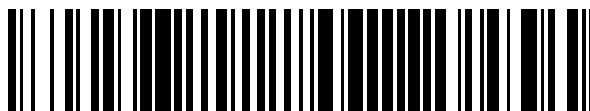


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 817**

51 Int. Cl.:

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2007 E 07854457 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2102251**

54 Título: **Procedimiento para fabricar mezclas poliméricas**

30 Prioridad:

22.12.2006 US 644140

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

12.04.2013

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 BAYWAY DRIVE
BAYTOWN, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

**JIANG, PEIJUN y
ELLUL, MARIA, D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 817 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

Procedimiento para fabricar mezclas poliméricas

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento de fabricación de mezclas poliméricas.

5 Antecedentes de la invención

Las mezclas poliméricas que comprenden un segundo polímero dispersado en una matriz de un primer polímero son muy útiles y, dependiendo de las propiedades y las cantidades relativas del primer y segundo polímero, se puede producir una amplia variedad de dichas mezclas poliméricas. Son de particular interés las mezclas poliméricas, también referidas como elastómeros termoplásticos (TPE, por sus siglas en inglés).

10 Un método de fabricación de las mezclas poliméricas mencionadas es por mezcla de masas fundidas de los dos diferentes polímeros después de que se hayan polimerizado para conseguir una serie de propiedades fijadas como objetivo. Ejemplos de dichos procedimientos empleando catalizadores de vanadio en la operación de reactores en serie para producir diferentes tipos de composiciones EPDM se desvelan en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.629.212; 4.016.342 y 4.306.041.

15 La Patente de EE.UU. N° 6.245.856 desvela una composición olefínica termoplástica que comprende polipropileno, un elastómero de etileno-alfa-olefina y un compatibilizador que comprende un copolímero de etileno-propileno con un contenido en propileno mayor que 80 por ciento en peso. En ausencia del compatibilizador, se dice que la fase elastomérica es desigual con partículas mayores que 5 micrómetros de tamaño, mientras que se dice que la adición del compatibilizador mejora la dispersión de manera que la fase elastomérica presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 1 micrómetro. La fase elastomérica de esta mezcla polimérica es no reticulada.

20 La Patente de EE.UU. N° 6.207.756 describe un procedimiento para producir una mezcla de una fase continua de un plástico semicristalino, tal como polipropileno, y una fase discontinua de un elastómero amorfo, tal como un terpolímero de etileno, una alfa-olefina C₃-C₂₀ y un dieno no conjugado. La Patente de EE.UU. N° 6.319.998 también desvela usar series de polimerizaciones en disolución para producir mezclas de copolímeros de etileno. La Patente de EE.UU. N° 6.770.714 desvela el uso de polimerizaciones paralelas para producir diferentes componentes poliméricos que se mezclan después por extrusión o usando otro equipo de mezcla convencional.

25 Un problema implicado en la producción de mezclas elastómeras termoplásticas por polimerización directa, en particular mezclas con un alto peso molecular y fase cristalina de alta temperatura de fusión y una fase elastomérica de alto peso molecular, son las diversas condiciones que favorecen la producción de los componentes de mezcla individuales. Así, por ejemplo, el polipropileno isotáctico se produce extensamente comercialmente por un procedimiento de polimerización en suspensión, mientras que el copolímero de etileno y propileno con las propiedades deseadas para aplicaciones TPE se produce comercialmente en un procedimiento en disolución. Sin embargo, el procedimiento en disolución no puede producir en la actualidad polipropileno con alto peso molecular y alto punto de fusión. Ha sido difícil producir elastómeros de copolímero de etileno y propileno usando sistemas de polimerización basada en suspensión puesto que, incluso a temperaturas del reactor bajas, éstos tienden a dar como resultado ensuciamiento del reactor y la formación de pequeños agregados de caucho que se unen al agitador del reactor, necesiéndose de ese modo la parada del reactor. Es difícil por lo tanto, si no imposible, producir material de TPE en reactor usando un procedimiento en suspensión (bueno para polipropileno) o un procedimiento en disolución (bueno para caucho).

30 Además del problema de las condiciones de reacción, la elección del catalizador de polimerización es otro factor que limita en la actualidad la mezcla en el interior del reactor de materiales de TPE. Hay una percepción general en la industria de que los catalizadores de Ziegler-Natta y los catalizadores de metalloceno son incompatibles y por lo tanto no hay en la actualidad un procedimiento en el interior del reactor para producir mezclas de polipropileno producido con Ziegler-Natta con elastómero producido con metalloceno.

35 Una forma útil en particular de elastómero termoplástico es un vulcanizado termoplástico ("TPV, por sus siglas en inglés"). Los TPV se producen normalmente mediante un procedimiento de "vulcanización dinámica". Se describen ejemplos de vulcanización dinámica en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.130.535 y 4.311.628.

40 Un procedimiento mejorado para producir los TPV se desvela en la Patente de EE.UU. N° 6.388.016 en que se produce una mezcla polimérica por polimerización en disolución en reactores en serie empleando catalizadores de metalloceno y se somete la mezcla resultante a vulcanización dinámica. Sin embargo, se verá que este procedimiento mejorado aún cuenta con la vulcanización dinámica para curar el componente elastomérico. Por otra parte, hay un límite para el peso molecular de los polímeros que se pueden producir, debido al aumento resultante en la viscosidad de la disolución, la separación de fases de polímero producido y el ensuciamiento del reactor a la temperatura de reacción baja inherente al uso de polimerización en disolución para producir el segundo polímero elastomérico.

Hay, por lo tanto, una necesidad de un procedimiento en el interior del reactor, mejorado, para producir mezclas poliméricas y, en particular, las mezclas poliméricas que comprenden una fase continua termoplástica y una fase elastomérica reticulada dispersada en la fase continua.

5 La Patente de EE.UU. N° 6.492.473 describe un sistema catalítico de polimerización de olefinas de metal de transición mixto adecuado para la polimerización de monómeros olefínicos que comprenden al menos un último sistema catalítico de metal de transición y al menos un sistema catalítico diferente seleccionado del grupo que consiste en últimos sistemas catalíticos de metal de transición, sistemas catalíticos de metaloceno de metal de transición o sistemas catalíticos de Ziegler-Natta. Realizaciones preferidas incluyen al menos un último sistema catalítico de metal de transición que comprende un complejo de metal del Grupo 9, 10 u 11 estabilizado por una estructura de ligando bidentado y al menos un sistema catalítico de metaloceno de metal de transición que comprende un complejo de metal del Grupo 4 estabilizado mediante al menos un ligando de ciclopentadienilo auxiliar. El procedimiento de polimerización para monómeros olefínicos comprende poner en contacto una o más olefinas con estos sistemas catalíticos en condiciones de polimerización.

Sumario de la invención

15 En un aspecto, la presente invención reside en un procedimiento para producir una mezcla polimérica que comprende un primer polímero termoplástico con una cristalinidad de al menos 30% y un segundo polímero con una cristalinidad menor que 20% y estando al menos parcialmente reticulada, comprendiendo el procedimiento:

(a) polimerizar al menos un primer monómero en una primera zona de reacción de fase de suspensión en presencia de un primer catalizador soportado en condiciones para producir dicho primer polímero termoplástico, comprendiendo dicho primer catalizador un catalizador de Ziegler-Natta y

(b) poner en contacto al menos parte de dicho primer polímero con al menos un segundo monómero diferente de dicho primer monómero y al menos un polieno en una segunda zona de reacción en fase de disolución en presencia de un segundo catalizador que comprende un catalizador de metaloceno en condiciones suficientes para polimerizar dicho segundo monómero para producir y reticular al menos parcialmente dicho segundo polímero de manera que dicho segundo polímero comprende al menos una fracción que es insoluble en xileno.

