 25 % en peso o menos.

La adición de las sustancias de relleno no modifica las propiedades del compuesto de la presente invención. En particular, los compuestos con la sustancia de relleno presentan una estabilidad térmica mejorada y resistencia al desgarro. Además, la adición de sustancias de relleno de color blanco mejora los cambios de temperatura de los polímeros de hidrocarburos tras la exposición a la luz solar. No obstante, la adición de sustancias de relleno, más allá de una determinada cantidad, no conduce a un aumento dramático de la viscosidad y a la correspondiente disminución de la aptitud de procesado. Este nivel umbral es el umbral de percolación. Además del aumento m de la viscosidad, el umbral de percolación también viene acompañado de una mejora de las propiedades elásticas y a niveles ligeramente superiores de la sustancia de relleno por encima del umbral de percolación de una disminución de la recuperación elástica de la mezcla. El umbral de percolación se consigue a niveles diferentes de adición de las sustancias de relleno dependiendo del tipo de sustancia de relleno usada. Con una familia cualquiera de la sustancia de relleno (por ejemplo, negro de carbono), se consigue el umbral de percolación a niveles más bajos en el caso de sustancias de relleno con un tamaño pequeño que en el caso de sustancias de relleno con un tamaño grande. Es importante, desde el punto de vista de la formación de compuestos de las mezclas de la presente invención, alcanzar un nivel de sustancia de relleno que sea ligeramente menor que el umbral de percolación, de forma que al tiempo que se conservan las propiedades beneficiosas de la adición de sustancias de relleno, se evite el efecto de adición de la sustancia de relleno más allá del umbral de percolación sobre la aptitud de procesado y la elasticidad. En esta realización de la invención los inventores muestran los ejemplos de los datos para el umbral de percolación y el aumento de la viscosidad para una variedad de sustancias de relleno comúnmente usadas.

Hasta ahora la creación de una composición polimérica de hidrocarburos fácilmente moldeable y blanda al tiempo que con elevada resistencia a la tracción, estiramiento y desgarro y buena aptitud de moldeo ha resultado complicada. La facilidad de aptitud de moldeo depende de la baja viscosidad, elevada temperatura de cristalización y elevada tasa de cristalización. La resistencia a la tracción depende de la presencia de una gran cantidad de material cristalino que puede conferir resistencia y tenacidad a la composición. La blandura depende del nivel bajo de cristalinidad y de la presencia de una fracción predominante de material amorfo. El elevado nivel de estiramiento y la similitud de resistencia al desgarro dependen de la existencia de una gran cantidad de un material de elevado peso molecular pero amorfo. En la Tabla siguiente, se muestran las propiedades físicas (que se han indicado anteriormente) que representan algunas de las realizaciones diferentes de la presente invención.

TABLA 2: Intervalos y valores de las propiedades de las composiciones de la invención

Propiedad	Procedimiento/Unidades	Preferible	Más preferible	El más preferido
Fluidez	Caudal en dg/min		Mayor que 50	Mayor que 80
Blandura	Módulo flexural (1 % secante) en kpsi	Menos que 50	Menor que 30	Menor que 20
Tenacidad	Resistencia a la tracción en psi	Mayor que 800	Mayor que 1200	Mayor que 1500
Resistencia al desgarro	Desgarro en troquel C en libras/pulgada	Mayor que 150	Mayor que 250	Mayor que 300
Extensibilidad	Estiramiento en %	Mayor que 350	Mayor que 650	Mayor que 800
Cristalización	Cristalización T en C	Mayor que 65	Mayor que 75	Mayor que 85
Adhesividad superficial	Toque con el dedo	No detectable	No detectable	No detectable

5 La selección de un polipropileno cristalizable de bajo peso molecular y un PP considerablemente isotáctico de peso molecular elevado conduce a composiciones de mezcla que presentan una combinación de capacidad de moldeo mejorada, mejor resistencia a la tracción así como también blandura y un valor excepcional de estiramiento de tracción y resistencia al desgarro. En una realización preferida de la presente selección, la adición de un aceite de proceso a la mezcla anterior conduce a al reblandecimiento de la composición de polímero y a una mejora fluidez al tiempo que presenta únicamente pequeños efectos sobre las propiedades tales como tracción y desgarro.

Fabricación

10 Las mezclas de la presente invención se pueden fabricar para dar lugar a productos moldeados por inyección, láminas, películas sometidas a colada o soplado y productos moldeados por rotación o por pasta por medio de procesos conocidos en la técnica.

15 Se han descrito determinadas realizaciones y características usando un conjunto de límites superiores numéricos y un conjunto de límites inferiores numéricos. Debe apreciarse que se estiman los intervalos de cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior a menos que se indique lo contrario. Determinados límites inferiores, límites superiores e intervalos aparecen en una o más de las reivindicaciones siguientes. Todos los valores numéricos son "alrededor de" o "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que cabría esperar por parte de la persona que tiene experiencia en la técnica.

20 Se han definido varios términos anteriormente. Hasta el punto de que un término usado en la reivindicación que no haya sido definido anteriormente, debe aportarse con la definición más amplia que las personas de la técnica pertinente haya aportado al término, tal y como queda reflejado en al menos una publicación impresa o patente expedida.

25 Al tiempo que lo anterior va destinado a las realizaciones de la presente invención, se conciben otras y más realizaciones de la invención sin que ello suponga alejarse de su alcance básico, y su alcance viene determinado por las reivindicaciones siguientes.

Ejemplos

Métodos experimentales

Composiciones de la invención: preparación de la muestra. Elementos y partes

30 Moldeo por compresión: se colocaron aproximadamente 90 g de muestra en un marco de metal grueso de 8" x 8" x 125/1000", entre dos láminas de Mylar en una prensa caliente a 400 °C. Se calienta la mezcla en compresión entre las dos placas metálicas aproximadamente 1/2" de espesor. Se pre-calienta la muestra durante 15 minutos, posteriormente se somete a prensado durante 3 minutos a 15.000 psi. Se libera la muestra y se enfría a presión de 2000 a 5000 psi durante 4 minutos a 23 °C.

35 Se retiran los elementos y se someten a envejecido en condiciones controladas de temperatura y humedad (humedad relativa de 50 %, temperatura ambiente), durante 48 horas y se retiran las muestras con un troquel antes de que adopten la geometría de ensayo tal y como se especifica en el ensayo siguiente.

MFR: se determina el caudal en masa fundida de acuerdo con ASTM D-1238-04C a 230 °C y se presenta como g/10 min.

40 Módulo flexural: se determina el módulo flexural como secante de 1 % de acuerdo con D-790-0310618-05 y se presenta como psi.

Se midió la viscosidad de Brookfield (también denominada como Viscosidad en Masa Fundida) de acuerdo con

ASTM D-3236 usando un viscosímetro de Brookfield Thermosel a 190 °C y se presenta como cps.

5 DSC Tc, Tm, Delta Hf, vida media de cristalización $t_{1/2}$, % de cristalinidad: se determinaron el punto máximo de fusión (Tm) en °C, el calor de fusión (Delta Hf en J/g) y el punto máximo de cristalización (Tc) en °C usando el siguiente procedimiento. Se obtuvieron los datos de calorimetría de barrido diferencial (DSC) usando una máquina TA Instruments modelo 2920. Se moldearon muestras que pesaban aproximadamente 7-10 mg y se sellaron en cazoletas de aluminio. Trascorridas 48 horas a temperatura ambiente (de 21 °C a 25 °C) se analizaron las muestras. Se registraron los datos en primer lugar enfriando la muestra hasta -50 °C y posteriormente calentándola de manera gradual hasta 200 °C con una tasa de 10 °C/minuto. Esta secuencia de operación fue el primer ciclo de calentamiento. Se mantuvo la muestra a 200 °C durante 5 minutos antes de aplicar un ciclo de enfriamiento a 10 °C/minuto hasta -50 °C. Este fue el segundo ciclo de enfriamiento. Se calentó de nuevo la muestra hasta 200 °C a una tasa de 10 °C/minuto. Este fue el segundo ciclo de calentamiento. Se determinó el pico máximo de cristalización a partir del segundo ciclo de enfriamiento. Se determinó la vida media de cristalización $t_{1/2}$ manteniendo la muestra a 200 °C durante 10 minutos antes de aplicar una rampa de enfriamiento a 150 °C/minuto hasta 148 °C seguido de una segunda rampa de temperatura a 40 °C/minuto hasta la temperatura de cristalización isoterma, Tx, (por ejemplo de 128 °C). Se mantuvo la muestra en Tx durante 45 minutos o hasta que la cristalización fue completa. El $t_{1/2}$ es el tiempo que se precisa para desprender 50 % del flujo total de calor registrado durante la cristalización isoterma. El porcentaje de cristalinidad (% de X) de los polímeros de propileno se calcula usando la fórmula: [área bajo la curva (en Jg) / 189 J/g] *100.

20 Resistencia al desgarre: la resistencia al desgarre se mide como desgarro de troquel C de acuerdo con el ensayo ASTM D-624 y se presenta como fuerza máxima en libras fuerza/pulgada.

La adhesividad superficial se mide mediante contacto con la composición moldeada tras 24 horas de atemperado a temperatura ambiente con el dedo índice de la mano derecha. Una muestra no adhesiva es la que no se adhiere de forma instantánea al dedo ni se produce marca visual distensión sobre la superficie de la misma una vez retirado el dedo.

25 Valores de resistencia a la tracción y deformación por esfuerzo. Se sometieron a ensayo las muestras de la composición de la invención de acuerdo con ASTM D-638, exceptuando que la separación de los sujetores se llevó a cabo a 20 pulgadas por minuto. Se determinó de forma independiente la extensión de las sujetores y con ellos de las muestras usando un extensómetro unido al aparato de ensayo. Los datos de resistencia a la tracción se presentan como psi, el estiramiento se presenta como % de estiramiento de la zona de distensión de la muestra que es la parte de la muestra que se encuentra entre las mordazas del extensómetro.

30 El Módulo de Young se determina a partir de la pendiente de los datos de estiramiento de tracción en el comienzo del experimento. Los datos de estiramiento de tracción se obtienen de acuerdo con el procedimiento de ASTM D-638 tal y como se describe anteriormente y el Módulo de Young se calcula y se muestra por medio del soporte lógico usado para el extensómetro de Instron.

35 Composición del primer componente de polímero: % en peso de etileno

Se puede medir el contenido de etileno en los polímeros como se muestra a continuación. Este método está diseñado para medir el contenido de etileno entre 5 % en peso y 40 % en peso de etileno. Se somete a prensado una película fina homogénea de acuerdo con un sub-método A de ASTM D-3900. Posteriormente, se monta sobre un espectrofotómetro de infrarrojos Perkin Elmer Spectrum 2000. Se registra el espectro completo usando los siguientes parámetros: resolución: 4,0 cm^{-1} , intervalo espectral: de 4500 a 450 cm^{-1} . Se determina el contenido de etileno tomando la proporción de área de banda de propileno a 1155 cm^{-1} con respecto al área de banda a 732 cm^{-1} ($C3/C2 = AR$) y aplicándola a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ en peso de etileno} = 82,585 - 111,987 X + 30,045 X^2,$$

45 en la que X es la proporción de la altura de pico a 1155 cm^{-1} y altura de pico bien a 722 cm^{-1} o 732 cm^{-1} , cualquiera que sea más elevada.

Composición del primer componente de polímero: % en peso de alfa olefina diferente de etileno o propileno

50 La técnica CNMR para la determinación del contenido de hexeno en los copolímeros de propileno/hexeno se describe en Macromol. Cem. Phys., 201, 401 (2000). El procedimiento implica la recogida del espectro de CRMN de una muestra de polímero que se ha disuelto en un disolvente (tetracloroetano-d2) y la integración de la intensidad espectral. Se puede determinar el porcentaje de hexeno mediante el establecimiento de la proporción de las integrales de pico que corresponden a los números de moles de hexeno con respecto al número de moles de todos los monómeros de la muestra.

Peso molecular del primer componente de polímero: por GPC

5 Se determinan los pesos moleculares (peso molecular medio expresado en peso (Mw) y peso molecular medio expresado en número (Mn)) usando un cromatógrafo de exclusión por tamaño Waters 150 (SEC) equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI), un detector de dispersión de luz de ángulo pequeño en línea (LALLS) y un viscosímetro (VIS). Los detalles de las calibraciones de los detectores se describen en [Referencia: T. Sun, P. Brant, R.R. Chance y W.W. Graessley, *Macromolecules*, Vol. 34, Nº. 19, pp. 6812-6820 (2001)]; a continuación existen una breve descripción adjunta de los componentes.

10 El SEC con tres columnas mixtas B de 10 mm de PLgel de Polymer Laboratories, un caudal nominal de 0,5 cm³/min y un volumen nominal de inyección de 300 µl resultan comunes a cualesquiera configuraciones de detectores. Las diferentes líneas de transferencia, las columnas y el refractómetro diferencial (detector DRI, concretamente usado para determinar las concentración de la disolución de elución) se encuentran en el interior del horno y se mantienen a 135 °C. El detector LALLS es un fotómetro de dispersión de luz de ángulo dual modelo 2040 (Precision Detector, Inc.). Su célula de flujo, ubicada en el interior del horno SEC, emplea una fuente de luz láser de diodo de 690 nm y recoge luz dispersada en dos ángulos, 15 °C y 90 °C. En estos experimentos únicamente se usó el rendimiento de 15 °C. Su señal se envía al panel de adquisición de datos (National Instruments) que acumula lecturas a una tasa de 16 por segundo. Se calcula la media de las cuatro lecturas más bajas, y posteriormente se envía una señal al ordenador de SEC-LALLS-VIS. El detector de LALLS se coloca después de las columnas de SEC, pero antes del viscosímetro.

20 El viscosímetro es un modelo 150R de alta temperatura (Viscotek Corporation). Consisten en cuatro capilares dispuestos según una configuración de puente de Wheatstone con dos transductores de presión. Un transductor mide la disminución de presión total a través del detector y el otro, colocado entre los dos lados del puente, mide la presión diferencial. Se calcula la viscosidad específica de la disolución que fluye a través del viscosímetro a partir de los rendimientos. El viscosímetro se encuentra en el interior del horno SEC, está colocado después del detector de LALLS pero antes del detector de DRI.

25 Se preparó disolvente para el experimento de SEC mediante la adición de gramos de hidroxilo tolueno butilado (BHT) como antioxidante a una botella de 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) (calidad del reactivo de Aldrich) y se esperó que el BHT se disolviera. Posteriormente se filtró la mezcla de TCB a través de un pre-filtro de vidrio de 0,7 µm y posteriormente a través de un filtro de teflón de 0,1 µm. Había un montaje pre-filtro de vidrio adicional en línea de 0,7 µm / filtro de teflón de 0,22 µm entre la bomba de presión elevada y las columnas SEC. A continuación, se desgasificó TCB con un dispositivo de desgasificación en línea (Phenomenex, Modelo DG-4000) antes de la entrada en SEC.

30 Se prepararon disoluciones de polímero colocando el polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, posteriormente calentando la mezcla hasta 160 °C con agitación continua durante 2 horas. Se midieron gravimétricamente todas las cantidades. Las densidades de TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135 °C. La concentración de inyección varió de 1,0 a 2,0 mg/ml, usándose las concentraciones más bajas para las muestras de peso molecular más elevado.

35 Antes del análisis de cada muestra, se purgaron el detector DRI y el inyector. A continuación se aumentó el caudal del aparato hasta 0,5 ml/minuto y se dejó que DRI se estabilizara durante 8-9 horas antes de proceder con la inyección de la primera muestra. Se ajustó el láser iónico de argón en 1 a 1,5 horas antes del análisis de las muestras mediante operación del láser en modo libre durante 20-30 minutos y posteriormente encendiendo hasta plena capacidad en modo de regulación de luz.

40 Se midió el índice de ramificación usando SEC con un viscosímetro en línea (SEC-VIS) y se presentó como g' en cada peso molecular de la traza de SEC. El índice de ramificación g' se define como: en la que η_b es la viscosidad intrínseca del polímero ramificado y η_l es la viscosidad intrínseca del polímero lineal del mismo valor de viscosidad-peso molecular medio (Mv) que el polímero ramificado. $\eta_1 = KMv^\alpha$, K y α son valores medidos para los polímeros lineales y deberían obtenerse sobre el mismo instrumento SEC-DRI-LS-VIS que el empleado para la medición del índice de ramificación. Para las muestras de polipropileno presentadas en la presente invención, se usaron K = 0,0002288 y $\alpha = 0,705$. El método de SEC-DRI-LS-VIS obvia la necesidad de corregir las polidispersidades, ya que la viscosidad intrínseca y el peso molecular se miden en volúmenes de elución individuales, pudiéndose afirmar que contiene un polímero estrechamente dispersado. Los polímeros lineales escogidos como estándares para la comparación deben ser del mismo peso molecular medio de viscosidad y contenido de monómero. El carácter lineal del polímero que contiene monómeros de C2 a C10 se confirma por medio del método de RMN de carbono-13 de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys. C29 (2&3), p. 285-297).