Descripción del dibujo

La Figura 1 es una micrografía de fuerza atómica (MFA) de la mezcla polimérica producida en el Ejemplo 1-1 (tamaño de la imagen = 20 × 20 μm).

Descripción detallada de las realizaciones

30 Como se usa en la presente memoria, el esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica es la nueva notación como se señala en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63 (5), 27 (1.985).

Para los fines de esta invención y las reivindicaciones para la misma cuando se hace referencia a un polímero u oligómero como que comprende una olefina, la olefina presente en el polímero u oligómero es la forma polimerizada u oligomerizada de la olefina, respectivamente. Asimismo, el uso de la terminología polímero significa incluir homopolímeros y copolímeros. Además la terminología copolímero incluye cualquier polímero que tiene 2 o más monómeros. Así, como se usa en la presente memoria, la terminología "polipropileno" significa un polímero fabricado de al menos 50% en peso de unidades de propileno, preferiblemente al menos 70% de unidades de propileno, más preferiblemente al menos 80% de unidades de propileno, incluso más preferiblemente al menos 90% de unidades de propileno, incluso más preferiblemente al menos 95% de unidades de propileno o 100% de unidades de propileno.

40 Como se usa en la presente memoria, la terminología "mezcla heterogénea" significa una composición con dos o más fases morfológicas en el mismo estado. Por ejemplo, se dice que una mezcla de dos polímeros en el caso de que un polímero forme paquetes discretos dispersados en una matriz de otro polímero, es heterogénea en el estado sólido. También se define una mezcla heterogénea para que incluya mezclas co-continuas en que los componentes de la mezcla son visibles por separado, pero no está claro qué es la fase continua y qué es la fase discontinua.

45 Dicha morfología se determina usando microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) o microscopía de fuerza atómica (MFA, por sus siglas en inglés). En el caso de que la SEM y la MFA proporcionen datos diferentes, entonces se usan los datos de la MFA. Por fase continua se quiere decir la fase de la matriz en una mezcla heterogénea. Por fase discontinua se quiere decir la fase dispersada en una mezcla heterogénea.

50 Por contraste, una "mezcla homogénea" es una composición que tiene sustancialmente una fase morfológica en el mismo estado. Por ejemplo, se dice que una mezcla de dos polímeros en el caso de que un polímero sea miscible con otro polímero es homogénea en el estado sólido. Dicha morfología se determina usando microscopía electrónica de barrido. Por miscible se quiere decir que la mezcla de dos o más polímeros presenta comportamiento de fase única para la temperatura de transición vítrea, por ej., la Tg existiría como una temperatura de transición brusca, única, en una traza del analizador térmico mecánico dinámico (DMTA, por sus siglas en inglés) de tan δ (es decir, la relación del módulo de pérdida al módulo de almacenamiento) frente a la temperatura. Por el contrario, se observarían dos temperaturas de transición separadas para una mezcla inmiscible, típicamente correspondiendo a

las temperaturas para cada uno de los componentes individuales de la mezcla. Así, una mezcla polimérica es miscible cuando hay una Tg indicada en la traza de DMTA. Una mezcla miscible es homogénea, mientras que una mezcla inmiscible es heterogénea. La mezcla producida en la presente memoria es, en general, una mezcla heterogénea.

5 Como se usa en la presente memoria la terminología "procedimiento de polimerización en suspensión" significa un procedimiento de polimerización en que se emplea un catalizador soportado y se polimerizan los monómeros sobre las partículas de catalizador soportado. Al menos el 95% en peso de los productos poliméricos procedentes del catalizador soportado está en forma granular como partículas sólidas (no disueltas en el diluyente). Se prefiere un procedimiento en suspensión para polímeros con alta cristalinidad. Un "procedimiento de polimerización en disolución" significa un procedimiento de polimerización en que se usa un catalizador homogéneo (no soportado) y al menos 95% en peso del producto procedente del catalizador homogéneo se disuelve en el disolvente o medio de reacción. El primer polímero termoplástico puede estar presente en la segunda zona de polimerización en el procedimiento de disolución en la forma de gránulos, como una suspensión aumentada o disuelta en el medio de reacción. El estado físico del primer polímero en la segunda zona de reacción depende del entorno de reacción como disolvente, temperatura y presión. Preferiblemente, se elige la condición de polimerización en la segunda zona de polimerización para permitir que el primer polímero se disuelva en el medio de reacción.

La presente invención proporciona un procedimiento para producir una mezcla polimérica, en particular una mezcla polimérica heterogénea que comprende una primera fase que comprende un primer polímero termoplástico, tal como polipropileno isotáctico y una segunda fase elastomérica que comprende un segundo polímero al menos parcialmente reticulado, tal como una mezcla de caucho de etileno, propileno y dieno, dispersada dentro de la fase continua. En el procedimiento al menos un primer monómero, típicamente propileno, se polimeriza en una primera zona de reacción de fase en suspensión en presencia de un catalizador Ziegler Natta soportado en condiciones para producir un primer polímero termoplástico con una cristalinidad de al menos 30%. Al menos parte del primer polímero se pone en contacto entonces con al menos un segundo monómero, típicamente etileno, y un dieno en una segunda zona de reacción de fases en disolución en presencia de un segundo catalizador, que comprende un catalizador de metaloceno, para producir un segundo polímero elastomérico con una cristalinidad menor que 20%.

El segundo polímero elastomérico, y normalmente la fase dispersada, de la mezcla polimérica resultante de la invención es "al menos parcialmente reticulada". La presencia y la cantidad de tal polímero parcialmente reticulado en la mezcla se pueden determinar por un procedimiento de extracción con disolvente multietapa. En este procedimiento el producto directo del procedimiento de polimerización, sin experimentar ninguna etapa de curado adicional, se pone primero en contacto con ciclohexano a 25°C durante 48 horas para disolver los componentes elastoméricos no curados y ligeramente ramificados de la mezcla y después los sólidos restantes se hacen hervir a reflujo a la temperatura de ebullición del xileno durante 24 horas con xileno para aislar el "polímero al menos parcialmente reticulado". El "polímero al menos parcialmente reticulado" también se refiere en la presente memoria como "insolubles de xileno". Se proporcionan detalles del procedimiento de extracción con disolvente en los Ejemplos.

Así el presente procedimiento permite el medio de polimerización óptimo para producir polipropileno, es decir, un medio de polimerización en suspensión, que se tiene que combinar con el medio de polimerización óptimo para producir un caucho de etileno, propileno y dieno, es decir, un medio de polimerización en disolución. Por otra parte, la etapa de polimerización en suspensión emplea un catalizador de Ziegler-Natta para producir el polipropileno, maximizando de ese modo la temperatura de fusión y la distribución de peso molecular del polipropileno. Además, se emplea un catalizador de metaloceno para producir el caucho de etileno, propileno y dieno, mejorando de ese modo las propiedades físicas del producto debido a mejor homogeneidad e incorporación de comonómero aleatoria. El catalizador de metaloceno también puede incorporar comonómero fácilmente sin pérdida significativa de actividad catalítica o peso molecular. Si se usan composiciones catalíticas a base de Ziegler-Natta o vanadio convencionales en la etapa de polimerización en disolución tiende a conducir a producto que es menos homogéneo y aleatorio en cuanto a incorporación de comonómero.

El producto resultante es, en general, una mezcla polimérica heterogénea, en que el primer polímero termoplástico normalmente constituye la fase continua y el segundo polímero está en forma de partículas finas dispersadas en la fase continua. Alternativamente, el segundo polímero está en una fase continua mientras que el primer polímero termoplástico aparece en la fase dispersada en imágenes de MFA.