55

Componentes de polímero

Primer componente de polímero

Se obtiene el primer componente de polímero en forma de variedad de polímeros dominantes de propileno, de bajo peso molecular con diferentes grados de cristalinidad.

5 Componente F.1 (únicamente comparativo). La patente de EE.UU. 6.747.114 describe un proceso para la preparación de estos polímeros por medio de degradación térmica de un polímero similar de peso molecular más elevado. En esta síntesis, se mezclan de forma estrecha 2000 g de Vistamaxx 6200, disponible en Exxon Mobil Chemical Co, Houston, TX con 20,05 g de Lupersol 101 [2,4-bis(terc-butiperoxi)-2,5-dimetil-hexano], disponible en Akzo Nobel y se somete a extrusión a través de un dispositivo de extrusión de doble husillo de 500 mm con un L/D
10 de 50. Se dividió el dispositivo de extrusión de doble husillo en seis secciones térmicas y se mantuvieron a una temperatura de 250 °C cada una. Se mantuvo el dispositivo de extrusión de doble husillo a 65 rpm y se midieron el peróxido y la mezcla del Vistamaxx 6200 en aproximadamente 17 g/min. El tiempo medio de residencia en el dispositivo de extrusión fue de 120 segundos y basado en un análisis de los parámetros cinéticos de degradación de vida del peróxido, se consideró que este tiempo, a la temperatura experimental, da lugar a niveles de mínimos del peróxido todavía presente en el polímero. Se recogió el producto de la reacción, componente F.1, en bandejas de papel revestido con sílicona y se dejó enfriar antes de la separación en pequeñas piezas para evaluación posterior.

Componente F.2 (de la invención). Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor continuo de etapa única lleno de líquido usando sistemas mixtos de catalizador de metalloceno. El reactor fue un reactor de autoclave de acero inoxidable de 0,5 litros y estaba equipado con un agitador, un elemento de enfriamiento/calentamiento de agua con un controlador de temperatura y un controlador de presión. En primer lugar se purificaron los disolventes, propileno y los comonómeros (tales como hexeno) haciéndolos pasar a través de un sistema de purificación de tres columnas. El sistema de purificación consistió en una columna Oxiclear (Modelo# RGP-R1-500 de Labelar) seguido de columnas de tamiz molecular 5A y 3A. Las columnas de purificación se regeneraron periódicamente siempre que hubo evidencia de baja actividad de polimerización. Se regeneraron tanto las columnas de tamiz molecular 3A como
20 5A en casa bajo nitrógeno a una temperatura de referencia de 260 °C y 315 °C, respectivamente. Se adquirió el material de tamiz molecular en Aldrich. Se regeneró la columna de Oxiclear en la fabricación original. Posteriormente se enfriaron los disolventes purificados y los monómeros hasta aproximadamente -15 °C haciéndolos pasar a través de un dispositivo de enfriamiento antes de ser alimentados en el interior del reactor a través del colector. Se mezclaron el disolvente y los monómeros en el colector y se alimentaron en el reactor a través de un único tubo. Se midieron todos los caudales de líquido usando medidores de flujo de Brookfield o medidores de flujo de tipo Micro-Motion-Coriolis.

El catalizador fue rac-dimetilsililbisindenil hafnio dimetilo (M1), obtenido en Albermale, pre-activado con tetraquis (pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio (D4) o tetraquis (heptafluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio (D9), obtenido en Albermale, a una proporción molar de aproximadamente 1:1 en tolueno. Se mantuvo la disolución de catalizador en una atmósfera inerte con < 1,5 ppm de contenido de agua y se alimentó en el interior del reactor por medio de una bomba de medición a través de un tubería separada. Los contactos entre catalizador y monómeros tuvieron lugar en el reactor.

Como neutralizador de impurezas, se diluyeron 250 ml de tri-n-octil aluminio (TNOA) (25 % en peso en hexano, Sigma Aldrich) en 22,83 kilogramos de hexano. Se almacenó la disolución de TNOA en un cilindro de 37,9 litros bajo manta de nitrógeno. Se usó la disolución para todas las operaciones de polimerización hasta aproximadamente 90 % del consumo, y posteriormente se preparó un nuevo lote. Se variaron las tasas de bombeo de la disolución de TNOA de polimerización reacción a reacción, variando de 0 (sin neutralizador) hasta 4 ml por minuto.

En primer lugar se limpió el reactor de forma continua con disolvente de bombeo (por ejemplo, hexano) y neutralizador a través del sistema del reactor durante una hora a la máxima temperatura permitida (alrededor de 150 °C). Tras la limpieza, se calentó/enfrío el reactor hasta la temperatura deseada usando una mezcla de agua/vapor que fluye a través de la camisa del reactor y controlada a una presión de referencia con flujo de disolvente controlado. Posteriormente se alimentaron los monómeros y las disoluciones de catalizador en el interior del reactor cuando se alcanzó el estado estacionario de operación. Se usó un sistema automático de control de la temperatura para controlar y mantener el reactor a una temperatura de referencia. Se determinó el comienzo de la actividad de polimerización por medio de observaciones del producto viscoso y una temperatura más baja de la mezcla de agua-vapor. Una vez que se hubo establecido la actividad y el sistema alcanzó el equilibrio, se puso fuera de línea el reactor mediante operación continua del sistema en la condición establecida durante un tiempo de al menos cinco veces el tiempo medio de residencia antes de la recogida de la muestra. Se recogieron la mezcla resultante, que contenía la mayoría del disolvente, el polímero y los monómeros sin reaccionar, en un recipiente de recogida una vez que el sistema hubo alcanzado un estado de operación estacionario. En primer lugar, se secaron las muestras al aire en una campana para evaporar la mayoría del disolvente, y posteriormente se secaron en un horno a vacío a una temperatura de aproximadamente 90 °C durante aproximadamente 12 horas. Se pesaron las muestras secas en el horno a vacío para obtener los rendimientos. Se llevaron a cabo todas las reacciones a una presión de aproximadamente 2,41 MgPa-g.

5 Componente F.2 (de la invención). El componente F.2 es un copolímero de etileno y propileno de la invención que presenta una cristalinidad de propileno isotáctico preparado por medio de copolimerización del comonomero mediante polimerización en disolución. Las diferentes versiones de F.2. que difieren en su peso molecular (y por tanto en la viscosidad) y en el contenido de hexano (y con ello en la cristalinidad) se diferencian en el presente memoria descriptiva por un número al final de la presente clase F.2. Estos polímeros diferentes vienen indicados por F.2.1., F.2.2., etc, en la Tabla 3.

Tabla 3: Componentes F.2. formados por propileno y etileno

Muestra	Temp . Rxr	C3 (g/min)	C2 (SLPM)	Cataliz. 1	Rendim. (g/min)	Tc (C)	Tm (C)	Tg (C)	Delta H (J/g)	Viscosidad @ 190 oC (cp)	Etileno (% en peso)
F.2.1	85	14	0,5	M1/D4	10,93	27,43	78,39	-20,81	44,99	2791	4,6
F.2.2	70	14	0,70	M1/D4	14,30	37,34	81,86	-23,26	38,22	80500	7,5
F.2.3	70	14	0,8	M1/D4	14,78	29,01	76,38	-26,70	43,96	76600	7,7
F.2.4	80	14	0,7	M1/D4	15,00	31,77	79,30	-25,65	47,08	15450	7,2
F.2.5	75	14	0,7	M1/D4	13,80	35,32	82,47	-19,81	36,01	36000	8,9
F.2.6	75	14	0,8	M1/D4	13,90	27,75	77,01	-21,85	31,97	30800	9,84
F.2.7	80	14	1,2	M1/D4	15,15	17,73	59,38	-26,94	10,04	27260	12,9
F.2.8	80	14	1,5	M1/D4	15,33	-	-	-27,89	Na	34000	16
F.2.9	70	14	1	M1/D4	11,85	10,02	62,16	-25,20	21,71	74400	11,9
F.2.10	70	14	1,2	M1/D4	12,65	21,32	57,94	-27,40	12,57	107000	13,6
F.2.11	70	14	1,5	M1/D4	10,50	-	-	-30,68	-	175000	17,7
F.2.12	80	14	1	M1/D4	13,75	52,24	98,63	-25,61	31,98	18600	10,7
F.2.13	90	14	1,2	M1/D4	10,58	-	-	-28,84	Na	43550	11,7
F.2.14	90	14	1,4	M1/D4	10,00	-	-	-31,75	-	67600	14,2
F.2.15	80	14	0,6	M1/D9	11,83	43,43	88,37	-22,94	49,25	na	6,1
F.2.16	85	14	1,2	M1/D4	12,0	26,2	59,7	-28,7	6	41000	14,5
F.2.17	80	14	1,2	M1/D4	11,28	Na	59,19	-28,73	6,19	111000	14,3
F.2.18							53			250000	

10 También se llevaron a cabo ejemplos comparativos con mezclas con el componente F.3 (polímero comparativo) que es Vistamaxx 6100 de ExxonMobil Chemical Co, Houston, TX. El componente F.3 tiene un contenido de etileno de 16,4 % y un Mw (peso medio) por medio de GPC de 221.000.

15 F.4 es una muestra de polímero comparativa de copolímero de propileno atáctico-hexeno que contenía 6 % en peso de hexeno y que tiene una viscosidad Brookfield de 12.000 cps a 190 °C. Se hizo de acuerdo con el procedimiento presentado en WO2005/108442A1 usando [di(p-trietilsililfenil)metileno] (ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil)hafnio dimetilo (producido de acuerdo con los ejemplos de US 6,258,670) activado con D4 como se ha definido anteriormente.

Segundo componente de polímero

20 Se obtuvo el segundo componente de polímero (componente S en lo sucesivo) a partir de ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX en forma de polipropileno de varios pesos moleculares y cristalinidades como se indica a continuación.

El componente S.1 es Escorene PP4712, un iPP homoisotáctico de Ziegler-Natta con un MFR de 3,1 g/10 min.

El componente S.2 es Escorene PP3155, un iPP de homopolímero de Ziegler-Natta con un MFR de 35 g/10 min.

El componente S.3 es Escorene PP2252, un iPP de homopolímero de Ziegler-Natta con un MFR de 3 g/10 min.

25 El componente S.4 es Escorene PP302E1, un copolímero de Ziegler-Natta de propileno y etileno de 3 g/10 min de MFR con aproximadamente 4 % en peso de etileno.

El componente S.5 es Copolímero 9122 de Escorene PP, un copolímero de Ziegler-Natta de propileno y etileno de 2 g/10 min de MFR con aproximadamente 2 % en peso de etileno.

El componente S.6 es Escorene PP 8244 que es un copolímero de impacto que contiene aproximadamente 30 % de caucho de propileno y etileno más plastómero.

30 Plastificante en lo sucesivo componente P

El componente P es aceite de plastificante Sunpar 150, disponible en Sun Chemical Co., Marcus Hook, PA.

El componente P.1. es Tufflo 6056, un aceite de plastificante.

El componente P.2 es un adherente PR100A, un oligómero de olefina cíclica, disponible en ExxonMobil Chemical

ES 2 383 471 T3

Co., Houston TX.

5 El componente P.3 es un polipropileno atáctico de peso molecular muy bajo equivalente a un aceite de plastificante. Presenta una viscosidad de Brookfield a 190 °C de 1800 cps que corresponde a un Mn de 4600. Se preparó de acuerdo con el procedimiento recogido en WO2005/108442A1 usando [di(p-trietilsililfenil)metileno] (ciclopentadienil) (3,8-di-t-butilfluorenil)hafnio dimetilo (producido de acuerdo con los ejemplos en el documento US 6.528.670) activado con D4 como se ha definido anteriormente.

En todas las composiciones de ejemplo posteriores de la mezcla se expresan en gramos de cada componente que se mezclan juntos.

Ejemplo 1:

Ejemplo 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Composiciones										
F.3	0,0	12,5	25,0	50,0	75,0	100,0	125,0	137,5	150,0	162,5
S.1	250,0	237,5	225,0	200,0	175,0	150,0	125,0	112,5	100	87,5
Propiedades										
Módulo flexural (1% sec), 10 ³ psi	224	177	1717	1287	93	391,4	234	20		
Módulo de Young (MPa)	1581,5	1239	1226	1696	655,3					
Estiramiento de tracción @ 20" /min a 23 °C (psi)										
Módulo a 50 % de estiramiento	*	*	*	2529,1	2351,4	1956,2	1293,6	1117,4	889,7	650,0
Módulo a 100 % de estiramiento	*	*	*	2016,0	2145,3	1960,9	1410,3	1208	1003,6	760,7
Módulo a 200 % de estiramiento	*	*	*	*	*	1858,1	1548,8	1329,5	1174,8	957,1
Módulo a 500 % de estiramiento	*	*	*	*	*	*	1734,6	1643	1544,9	1401,1
Estiramiento último (%)	*	*	*	125,0	110,0	400,0	729,6	749,2	842,9	787,0
Tracción última (psi)	5067,0	5059,2	4428,2	3735,7	2638,5	1970,7	2005,0	2098,3	2157,7	1981,7

10

Ejemplo 2:

Ejemplo 2	1	2	3	4	5	6	7	8
Composiciones								
F.1	200	300	400	500	300	600	680	770
S.2	1000	1000	1000	950	1000	900	800	730
C	200	200	200	200	400	200	200	200
Propiedades								
% de rendimiento de estiramiento	3	8,9	11,2	14,3	4,8	18,09	30,4	25,7
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	1439	21,49	2149	1723	1167	1661	1482	1055
Estiramiento (rotura), %	2,9	8,9	11,2	14,3	4,8	22,7	100,3	97,0
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1439	2149	21,49	1723	1167	1703	1482	1055
Desgarro en troquel C libras/pulgada	110	206	214	225	82	270,1	333	296
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	71,6	63,2	62,1	48,8	42,8	36,9	25	16,6

Ejemplo 3:

Ejemplo 3	1	2	3	4	5	6	7	8
Composición								
F.1	43	60	75	91	106	121	136	60
S.3	214	200	188	173	159	143	129	159
C	43	40	38	36	35	36	35	35
Propiedades								
% de rendimiento de estiramiento			22,8	23,6	32,5	37,5	39,2	29,8
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)			2065	2038	1735	1420	1236	1748
Estiramiento (rotura), %			32,7	59,0	261,3	343,6	403,0	32,7
Resistencia a la tracción (rotura), psi			2065	2038	1735	1420	1199	1748
Desgarro en troquel C libras/pulgada			296	405	423	329	329	259
Módulo de Young (MPa)			255	303	247	182	117	219
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)			36,8	42,6	34,7	25,3	16,9	30,8

ES 2 383 471 T3

Ejemplo 3 (cont.)	9	10	11	12	13	14	15
Composición							
F.1	75	91	90	82	74	68	68
S.3	159	159	100	100	100	119	110
C	35	35	36	44	52	38	50
Propiedades							
% de rendimiento de estiramiento	29,1	35,8	45,2	48,8	34,2	33,7	32,8
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	1738	1622	1232	1203	1389	1662	1398
Estiramiento (rotura), %	43,0	117,7	420,0	316,7	44,3	51,7	56,0
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1738	1738	1235	1203	1369	1662	1398
Desgarro en troquel C libras/pulgada	302	386	352	357	377	440	353
Módulo de Young (MPa)	218	211	134	116	174	198	166
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	31,3	29,7	19,1	16,8	25,2	28,3	23,9

Ejemplo 4:

Ejemplo 4	1	2	3	4	5
Composición					
F.4	69	68	68	69	69
A.3	130	119	110	140	156
C	27	38	50	16	0
Propiedades					
% de rendimiento de estiramiento	30	38,7		38	23,2
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	1660	1272		1780	2286
Estiramiento (rotura), %	390	38,7		689	617
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1651	1272		2360	2158
Desgarro en troquel C libras/pulgada	397	236		472	578
Módulo de Young (MPa)	176	141		228	361
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	25,3	20		32,5	51,8

5 Todas las composiciones anteriores del Ejemplo 4 se mostraron como adhesivas frente al contacto superficial y dejaron una capa de adherente de polímero durante el prensado entre láminas de Mylar.