Debido al hecho de que el segundo polímero de la mezcla polimérica producida por el presente procedimiento está formado como partículas al menos parcialmente reticuladas dispersadas en la primera fase polimérica en el reactor de polimerización, se evita la necesidad de una etapa de vulcanización dinámica posterior. Sin embargo, se tiene que apreciar que en algunos casos la mezcla polimérica puede estar sometida a curado y/o vulcanización post-polimerización para producir reticulación adicional del segundo polímero.

Después de las dos etapas de polimerización, la composición de producto, directa del reactor de polimerización, puede experimentar una operación de acabado polimérico típica, donde se incorporan aditivos adecuados y se homogeneiza fundido el polímero. El producto acabado indica fácil procesabilidad, alta recuperación elástica, alta resistencia a la tracción y elongación. Hasta este momento, dichas propiedades sólo eran posibles por

vulcanización dinámica.

El primer polímero

5 El primer polímero de la presente mezcla polimérica puede ser cualquier polímero termoplástico cristalino o semicristalino o una mezcla de los mismos. Los polímeros termoplásticos útiles presentan una cristalinidad de al menos 30%, más preferiblemente al menos 40% cuando se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). El primer polímero proporciona la composición con la resistencia a la tracción y resistencia con la temperatura requeridas. De acuerdo con esto, los polímeros semicristalinos con una temperatura de fusión, cuando se mide por DSC, se desean por encima de 100°C, tal como por encima de 120°C, por ejemplo por encima de 140°C, típicamente por encima de 150°C, incluso por encima de 160°C. Típicamente, el primer polímero presenta 10 una temperatura de cristalización (T_c) entre 20 y 120°C, tal como entre 70 y 110°C. Los polímeros con una alta temperatura de transición vítrea para proporcionar la elevada resistencia con la temperatura también son aceptables como la matriz termoplástica.

15 Los polímeros termoplásticos ejemplares son poliolefinas cristalinas que se forman por polimerización de olefinas C₂ a C₂₀ tales como, pero no limitadas a, etileno, propileno y α-olefinas C₄ a C₁₂ y mezclas de los mismos. También se pueden usar copolímeros de etileno y propileno o etileno o propileno con otra α-olefina.

20 En una realización, el polímero termoplástico comprende un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno, o una mezcla de homopolímeros y copolímeros de propileno. Típicamente, el polímero de propileno es predominantemente cristalino, es decir, presenta un punto de fusión generalmente mayor que 110°C, alternativamente mayor que 115°C y preferiblemente mayor que 130°C, más preferiblemente mayor que 150°C, incluso más preferiblemente mayor que 160°C. La terminología "cristalino," como se usa en la presente memoria, caracteriza los polímeros que poseen altos grados de orden inter- e intra-molecular en el estado sólido. Se prefiere calor de fusión, una medida de la cristalinidad, mayor que 60 J/g, alternativamente al menos 70 J/g, alternativamente al menos 80 J/g, cuando se determina por análisis DSC. El calor de fusión depende de la composición del polipropileno. Un homopolímero de propileno presentará un calor de fusión mayor que un copolímero o mezcla de un 25 homopolímero y copolímero.

30 En el caso de que el primer polímero termoplástico sea polipropileno, el polímero puede variar ampliamente en composición. Por ejemplo, se puede usar homopolímero de polipropileno sustancialmente isotáctico o copolímero de propileno con 10 por ciento en peso o menos de un comonómero (es decir, al menos 90% en peso de propileno). Además, los segmentos de polipropileno pueden ser parte de copolímeros de injerto o de bloque con un punto de fusión brusco por encima de 110°C y alternativamente por encima de 115°C y alternativamente por encima de 130°C, característico de las secuencias de propileno estereoregulares. Cuando el primer polímero es un copolímero de propileno, el porcentaje de la alfa-olefina copolimerizada en el copolímero es, en general, hasta 9% en peso, alternativamente 0,5% a 8% en peso, alternativamente 2% a 6% en peso. Las alfa-olefinas preferidas contienen 2 o de 4 a 12 átomos de carbono. Se puede copolimerizar una, dos o más alfa-olefinas con el propileno.

35 El segundo polímero

40 El segundo polímero de la mezcla polimérica es, en general, un copolímero elastomérico y se polimeriza y también se reticula en presencia del primer polímero. El segundo polímero es, en general, un polímero de cristalinidad amorfa o baja (con una cristalinidad menor que 20%) y en particular puede incluir cualquier elastómero o mezcla del mismo que puede formar un sistema reticulado durante la polimerización. Algunos ejemplos no limitantes de elastómeros adecuados incluyen copolímeros olefínicos, caucho de butilo, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de butadieno, caucho halogenado tal como caucho de copolímero de isobutileno-isopreno bromado y clorado, caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina, caucho de uretano, caucho de poliisopreno, caucho de terpolímero de epiclohidrina y policloropreno. El segundo polímero también puede comprender polímeros atácticos, tales como polipropileno atáctico. Los segundos polímeros preferidos son copolímeros olefínicos 45 elastoméricos.

50 Los copolímeros elastoméricos adecuados para uso en la presente mezcla son copolímeros de caucho producidos por copolimerización de dos o más alfa-olefinas con al menos un polieno, normalmente un dieno. Más típicamente, el componente elastomérico es un copolímero de etileno con al menos un monómero de alfa-olefina y al menos un monómero de dieno. Las alfa-olefinas pueden incluir, pero no se limitan a, alfa-olefinas C₃ a C₂₀, tales como propileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil-1-penteno, octeno-1, deceno-1 o combinaciones de los mismos. Las alfa-olefinas preferidas son: propileno, hexeno-1, octeno-1 o combinaciones de los mismos. Así, por ejemplo, el segundo polímero puede ser un caucho de etileno-propileno-dieno (denominado comúnmente "EPDM") que comprende de 8% en peso a 70% en peso de etileno y al menos 0,0001% en peso del dieno.

55 En una realización, el polieno presenta al menos dos enlaces insaturados que se pueden incorporar fácilmente en los polímeros para formar polímeros reticulados. Ejemplos de dichos polienos incluyen α,ω-dienos (tales como butadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno y 1,13-tetradecadieno) y algunos dienos de anillo condensados y de puente alicíclicos multi-anillo (tales como tetrahidroindeno; norborndieno; metil-tetrahidroindeno;

diciclopentadieno; biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno y alquenil-, alquilideno-, cicloalquenil- y cilcoalquilien-norbornenos [incluyendo, por ej., 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno]).

5 En una realización más, el polieno presenta al menos dos enlaces insaturados en el que uno de los enlaces insaturados se incorpora fácilmente en un polímero. El segundo enlace puede formar parte parcialmente en la polimerización para formar polímeros reticulados pero normalmente proporciona al menos algunos enlaces insaturados en el producto polimérico adecuados para funcionalización posterior (tal como con ácido maleico o anhídrido maleico), curado o vulcanización en procedimientos post-polimerización. Ejemplos de polienos según dicha realización adicional incluyen, pero no se limitan a, butadieno, pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno y polibutadienos con un peso molecular (M_p) menor que 1.000 g/mol. Ejemplos de dienos acíclicos de cadena lineal incluyen, pero no se limitan a, 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno. Ejemplos de dienos acíclicos de cadena ramificada incluyen, pero no se limitan a, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno y 3,7-dimetil-1,7-octadieno. Ejemplos de dienos alicíclicos de un solo anillo incluyen, pero no se limitan a, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,7-ciclododecadieno. Ejemplos de dienos de anillos condensados y de puente alicíclicos multi-anillo incluyen, pero no se limitan a, tetrahidroindeno; norbomadieno; metil-tetrahidroindeno; diciclopentadieno; biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno y alquenil-, alquilideno-, cicloalquenil- y cilcoalquilien-norbornenos [incluyendo, por ej., 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno]. Ejemplos de alquenos cicloalquenil-sustituídos incluyen, pero no se limitan a, vinilciclohexeno, alilciclohexeno, vinilcicloocteno, 4-vinilciclohexeno, alilciclododeceno, vinilciclododeceno y tetraciclo (A-11,12)-5,8-dodeceno.

25 En una realización, el catalizador empleado en la primera fase de polimerización para producción del polímero cristalino también puede producir el segundo copolímero elastomérico en la segunda zona de reacción. El copolímero elastomérico procedente del primer catalizador soportado en la segunda zona de reacción podía presentar diferente peso molecular y composición química del producto procedente del segundo catalizador. Después se podía formar un copolímero elastomérico con distribuciones bimodales en peso molecular y composición. La naturaleza de la distribución modal dependería del catalizador y del entorno de reacción en la segunda zona de disolución. La utilización de una composición catalítica basada en Ziegler-Natta o vanadio convencional en tales polimerizaciones también conduce a producto que está en un bloque (que carece de un nivel deseado de homogeneidad y aleatoriedad) en cuanto a incorporación de comonomero, mientras que una incorporación de comonomero más homogéneo o más aleatorio se produce en general cuando se usa un catalizador de metaloceno según la invención.

35 La cantidad de segundo polímero respecto al primer polímero puede variar ampliamente dependiendo de la naturaleza de los polímeros y el uso deseado de la mezcla polimérica final. En particular, sin embargo, una ventaja del procedimiento de la invención es la capacidad para producir una mezcla polimérica heterogénea en que el segundo polímero comprende más del 50% en peso, tal como más del 60% en peso, por ejemplo más del 70% en peso de la mezcla polimérica heterogénea total. Para aplicaciones de TPV, la relación en peso del segundo polímero al primer polímero es en general de 90:10 a 50:50, más preferiblemente de 80:20 a 60:40 y lo más preferiblemente de 75:25 a 65:35. Para aplicaciones de TPV o de copolímeros de impacto, la relación en peso del segundo polímero al primer polímero es en general de 49:51 a 10:90, más preferiblemente de 35:65 a 15:85.

45 En una realización preferida, el primer polímero termoplástico normalmente constituye la fase continua de la mezcla polimérica heterogénea y el segundo polímero está en la forma de partículas finas dispersadas en la fase continua. Típicamente, las partículas del segundo polímero tienen un tamaño medio menor que 20 micrómetros, normalmente menor que 10 micrómetros, preferiblemente menor que 5 micrómetros, más preferiblemente menor que 3 micrómetros, por ejemplo de 50 nanómetros y 3 micrómetros.

Producción de la mezcla polimérica

50 La presente mezcla polimérica es producida por un nuevo procedimiento en dos etapas. En la primera etapa, se produce un polímero termoplástico cristalino, que contiene típicamente unidades procedentes de propileno, por polimerización de al menos un primer monómero en una o más zonas de polimerización en presencia de un primer catalizador soportado en un procedimiento de suspensión, en el que el primer catalizador comprende un componente de catalizador de Ziegler Natta. El efluente de la primera etapa se alimenta después a una segunda etapa de polimerización donde al menos un segundo monómero diferente del primer monómero y típicamente etileno y al menos un polieno se polimeriza en un procedimiento en disolución en presencia del polímero producido en la primera etapa para producir un componente elastomérico reticulado típicamente en la forma de partículas finamente dispersadas embebidas dentro de la matriz termoplástica cristalina. La segunda etapa de polimerización se efectúa en presencia de un catalizador de metaloceno.

60 Convenientemente, la primera etapa de polimerización en suspensión se realiza en un tanque agitado, continuo o un reactor de tipo bucle. También se pueden usar reactores tubulares provistos del soporte físico para introducir

alimentaciones, catalizadores y agentes de reticulación de manera escalonada. Generalmente, los reactores de polimerización se agitan (remueven) para reducir o evitar los gradientes de concentración. Los entornos de reacción incluyen el caso en que el monómero o los monómeros actúan como un diluyente así como el caso en que se usa un hidrocarburo líquido como diluyente. Los líquidos hidrocarbonados preferidos incluyen fluidos tanto alifáticos como aromáticos tales como nafta virgen y alcanos ligeros desulfurados, tales como propano, isobutano, butanos mixtos, hexano, pentano, isopentano, ciclohexano, isoocetano y octano. En una realización alterna se usa un perfluorocarbono o hidrofluorocarbono como diluyente.

Las condiciones adecuadas para la primera etapa de polimerización incluyen una temperatura de 50 a 250°C, preferiblemente de 50 a 150°C, más preferiblemente de 70 a 150°C y una presión de 0,1 MPa o más, preferiblemente 2 MPa o más. El límite de presión superior no está restringido de manera crítica pero es típicamente 200 MPa o menos, preferiblemente, 120 MPa o menos, excepto cuando se opera en fase supercrítica entonces la presión y la temperatura están por encima del punto crítico del medio de reacción en cuestión (típicamente por encima de 95°C y 4,6 MPa para polimerizaciones de propileno). Para más información sobre la marcha de polimerizaciones supercríticas, véase la Publicación de Patente Internacional N° WO 2004/026921. El control de la temperatura en el reactor se obtiene en general por equilibrio del calor de polimerización con enfriamiento del reactor mediante camisas del reactor o serpentines de enfriamiento, autorefrigeración, alimentaciones preenfriadas, vaporización de medio líquido (diluyente, monómeros o disolvente) o combinaciones de los tres. También se pueden usar reactores adiabáticos con alimentaciones pre-enfriadas.

En la segunda etapa de polimerización, se disuelve algo o todo del primer polímero formado en la primera etapa de polimerización, al menos un segundo monómero, típicamente etileno y al menos un agente de reticulación, típicamente un dieno, en un disolvente y se ponen en contacto en disolución con un catalizador adecuado en condiciones suficientes para polimerizar el segundo monómero o los segundos monómeros para producir y también reticular dicho segundo polímero. Como resultado de la reticulación que tiene lugar con la segunda etapa de polimerización, el producto de la segunda etapa de polimerización contiene al menos una fracción que es insoluble en xileno. Preferiblemente, la cantidad de dicha fracción insoluble de xileno en peso del segundo polímero, también referido en la presente memoria como el grado de reticulación del segundo polímero, es al menos 4%, tal como al menos 10%, tal como al menos 20%, tal como al menos 40%, tal como al menos 50%.

Los disolventes adecuados para uso en la segunda etapa de polimerización incluyen fluidos hidrocarbonados tanto alifáticos como aromáticos. Ejemplos de fluidos hidrocarbonados, preferiblemente inertes, adecuados, son hidrocarburos líquidos fácilmente volátiles, que incluyen, por ejemplo, hidrocarburos saturados que contienen de 1 a 50, preferiblemente 3 a 20, átomos de carbono. Los ejemplos preferidos incluyen: propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, ciclohexano, isohexano, octano y otros hidrocarburos C₆ a C₈ saturados. Los fluidos de hidrocarburos preferidos también incluyen alcanos (preferiblemente alcanos C₁ a C₈), tales como: propano, isobutano, butanos mixtos, hexano, pentano, isopentano, nafta virgen ligera desulfurada, ciclohexano y octano, son preferidos. En una realización, el diluyente comprende además al menos un alcano C₁ a C₄₀, alternativamente alcano C₂ a C₈. Las condiciones típicas en la segunda zona de polimerización incluyen una temperatura de 10°C a 250°C y una presión de 0,1 MPa a 200 MPa.