Ejemplo 5:

Ejemplo 5	1	2	3	4	5	6	7	8
Composición								
F.2.18	69	68	68	69				
F.2.1					69	68		
F.2.2							69	68
F.2.3								
F.2.4								
F.2.5								
F.2.6								
A3	130	119	110	156	156	119	156	119
C	27	38	50	0	0	38	0	38
Propiedades								
% de rendimiento de estiramiento	37	47	50	25	28		30	59
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	2914	2571	2058	4237	3661		3781	2058
Estiramiento (rotura), %	758	736	595	396	75	24	279	87
Resistencia a la tracción (rotura), psi	2345	2058	1976	2470	1837	1623	2007	1755
Desgarro en troquel C libras/pulgada	614	550	461	684	502		683	389
Módulo de Young (MPa)	607	479	391	1038	822		823	323
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	85	66	54	144	113		114	44
MFR @ 230 C g/10 min	23	30	40	10	32	179	16	71
Tiempo de cristalización (min)								

ES 2 383 471 T3

Ejemplo 5 (cont.)	9	10	11	12	13	14	15	16
Composición								
F.2.18								
F.2.1								
F.2.2								
F.2.3	69	68						
F.2.4			69	68				
F.2.5					69	68		
F.2.6							69	68
A3	156	119	156	119	156	119	156	119
C	0	38	0	38	0	38	0	38
Propiedades								
% de rendimiento de estiramiento	28	58	31	56	29	61	31	62,5
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	3486	2063	3724	2077	3732	2199	3915	2007
Estiramiento (rotura), %	202	1026	149	71	131	265	210	438
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1946	1907	2106	2009	2064	1866	2089	1808
Desgarro en troquel C libras/pulgada	794	509	254	667	358	710	710	353
Módulo de Young (MPa)	787	314	806	300	817	327	797	298
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	109	43	113	41	114	45	110	40
MFR @ 230 C g/10 min	16	55	21	98	22	92	19	96
Tiempo de cristalización (min)						0,23	0,07	0,23

Ejemplo 6:

Ejemplo 6	1	2	3	4	5	6	7
Composición							
F.2.15	69	68					
F.2.7			69				
F.2.8				69			
F.2.9					69		
F.2.10						69	
F.2.11							691
F.2.12							
A3	156	119	156	156	156	156	156
C	0	38	0	0	0	0	0
Propiedades							
% de rendimiento de estiramiento	28	55	36	31	31	23	18
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	3865	2167	3416	3082	3458	3220	2909
Estiramiento (rotura), %	758	945	254	128	309	154	361
Resistencia a la tracción (rotura), psi	2367	2304	2181	2457	2323	2400	2329
Desgarro en troquel C libras/pulgada	754	519	654	671	715	706	736
Módulo de Young (MPa)	829	352	749	713	794	875	886
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	117	48	104	99	111	122	124
MFR @ 230 C g/10 min	11	41	17	21		70	16
Tiempo de cristalización (min)			0,083	0,05		0,083	0,05

ES 2 383 471 T3

Ejemplo 6 (cont)	8	9	10	11	12	13	14
Composición							
F.2.15							
F.2.7	68						
F.2.8		68					
F.2.9			68				
F.2.10				68			
F.2.11					68		
F.2.12						69	68
A3	119	119	119	119	119	156	119
C	38	38	38	38	38	0	38
Propiedades							
% de rendimiento de estiramiento	45	35	60	60	58	25	33
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	1709	1479	1938	1748	1465	3703	1841
Estiramiento (rotura), %	69	43	744	862	75	54	41
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1646	1420	1882	1895	1675	2318	1793
Desgarro en troquel C libras/pulgada	287	229	516	488	404	634	233
Módulo de Young (MPa)	252	265	282	236	289	886	313
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	35	36	39	33	40	124	43
MFR @ 230 C g/10 min	92	96	56	51	48	29	104
Tiempo de cristalización (min)	0,25	0,22		0,23	0,2	0,117	0,28

Ejemplo 7:

Ejemplo 7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Composición											
F.2.17	81	90		90	72	81	81	63	90	72	81
S.3	7								108	108	108
S.4	101	108	90	108	108	108	117	117			
C	36	27	0	27	45	36	27	45	27	45	36
Propiedades											
Estiramiento (rotura), %	398	1443	961	1443	573	1097	1037	509	156	54	75
Resistencia a la tracción (rotura), psi	968	1325	780	1325	975	1094	1193	964	1191	1242	935
Desgarro en troquel C libras/pulgada	292	345	263	345	294	318	355	329	346	182	233
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	8	9	7	9	8	8	11	10	20	18	18
MFR @ 230 C g/10 min		73		73	90	80	69	78	88	132	116
Tiempo de cristalización (min)	2,3	4,5	1,8	4,5	5,8	5,8	4,3	4,2	0,3	0,3	0,3

5 Ejemplo 8:

Ejemplo 8	1	2	3	4	5	6	7	8
Composición								
F.1	68	54	81	81	90	72	54	54
S.4	119	135	108	138	122	135	126	144
C	38	36	36	6	14	18	45	27
Propiedades								
Estiramiento (rotura), %	508	1151	1298	1372	1377	99	1229	1566
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1068	1526	1123	1547	1442	1252	1464	1865
Desgarro en troquel C libras/pulgada	395	429	350	485	411	469	377	488
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	11	19	10	24	17	22	13	23
MFR @ 230 C g/10 min	94	65	129	60	85	59	91	53
Tiempo de cristalización (min)	6,2	4,6	4,6	2,2	2,3	2,7	7	3,3

ES 2 383 471 T3

Ejemplo 8 (cont.)	9	10	11	12	13	14	15	16
Composición								
F.1	63	63	63	72	72	72	81	90
S.4	117	126	135	108	117	126	117	108
C	45	36	27	45	36	27	27	27
Propiedades								
Estiramiento (rotura), %	621	1142	1330	1197	901	1159	1479	1312
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1120	1368	1623	1198	1227	1485	1442	1207
Desgarro en troquel C libras/pulgada	378	398	427	317	336	410	386	338
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	10	15	19	9	10	15	12	10
MFR @ 230 C g/10 min	121	98	74	140	103	91	48	140
Tiempo de cristalización (min)	5,2	3,9	3,2	4,9	4,2	3,4	3,8	3,1

Ejemplo 9:

Ejemplo 9	1	2	3	4	5	6
F.2.12					68	68
F.2.13	68	68				
F.2.14			68	68		
S4	156	119	156	119	156	119
C	0	38	0	38	0	38
Rendimiento de estiramiento, %	46	92	38	103	45	74
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	1898	1083	1795	1027	2090	1208
Estiramiento (rotura), %	1041	782	1534	825	583	607
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1685	1229	1894	1215	1775	1263
Desgarro en troquel C libras/pulgada	609	363	564	341	646	399
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	33	12	38	12	41	15
MFR @ 230 C g/10 min	14	51	12	48	11	53
Tiempo de cristalización (min)	2	3,8	1,7	4	2,3	3,5

5 Ejemplo 10:

Ejemplo 10	1	2	3	4
F.2.8	69	68	69	68
S3	0	0	156	119
S4	156	119		
C	0	18	0	38
Rendimiento de estiramiento, %	44	71	31	35
Rendimiento de resistencia a la tracción, (psi)	2011	1374	3082	1479
Estiramiento (rotura), %	189	412	128	43
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1512	1271	2457	1420
Desgarro en troquel C libras/pulgada	606	441	671	229
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	30	18	99	36
MFR @ 230 C g/10 min	14	44	21	92
Tiempo de cristalización (min)	1,5	2,4	0,05	0,22

ES 2 383 471 T3

Ejemplo 11:

Ejemplo 11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Composición											
F.2.16	90			11	11	11	79	79	79	128	128
S.4						214			146		
S.5		225		214			146				
S.6	108		225		214			146		70	70
P.1	27										
Propiedades											
Estiramiento (rotura), %	142	38	22	47	24	103	199	91	1055	577	186
Resistencia a la tracción (rotura), psi	645	3527	2232	1839	1714	1843	1684	1080	1696	707	346
Desgarro en troquel C libras/pulgada	211	821	489	776	427	740	651	291	605	270	171
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	12	154	115	130	92	86	48	35	34	9	4
MFR @ 230 C g/10 min											
Tiempo de cristalización (min)			0,42		1,3	0,98		1,6	3	0,25	0,18

Ejemplo 12:

Ejemplo 12	1	2	3	4	5	6	7
Composición							
F.2.16	90	90	90	90	90	90	83
S.4	108	108	108	108	108		
S.5						108	108
C	27	27	27	27	27	27	27
Propiedades							
Estiramiento (rotura), %	1323	1147	1354	978	1597	1375	836
Resistencia a la tracción (rotura), psi	1421	1303	1424	1310	1633	1562	1258
Desgarro en troquel C libras/pulgada	377	425	388	396	387	407	382
Módulo 1 % seg (10 ³ psi)	12	13	11	12	11	16	13
Tiempo de cristalización (min)	3					0,9	1,2