También se puede llevar a cabo el procedimiento actual en un reactor de múltiples zonas o reactores conectados en serie, separados, con el efluente entero de la primera zona de polimerización, incluyendo cualquier catalizador activo, transfiriéndose a la segunda zona de polimerización. Después se puede añadir un catalizador adicional, como sea necesario a la segunda zona de polimerización. Típicamente, el procedimiento se realiza en dos o más reactores tanque removidos, de flujo continuo, conectados en serie, usando un catalizador de Ziegler-Natta soportado en la primera zona de polimerización y un catalizador de metaloceno homogéneo en la segunda zona de polimerización.

En una realización, se aplica enfriamiento rápido del catalizador entre las dos zonas de polimerización y se introduce un catalizador separado en la segunda zona de reacción para producir el componente elastomérico. Se pueden introducir agentes de enfriamiento rápido del catalizador (tales como aire o un alcohol) en el efluente desde la primera zona de polimerización justo después de la salida del reactor para desactivar el catalizador usado para la primera polimerización. Pueden ser útiles eliminadores y se pueden alimentar al efluente aguas abajo del punto de inyección del agente de enfriamiento rápido del catalizador o la segunda zona de polimerización.

Se puede recuperar un polímero del efluente de la primera etapa de polimerización o de la segunda etapa de polimerización por separación del polímero de otros constituyentes del efluente usando medios de separación convencionales. Por ejemplo, se puede recuperar polímero de cualquier efluente por coagulación con un no disolvente tal como alcohol isopropílico, acetona o alcohol n-butílico o se puede recuperar el polímero por arrastre de disolvente u otro medio con calor o vapor. Se puede incorporar uno o más aditivos convencionales tales como antioxidantes en el polímero durante el procedimiento de recuperación. Posibles antioxidantes incluyen fenil-beta-naftilamina; di-terc-butilhidroquinona, trifenilfosfato, difenilamina heptilada, 2,2'-metileno -bis (4-metil-6-terc-butil)fenol y 2,2,4-trimetil-6-fenil-1,2-dihidroquinolina. También se pueden imaginar otros métodos de recuperación tal como por el uso de temperatura de disolución crítica inferior (LCST, por sus siglas en inglés) seguido por desvolatilización. El catalizador se puede desactivar como parte del procedimiento de separación para reducir o eliminar polimerización no controlada adicional aguas abajo de los procedimientos de recuperación de polímeros. Se puede efectuar

desactivación por la mezcla con sustancias polares adecuadas tales como agua, cuyo efecto residual después de reciclado se puede contrarrestar mediante tamices adecuados o sistemas eliminadores.

5 El catalizador empleado en la primera etapa de polimerización en suspensión es un catalizador de Ziegler-Natta y el catalizador empleado en la segunda etapa de polimerización en suspensión es preferiblemente un catalizador de metalloceno, de un solo sitio. Los catalizadores de Ziegler-Natta preferidos son aquéllos capaces de polimerizar una olefina C₂ a C₂₀ para producir un primer polímero con al menos 30% de cristalinidad y una temperatura máxima de fusión de 160°C o mayor.

Catalizadores de Ziegler-Natta

10 Los catalizadores de tipo Ziegler-Natta son composiciones catalíticas que incorporan componentes de metales de transición de Ziegler-Natta. Típicamente, el componente de metal de transición es un compuesto de un metal del Grupo 4, 5 ó 6. El componente de metal de transición está representado en general por una cualquiera de las fórmulas: TrX_{4-q}(OR¹)_q, TrX_{4-q}R_q², VOX₃ y VO(OR¹)₃, en las que Tr es un metal del Grupo 4, 5 ó 6, preferiblemente un metal del Grupo 4 ó 5 y más preferiblemente titanio, vanadio o circonio, q es 0 o un número igual a o menor que 4, X es un halógeno y R¹ es un grupo alquilo, grupo arilo o grupo cicloalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y R² es un grupo alquilo, grupo arilo, grupo aralquilo o grupo aralquilo sustituido. El arilo, aralquilo y aralquilo sustituidos contienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono. En una realización preferida de la fórmula TrX_{4-q}R_q², el grupo hidrocarbilo, R², no contiene un átomo de H en la posición beta. Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de grupos alquilo son metilo, neo-pentilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilhexilo; grupos arilo tales como fenilo, naftilo; grupos aralquilo tales como bencilo; grupos cicloalquilo tales como 1-norbornilo. Se pueden emplear mezclas de estos compuestos de metales de transición si se desea.

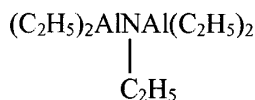
15 Ejemplos ilustrativos de compuestos de titanio incluyen: TiCl₄, TiBr₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₆H₁₃)₂Cl₂, Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃, Ti(OC₂H₅)₂Br₂, Ti(OC₈H₁₇)₂Br₂ y TiCl₃•1/3AlCl₃. Ejemplos ilustrativos de compuestos de vanadio incluyen: VCl₄, VOCl₃, VO(OC₂H₅)₃ y VO(OC₄H₉)₃. Ejemplos ilustrativos de compuestos de circonio incluyen: ZrCl₄, ZrCl₃(OC₂H₅), ZrCl₂(OC₂H₅)₂, ZrCl(OC₂H₅)₃, Zr(OC₂H₅)₄, ZrCl₃(OC₄H₉), ZrCl₂(OC₄H₉)₂ y ZrCl(OC₄H₉)₃.

20 Se pueden emplear útilmente mezclas de los compuestos de metales de transición, no imponiéndose restricción en el número de compuestos de metales de transición que se pueden incorporar. Se puede emplear útilmente cualquier compuesto de metal de transición halogenuro y alcóxido o mezclas de los mismos.

30 Típicamente el sistema de catalizador de Ziegler-Natta incluye una composición de co-catalizador, que comprende en general un compuesto orgánico de un metal del Grupo 1, 2, 12 ó 13 de la Tabla Periódica. Ejemplos de compuestos de metales orgánicos empleados como cocatalizadores incluyen compuestos orgánicos de litio, magnesio, calcio, cinc y aluminio. Se prefieren compuestos orgánicos de aluminio. Los compuestos orgánicos de aluminio preferidos en particular son los representados por la fórmula general R_nAlX_{3-n} (en la que R indica un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1-18 átomos de carbono, X indica un átomo de halógeno, un grupo alcoxi o un átomo de hidrógeno y n indica un número deseado en el intervalo de 1 a 3). Ejemplos de compuestos orgánicos de aluminio incluyen compuestos de alquilaluminio tales como trialquilaluminio, monoaluro de dialquilaluminio, dihaluro de monoalquilaluminio, sesquihaluro de alquilaluminio, monoalcóxido de dialquilaluminio y monohidruro de dialquilaluminio, respectivamente con 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono y mezclas y compuestos complejos de los mismos.

40 En una realización, se prefieren compuestos de trialquilaluminio, específicamente trimetilaluminio, trietilaluminio y triisobutilaluminio. En otra realización, se usan compuestos de trialquilaluminio junto con otros compuestos orgánicos de aluminio tales como cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquióxido de etilaluminio, etóxido de dietilaluminio o hidruro de dietilaluminio. Los compuestos orgánicos de aluminio se pueden usar en la forma de una mezcla o compuesto complejo.

45 En otra realización, el cocatalizador es un compuesto orgánico de aluminio que tiene dos o más átomos de aluminio unidos por un átomo de oxígeno o átomo de nitrógeno. Ejemplos de dichos compuestos orgánicos de aluminio incluyen: (C₂H₅)₂AlOAl(C₂H₅)₂, (C₄H₉)₂AlOAl(C₄H₉)₂ y



50 Ejemplos de compuestos orgánicos de metales distintos de aluminio son dietilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, dietilcinc y compuestos tales como LiAl(C₂H₅)₄ y LiAl(C₇H₁₅)₄. La relación de compuesto organometálico a componente de metal de transición estará en general en el intervalo de 1 a 100 moles de aluminio por mol de metal de componente de metal de transición sobre el soporte.

En otra realización, la composición catalítica incluye uno o más compuestos de haluro de metal alcalino-térreo o alcalino. Preferiblemente, la composición catalítica incluye un metal de transición de titanio y uno o más compuestos

de haluro de metal alcalino-térreo o alcalino. Dichas composiciones catalíticas incluyen al menos un compuesto de haluro de metal alcalino-térreo o alcalino en una cantidad para diluir centros de titanio (y por lo tanto aumentan los centros activos), estabilizan los centros de titanio activos del procedimiento de desactivación y/o mejoran el procedimiento de transferencia de cadena durante la polimerización. El haluro de magnesio es un haluro alcalino-térreo preferido. Ejemplos de compuestos de haluro de magnesio incluyen $MgCl_2$ y $MgBr_2$. Se prefiere $MgCl_2$, en particular $MgCl_2$ anhidro. En una realización, se usan de 1 a 10 moles de cloruro de magnesio por mol del compuesto de titanio. Otros compuestos de alcalino-térreos adecuados incluyen los representados por la fórmula $Mg(OR)_2$, en la que R es un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_8 , así como el compuesto $Mg(OH)Cl$.

El sistema de catalizador de Ziegler-Natta también puede contener al menos un donador de electrones de metal no de transición. Ejemplos ilustrativos pero no limitantes de compuestos donadores de electrones, conocidos como "Bases de Lewis," incluyen ésteres alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y cetonas alifáticas. Ejemplos de compuestos preferidos incluyen tetrahidrofurano, dioxano, acetona, formiato de metilo y dietil éter. Un compuesto donador de electrones preferido en particular es tetrahidrofurano. La relación molar del compuesto donador de electrones a compuesto de metal de transición, en particular compuesto que contiene titanio, oscila de 2 a 30 moles y más preferiblemente de 5 a 15 moles de compuesto donador de electrones por mol del compuesto de metal de transición.

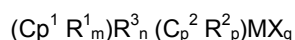
Catalizadores de metaloceno

En el caso de que se emplee un sistema de catalizador de metaloceno en la primera etapa de polimerización en suspensión, el componente de metaloceno del sistema es convenientemente un bis(ciclopentadienil)metaloceno sustituido, de puente, específicamente un bis(indenil)metaloceno sustituido, de puente, conocido para producir polímeros de propileno altamente isotáctico, de alta fusión, de alto peso molecular. Catalizadores adecuados en particular son catalizadores de bis-indenilmetaloceno de puente que tienen un sustituyente en una o las dos posiciones 2 y 4 en cada anillo de indenilo o los que tienen un sustituyente en las posiciones 2, 4 y 7 en cada anillo de indenilo. En términos generales, los de la clase genérica desvelada en la Patente de EE.UU. N° 5.770.753 deberían ser adecuados, sin embargo, se ha encontrado que el polímero exacto obtenido depende del patrón de sustitución específico del metaloceno, entre otras cosas. Una lista específica de compuestos catalíticos útiles se encuentra en la Publicación de Patente Internacional N° WO 2004/026921 en la página 29 párrafo [00100] a la página 66, línea 4. En otra realización, también se pueden usar los compuestos catalíticos descritos en la Publicación de Patente Internacional N° WO 2004/026921 en la página 66, párrafo [00103] a la página 70, línea 3 en la práctica de esta invención.

Son preferidos en particular los metalocenos racémicos, tales como dicloruro de rac-dimetilsiladiil(2-isopropil,4-fenilindenil)₂ circonio; dicloruro de rac-dimetilsiladiil(2-isopropil,4-[1-naftil]indenil)₂ circonio; dicloruro de rac-dimetilsiladiil(2-isopropil,4-[3,5-dimetilfenil]indenil)₂ circonio; dicloruro de rac-dimetilsiladiil(2-isopropil,4-[ortometilfenil]indenil)₂ circonio; dicloruro de rac-dimetilsililbis-(2-metil, 4-fenilindenil)circonio, dicloruro de rac dimetilsiladililbis-(2-metil, 4-naftilindenil)circonio, dicloruro de rac-dimetil-siladiil(2-isopropil, 4-[3,5 di-t-butil-fenil]indenil)₂ circonio; dicloruro de rac-dimetil-siladiil(2-isopropil, 4-[ortofenil-fenil]indenil)₂ circonio, dicloruro de rac-difenilsiladiil(2-metil-4-[1-naftil]indenil)₂ circonio y dicloruro de rac-bifenilsiladiil(2-isopropil, 4-[3,5 di-t-butil-fenil]indenil)₂ circonio. También son útiles variantes alquiladas de estos metalocenos (por ej., di-metilo en lugar de dicloruro), en particular cuando se combinan con un activador de tipo anión de no coordinación. Estas y otras composiciones de metaloceno se describen con detalle en las Patentes de EE.UU. Nos. 6.376.407, 6.376.408, 6.376.409, 6.376.410, 6.376.411, 6.376.412, 6.376.413, 6.376.627, 6.380.120, 6.380.121, 6.380.122, 6.380.123, 6.380.124, 6.380.330, 6.380.331, 6.380.334, 6.399.723 y 6.825.372.

Se usa un sistema catalítico de metaloceno para producir el segundo polímero elastomérico. Este es convenientemente uno de, o una mezcla de, compuestos de metaloceno de cualquiera o de ambos de los tipos siguientes:

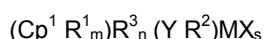
1) Complejos de ciclopentadienilo (Cp) con sistemas de dos anillos Cp por ligandos. Los ligandos Cp forman un complejo sándwich con el metal y pueden estar libres para rotar (no formando puente) o estar bloqueados en una configuración rígida a través de un grupo puente. Los ligandos de anillos Cp pueden ser similares o diferentes, no sustituidos, sustituidos o un derivado de los mismos tales como un sistema de anillos heterocíclico que puede estar sustituido y las sustituciones pueden estar condensadas para formar otros sistemas de anillos saturados o insaturados tales como sistemas de anillos de tetrahidroindenilo, indenilo o fluorenilo. Estos complejos de ciclopentadienilo se representan por la fórmula:



en la que Cp^1 del ligando ($Cp^1 R^1_m$) y C_p^2 del ligando ($C_p^2 R^2_p$) son los mismos anillos de ciclopentadienilo o diferentes, cada R^1 y R^2 es, independientemente, un halógeno o un hidrocarbilo, halocarbilo, grupo organometaloide sustituido con hidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo conteniendo hasta 20 átomos de carbono, m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, p es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5 y dos sustituyentes R^1 y/o R^2 sobre átomos de carbono adyacentes del anillo de ciclopentadienilo asociados allí que pueden estar unidos juntos para formar un anillo que contenga de 4 a 20 átomos de carbono, R^3 es un grupo puente, n es el número de átomos en la cadena directa entre los dos ligandos y

es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, preferiblemente 0, 1, 2 ó 3, M es un metal de transición con una valencia de 3, 4, 5 ó 6, preferiblemente del Grupo 4, 5 ó 6 de la Tabla Periódica de los Elementos y está preferiblemente en su estado de oxidación más alto, cada X es un ligando no de ciclopentadienilo y es, independientemente, un halógeno o un hidrocarbilo, oxihidrocarbilo, halocarbilo, grupo organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con oxihidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo conteniendo hasta 20 átomos de carbono, q es igual a la valencia de M menos 2.