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla homogénea que presenta un Caudal en Masa Fundida @ 230 °C (ASTM D1238) mayor que 50 g/10 minutos y que comprende;
- 5 a. de 1 % a 99 % en peso de la mezcla de un primer componente de polímero que comprende un copolímero de 5 % a 35 % en peso del primer componente de polímero que consiste en unidades derivadas de etileno y de 65 % a 95 % en peso del primer componente de polímero de unidades derivadas de propileno, en la que dicho primer componente de polímero presenta: i) una cristalinidad de 0,1 % a aproximadamente 25 % de secuencias de polipropileno isotáctico, ii) un punto de fusión de 45 °C a 105 °C, iii) un Caudal en Masa Fundida @ 230 °C (ASTM D1238) entre 300 g/10 min y 5000 g/10 min, y iv) menos que 1000 ppm de productos de reacción que surgen de la reacción química de un agente de degradación molecular; y
- 10 b. de 1 % a 99 % en peso de la mezcla de un segundo componente de polímero que comprende un homopolipropileno y/o un copolímero aleatorio de propileno, en el que el porcentaje de alfa-olefina copolimerizada en el copolímero se encuentra entre 0 y 9 % en peso del segundo componente de polímero y en el que el segundo componente de polímero presenta un punto de fusión mayor que aproximadamente 110 °C y un Caudal en Masa Fundida (ASTM D1238) menor que 10 g/10 minutos, en la que el primer componente de polímero se encuentra dispersado en el interior del segundo componente de polímero en partículas de menos que 10 µm de diámetro.
- 15 2. La composición de mezcla heterogénea de la reivindicación 1, en la que el primer componente de polímero presenta una cristalinidad (DSC) de 3 % a 10 % a partir de secuencias de polipropileno isotáctico.
- 20 3. La composición de mezcla heterogénea de la reivindicación 1, en la que el primer componente de polímero además comprende menos que 10 % en peso de un dieno conjugado.
4. La composición de mezcla heterogénea de la reivindicación 1, en la que el primer componente de polímero está preparado con un catalizador de polimerización que forma polipropileno isotáctico y el segundo componente de polímero presenta secuencias de propileno isotáctico.
- 25 5. La composición de mezcla homogénea de la reivindicación 1, en la que el segundo componente de polímero comprende mezclas heterogéneas de polipropileno isotáctico con cauchos y elastómeros.
6. La composición de mezcla heterogénea de la reivindicación 5, en la que el primer componente de polímero presenta una cristalinidad (DSC) de 3 % a 10 % a partir de secuencias de polipropileno isotáctico.
- 30 7. La composición de mezcla heterogénea de la reivindicación 5, en la que el primer componente de polímero además comprende menos que 10 % en peso de un dieno no conjugado.
8. La composición de mezcla heterogénea de la reivindicación 5, en la que el primer componente de polímero está preparado con un catalizador de polimerización que forma polipropileno isotáctico y el segundo componente de polímero presenta secuencias de propileno isotáctico.
- 35 9. La mezcla heterogénea de la reivindicación 1 en la que el primer componente de polímero se encuentra presente de 1 % a 20 % en peso de la mezcla y el segundo componente de polímero se encuentra presente de 80 % a 99 % en peso de la mezcla.
10. La composición de mezcla heterogénea de la reivindicación 9 en la que el porcentaje de alfa-olefina copolimerizada en el copolímero se encuentra entre 2,0 y 9 % en peso del segundo componente de polímero.
11. La composición de mezcla heterogénea de la reivindicación 1 que además comprende un plastificante.
- 40 12. Un producto que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

Fig. 1

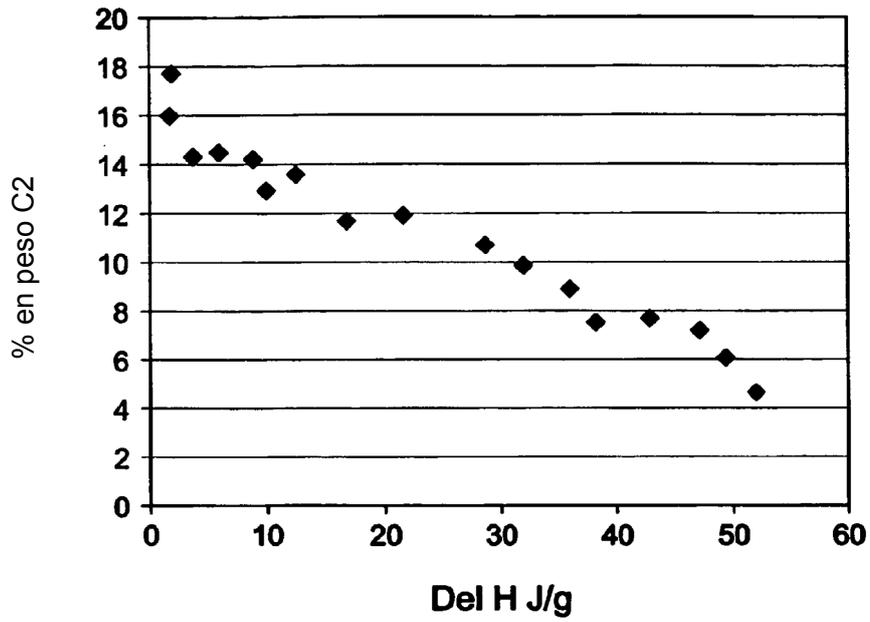
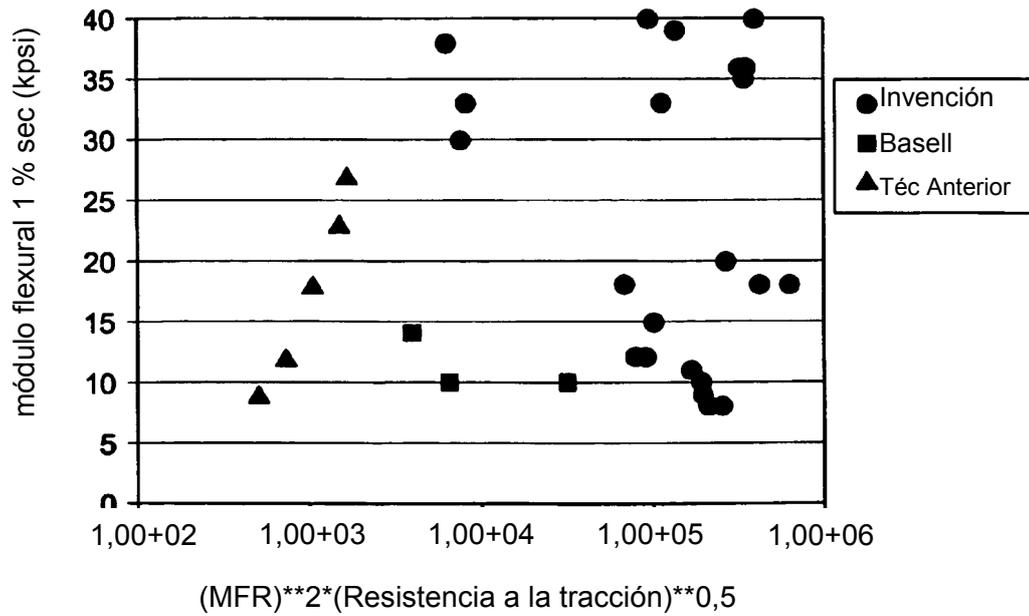
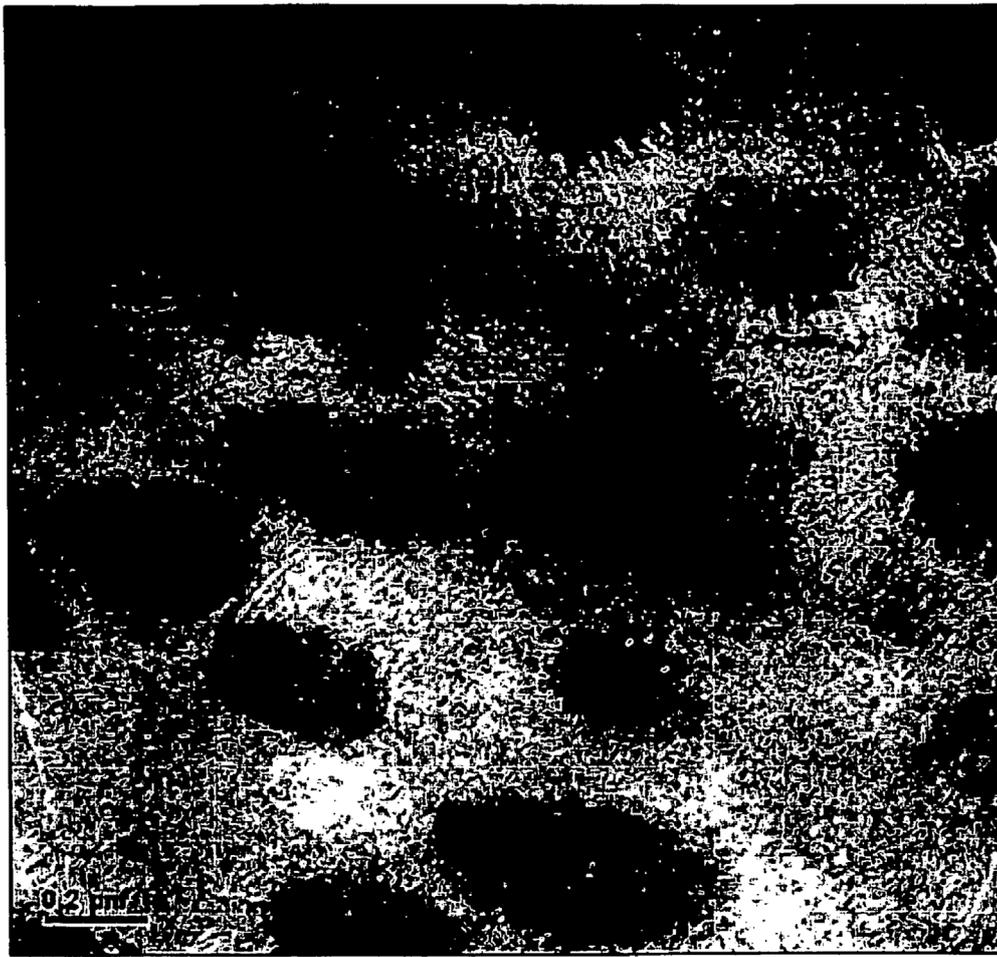