2) Complejos de monociclopentadienilo que tienen sólo un sistema de anillo Cp como ligando. El ligando Cp forma un complejo medio sándwich con el metal y puede estar libre para rotar (no puente) o puede estar bloqueado en una configuración rígida a través de un grupo puente a un ligando que contiene heteroátomo. El ligando de anillo Cp puede estar no sustituido, sustituido o un derivado de los mismos tal como un sistema de anillo heterocíclico que puede estar sustituido y las sustituciones se pueden condensar para formar otros sistemas de anillo saturado o insaturado tales como sistemas de anillo de tetrahidroindenilo, indenilo o fluorenilo. El ligando que contiene heteroátomo está ligado a tanto el metal como opcionalmente al ligando Cp a través del grupo puente. El propio heteroátomo es un átomo con un índice de coordinación de tres del Grupo 15 ó 16 de la tabla periódica de los elementos. Estos complejos de monociclopentadienilo se representan por la fórmula:



en la que R¹ es, cada uno independientemente, un halógeno o un grupo hidrocarbilo, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo conteniendo hasta 20 átomos de carbono, m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5 y dos sustituyentes R¹ sobre átomos de carbono adyacentes del anillo de ciclopentadienilo asociados con los mismos se pueden unir juntos para formar un anillo que contenga de 4 a 20 átomos de carbono, R³ es un grupo puente, n es 0 ó 1, M es un metal de transición con una valencia de desde 3, 4, 5 ó 6, preferiblemente del Grupo 4, 5 ó 6 de la Tabla Periódica de los Elementos y está preferiblemente en su estado de oxidación más alto, Y es un grupo que contiene heteroátomo en que el heteroátomo es un elemento con un índice de coordinación de tres del Grupo 15 o un índice de coordinación de dos del Grupo 16 preferiblemente nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, R² es un radical seleccionado independientemente de un grupo que consiste en radicales hidrocarbonados C₁ a C₂₀, radicales hidrocarbonados C₁ a C₂₀ sustituidos, en los que uno o más átomos de hidrógenos se reemplazan con un átomo de halógeno y cuando Y está coordinado con tres y no forma puente puede haber dos grupos R₂ en cada Y independientemente un radical seleccionado de un grupo que consiste en radicales hidrocarbonados C₁ a C₂₀, radicales hidrocarbonados C₁ a C₂₀ sustituidos, en los que uno o más átomos de hidrógeno se reemplazan con un átomo de halógeno y cada X es un ligando no de ciclopentadienilo y es, independientemente, un halógeno o un grupo hidrocarbilo, oxihidrocarbilo, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con oxihidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo conteniendo hasta 20 átomos de carbono, s es igual a la valencia de M menos 2; Cp¹ es un anillo Cp.

Ejemplos de bisciclopentadienilmetalocenos adecuados del tipo descrito en el Grupo 1 anterior para la invención se desvelan en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.324.800; 5.198.401; 5.278.119; 5.387.568; 5.120.867; 5.017.714; 4.871.705; 4.542.199; 4.752.597; 5.132.262; 5.391.629; 5.243.001; 5.278.264; 5.296.434 y 5.304.614.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de bisciclopentadienilmetalocenos preferidos del tipo descrito en el Grupo 1 anterior para la invención son los isómeros racémicos de: $\mu\text{-(CH}_3)_2 \text{Si(indenilo)}_2$, $\text{M(Cl)}_2\mu\text{-(CH}_3)_2 \text{Si(indenilo)}_2$, $\text{M(CH}_3)_2$, $\mu\text{-(CH}_3)_2 \text{Si(tetrahidroindenilo)}_2$, $\text{M(Cl)}_2\mu\text{-(CH}_3)_2 \text{Si(tetrahidroindenilo)}_2$, $\text{M(CH}_3)_2$, $\mu\text{-(CH}_3)_2 \text{Si(indenilo)}_2$, $\text{M(CH}_2\text{CH}_3)_2$, $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2 \text{C(indenilo)}_2$, $\text{M(CH}_3)_2$

en los que M se elige de un grupo que consiste en Zr y Hf.

Ejemplos de ciclopentadienilmetalocenos no simétricos, adecuados, del tipo descrito en el Grupo 1 anterior para la invención se desvelan en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.892.851; 5.334.677; 5.416.228 y 5.449.651 y se describen en la publicación J Am. Chem. Soc. 1.988, 110, 6.255.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de ciclopentadienilmetalocenos no simétricos, preferidos del tipo descrito en el Grupo 1 anterior para la invención son:



μ -(CH₃)₂ C(ciclopentadienil)(2,7-dimetilindenil)M(R)₂

en los que M se elige del grupo que consiste en Zr y Hf y R se elige del Grupo que consiste en Cl y CH₃.

Ejemplos de monociclopentadienilmetalocenos adecuados del tipo descrito en el grupo 2 anterior para la invención se desvelan en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.026.798; 5.057.475; 5.350.723; 5.264.405; 5.055.438 y se describen en la publicación de patente internacional WO 96/002244.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de monociclopentadienilmetalocenos preferidos, del tipo descrito en el grupo 2 anterior para la invención son:

μ -(CH₃)₂ Si(ciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂

μ -(CH₃)₂ Si(3-tercbutilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂

μ -(CH₃)₂ Si(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂

μ -(CH₃)₂ C(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂

μ -(CH₃)₂ Si(tetrametilciclopentadienil)(1-tercbutilamido)M(R)₂

μ -(CH₃)₂ Si(flourenil)(1-tercbutilamido)M(R)₂

μ -(CH₃)₂ Si(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M(R)₂

μ -(CH₃)₂ C(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M(R)₂

en los que M se selecciona de un grupo que consiste en Ti, Zr y Hf y en los que R se selecciona de Cl y CH₃.

La manera de activación del catalizador de metaloceno usado en la primera o segunda etapa de polimerización puede variar. Se puede usar alumoxano y preferiblemente metilalumoxano (MAO). Se pueden obtener activadores de aniones de no coordinación o de coordinación débil (NCA) en cualquiera de las formas descritas en la patente europea EP277004, la patente europea EP426637. Se cree que la activación en general implica la abstracción de un grupo aniónico tal como el grupo metilo para formar un catión de metaloceno, aunque según alguna bibliografía se pueden producir zwitteriones. El precursor de NCA puede ser un par iónico de un borato o aluminato en que se elimina el catión precursor en la activación de alguna manera, por ej., derivados de tritilo o amonio de tetraquispentafluorofenilboro (Véase la patente europea EP277004). El precursor de NCA puede ser un compuesto neutro tal como un borano, que se forma en un catión por la abstracción de, e incorporación del, grupo aniónico abstraído del metaloceno (Véase la patente europea EP426638).

El activador de alumoxano se puede utilizar en una cantidad para proporcionar una relación de aluminio a metaloceno molar de 1:1 a 20.000:1 o más. El activador aniónico compatible no de coordinación se puede utilizar en una cantidad para proporcionar una relación molar de compuesto de metaloceno a anión no de coordinación de 10:1 a 1:1.

Activadores útiles en particular incluyen borato de dimetilaniolinotetraquis(pentafluorofenilo) y borato de dimetilaniolinotetraquis(heptafluoro-2-naftilo). Para una descripción más detallada de activadores útiles véase la Publicación de Patente Internacional N° WO 2004/026921 en la página 72, párrafo [00119] a la página 81 párrafo [00151]. Una lista de activadores útiles en particular que se pueden usar en la práctica de esta invención se puede encontrar en la página 72, párrafo [00177] a la página 74, párrafo [00178] de la Publicación de Patente Internacional N° WO 2004/046214.