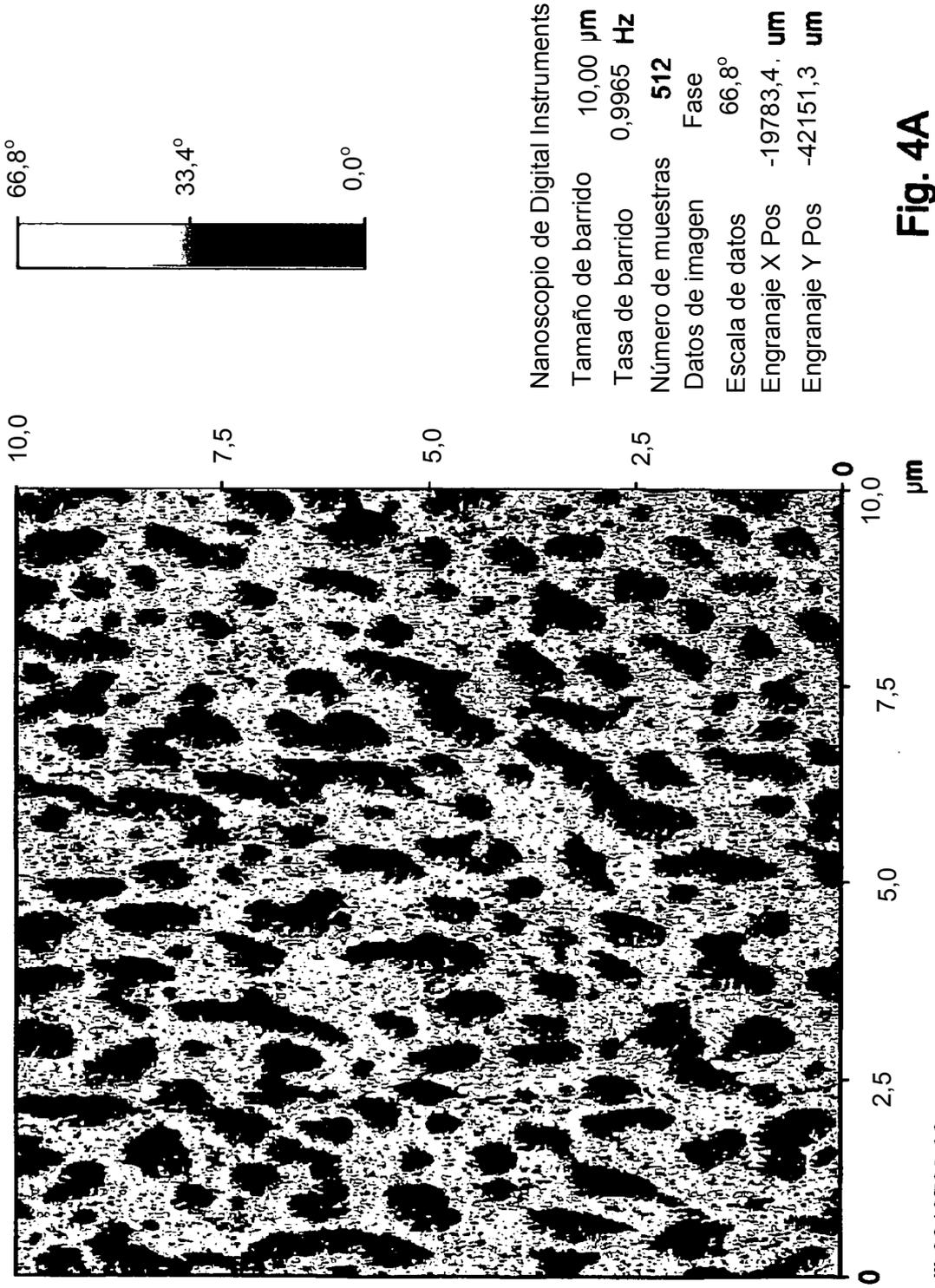
Fig. 2





LabWorqs 54688-3 24808-7-3 PP2252+POA+C2 10kx

Fig. 3



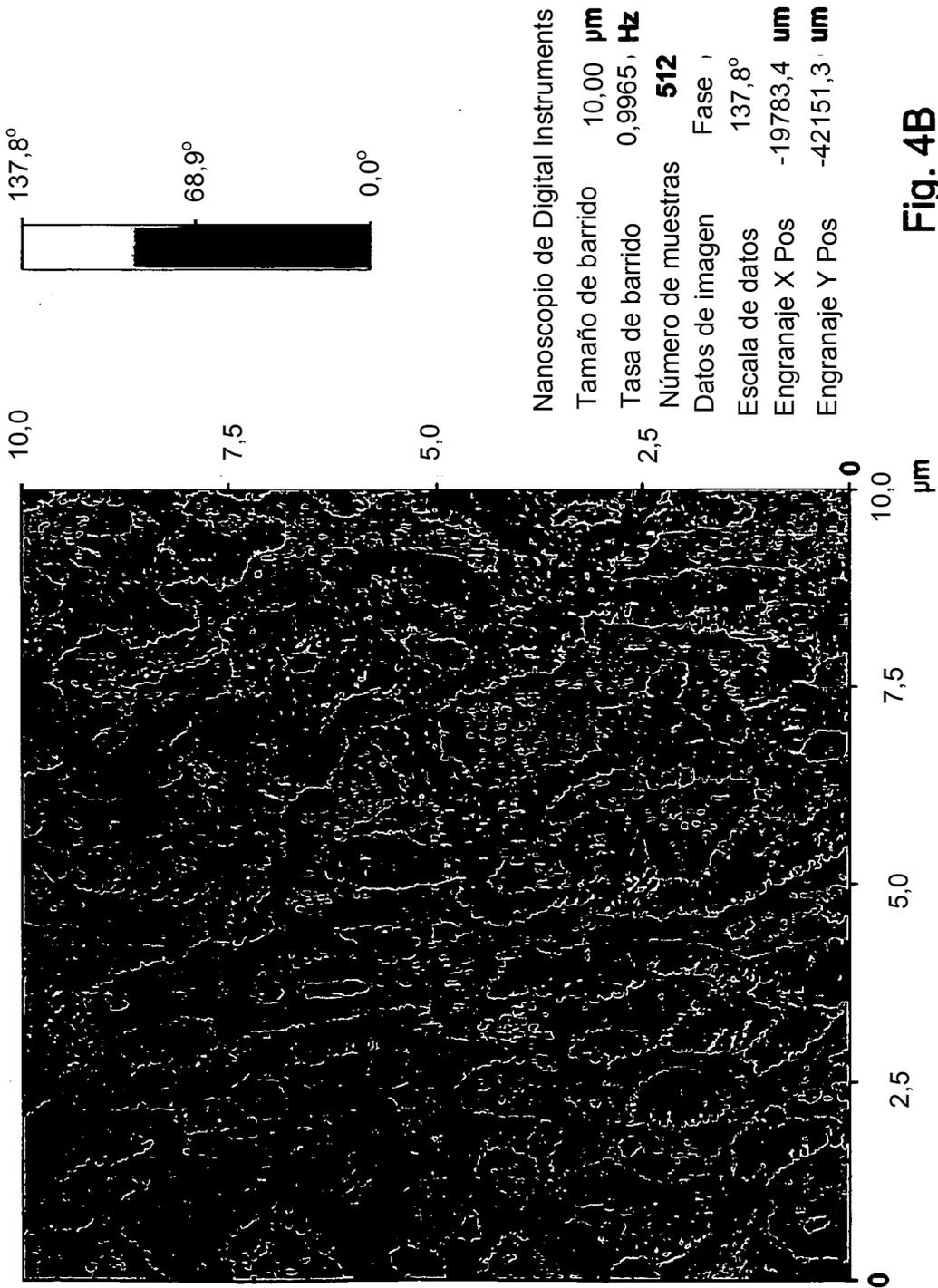


Fig. 4B

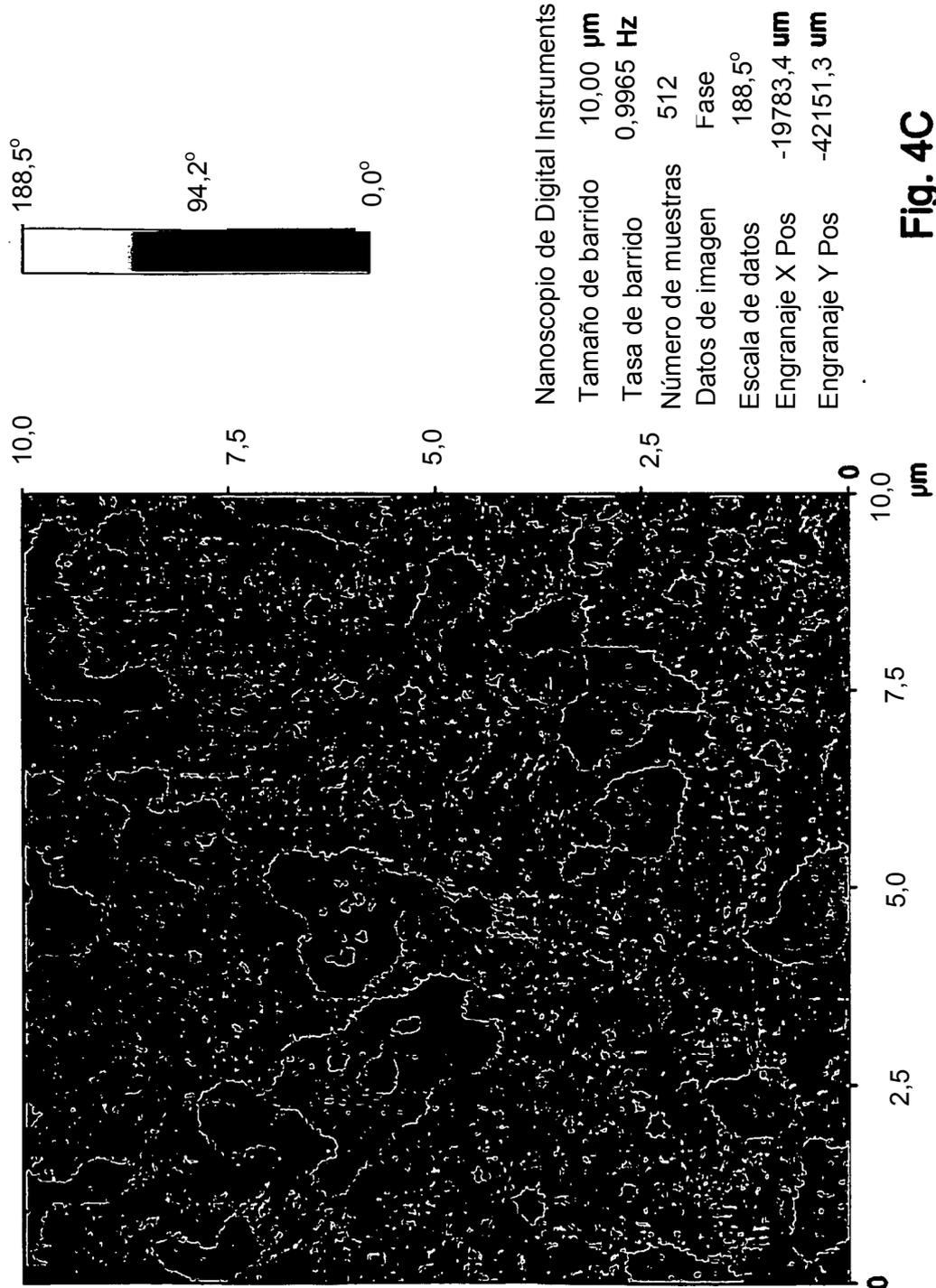
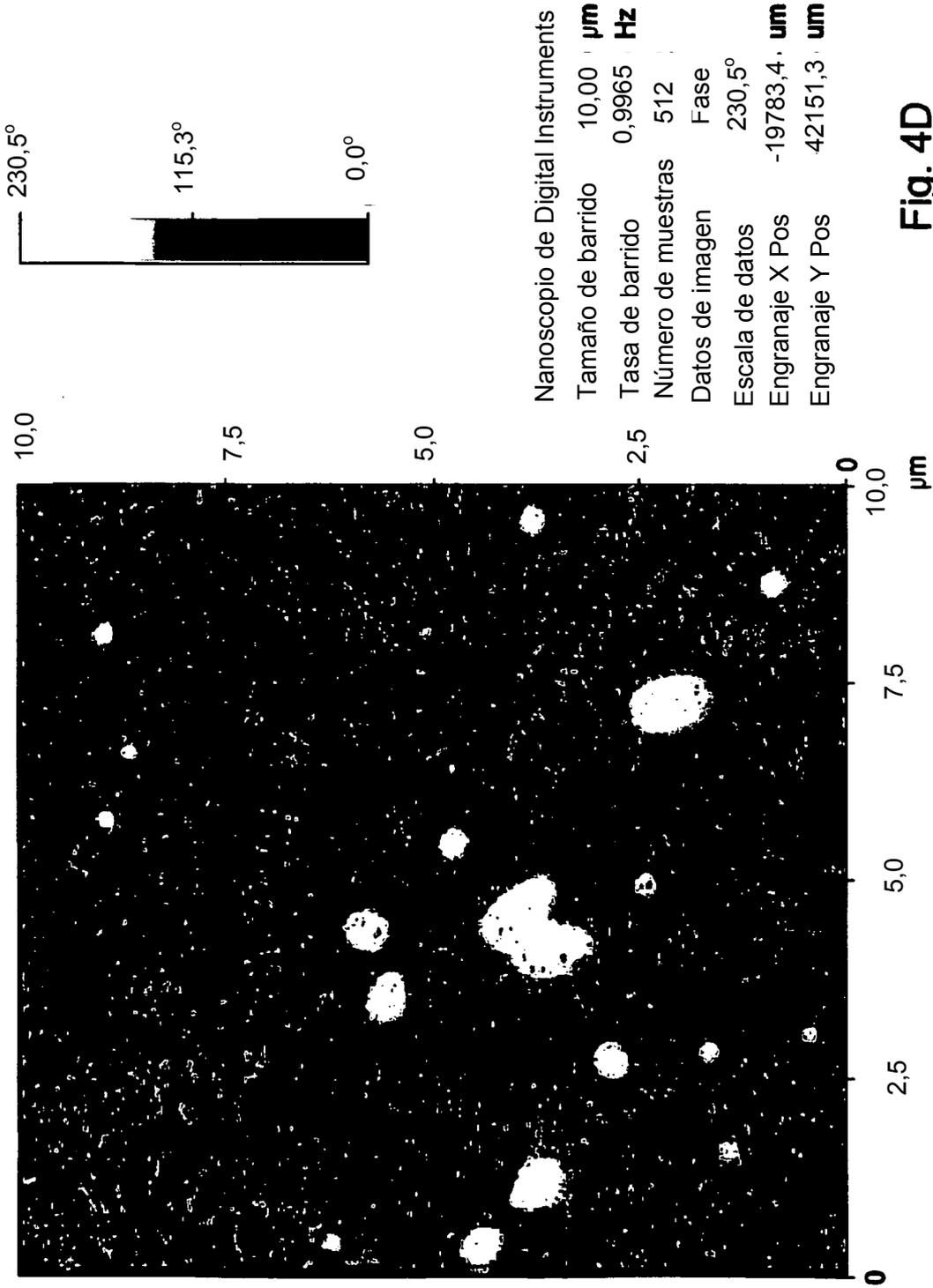


Fig. 4C



Nanoscopio de Digital Instruments
Tamaño de barrido 10,00 μm
Tasa de barrido 0,9965 Hz
Número de muestras 512
Datos de imagen Fase
Escala de datos 230,5°
Engranaje X Pos -19783,4 μm
Engranaje Y Pos 42151,3 μm

lib0210730.06c