Soportes de catalizador

El sistema catalítico de Ziegler-Natta usado para producir el primer polímero termoplástico comprende un material de soporte. El material de soporte puede ser cualquier material de soporte, particularmente poroso, sólido, tal como talco u óxidos inorgánicos o materiales de soporte resinosos tales como una poliolefina. Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico.

Ejemplos de materiales óxido inorgánico adecuados incluyen óxidos de metal del Grupo 2, 4, 13, 14 tal como sílice, alúmina, sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros óxidos inorgánicos que se pueden emplear solos o en combinación con la sílice, alúmina o sílice-alúmina son magnesia, titanía o circonía. Otros materiales de soporte adecuados, sin embargo, se pueden emplear, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno.

Preferiblemente el material de soporte es sílice porosa que presenta una superficie específica en el intervalo de desde 10 a 700 m²/g, un volumen total de poro en el intervalo de desde 0,1 a 4,0 cc/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de desde 10 a 500 μ m. Más preferiblemente, la superficie específica está en el intervalo de desde 50 a 500 m²/g, el volumen de poro está en el intervalo de desde 0,5 a 3,5 cc/g y el tamaño de partícula medio está en el intervalo de desde 20 a 200 μ m. Lo más deseablemente, la superficie específica está en el intervalo de

desde 100 a 400 m²/g, el volumen de poro está en el intervalo de desde 0,8 a 3,0 cc/g y el tamaño de partícula medio está en el intervalo de desde 30 a 100 µm. El tamaño de poro medio de materiales de soporte porosos típicos está en el intervalo de desde 10 a 1.000 Angstrom. Preferiblemente, se usa un material de soporte que presenta un diámetro de poro medio de desde 50 a 500 Angstrom y lo más deseablemente de 75 a 350 Angstrom.

- 5 En una realización, el soporte de óxido inorgánico es cualquier óxido en forma de partículas u óxido mixto que se haya deshidratado de manera térmica o de manera química de manera que esté sustancialmente sin humedad. El tratamiento térmico se realiza preferiblemente en el vacío o mientras se está purgando con un gas inerte seco tal como nitrógeno a una temperatura de 100°C a 1.000°C y preferiblemente de 300°C a 800°C. Las consideraciones de presión no son críticas. La duración del tratamiento térmico puede ser de 1 a 24 horas; sin embargo, se pueden emplear tiempos más cortos o más largos siempre que se establezca el equilibrio con los grupos hidroxilo superficiales.

10 La deshidratación química como un método alternativo de deshidratación del material de soporte de óxido de metal se puede emplear ventajosamente. La deshidratación química convierte el agua y los grupos hidroxilo sobre la superficie del óxido en especies inertes. Los agentes químicos útiles incluyen, por ejemplo, SiCl₄ y clorosilanos, tales como trimetilclorosilano o dimetilaminotrimetilsilano. La deshidratación química se lleva a cabo por suspensión del material en forma de partículas inorgánico, por ejemplo, sílice en un hidrocarburo de baja ebullición inerte, tal como, hexano. Durante la reacción de deshidratación química, la sílice se debería mantener en una atmósfera de humedad y sin oxígeno. A la suspensión de sílice se añade después una disolución de hidrocarburo inerte de baja ebullición del agente de deshidratación química, tal como, diclorodimetilsilano. Preferiblemente, los intervalos de temperatura durante la reacción de deshidratación química son de 25°C a 120°C; sin embargo, se pueden emplear temperaturas superiores e inferiores. Preferiblemente, la temperatura será 50°C a 70°C.

20 Se debería permitir que el procedimiento de deshidratación química transcurriera hasta que se eliminara suficiente humedad del material de soporte en forma de partículas como indicó la suspensión de desprendimiento de gases. Normalmente, se permitirá que la reacción de deshidratación química transcurra desde 30 minutos a 16 horas, preferiblemente 1 a 5 horas. A la terminación de la deshidratación química, se filtra el material en forma de partículas sólido en una atmósfera de nitrógeno y se lava una o más veces con un disolvente hidrocarbonado inerte sin oxígeno, seco. Los disolventes de lavado, así como los diluyentes empleados para formar la suspensión y la disolución de agente de deshidratación química, pueden ser cualquier hidrocarburo inerte adecuado. Son ilustrativos de tales hidrocarburos: heptano, hexano, tolueno e isopentano.

25 En otra realización, el material de soporte puede estar modificado superficialmente. La modificación superficial puede realizarse preferiblemente por tratamiento del material de soporte tal como sílice, alúmina o sílice-alúmina con un compuesto organometálico con carácter hidrolítico. Más en particular, los agentes modificadores de la superficie para los materiales de soporte comprenden los compuestos organometálicos de los metales del Grupo 2 y 13 de la Tabla Periódica. Lo más preferiblemente los compuestos organometálicos se seleccionan de organometálicos de magnesio y aluminio y especialmente de alquilos de magnesio y aluminio o mezclas de los mismos representados por las fórmulas R¹MgR² y R¹R²AlR³ en las que cada uno de R¹, R² y R³ son los mismos o diferentes grupos alquilo, grupos arilo, grupos cicloalquilo, grupos aralquilo, grupos alcóxido, grupos alcadienilo o grupos alquenilo. Los grupos hidrocarbonados R¹, R² y R³ contienen preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono y más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono.

30 Convenientemente, el compuesto organometálico se añade en un disolvente adecuado a una suspensión del material de soporte. El contacto del compuesto organometálico en un disolvente adecuado y el soporte se mantiene preferiblemente durante 30 a 180 minutos y preferiblemente durante 60 a 90 minutos a una temperatura en el intervalo de desde 20°C a 100°C. El diluyente empleado en la suspensión del soporte puede ser cualquiera de los disolventes empleados en la solubilización del compuesto organometálico y es preferiblemente el mismo.

35 La cantidad de agente modificador de la superficie empleado en la preparación del material de soporte modificado superficialmente puede variar por un amplio intervalo. Generalmente la cantidad estará en el intervalo de desde 1x10⁻⁶ moles a 2x10⁻³ moles de agente de modificación por gramo de material de soporte. Sin embargo, se pueden emplear cantidades mayores o menores.

40 Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de magnesio que se pueden emplear de manera conveniente como agentes modificadores de la superficie incluyen: dialquilmagnesios tales como dietilmagnesio, dipropilmagnesios, di-isopropilmagnesio, di-n-butilmagnesio, di-isobutilmagnesio, diamilmagnesio, di-n-octilmagnesio, di-n-hexilmagnesio, di-n-decilmagnesio y di-n-dodecilmagnesio; dicicloalquilmagnesios, tales como dicitlohexilmagnesio; diarilmagnesios tales como dibencilmagnesio, ditolilmagnesio y dixililmagnesio, alquilalcoximagnesio tal como etóxido de etilmagnesio.

45 Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de aluminio que pueden ser agentes modificadores de la superficie empleados de manera conveniente incluyen trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio. Preferiblemente, los compuestos de organoaluminio son trimetilaluminio, triisobutilaluminio y trietilaluminio.

Preferiblemente, el agente de modificación de la superficie es un compuesto de organomagnesio de la fórmula R^1MgR^2 en la que cada uno de R^1 y R^2 es un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a seis átomos de carbono y lo más preferiblemente R^1 y R^2 son diferentes. Ejemplos ilustrativos de compuestos de magnesio preferidos incluyen etil-n-propilmagnesio, etil-n-butilmagnesio, amil-n-hexilmagnesio, n-butyl-sec-butilmagnesio y n-butyl-n-octilmagnesio. Se pueden emplear convenientemente mezclas de compuestos de hidrocarbilmagnesio tales como, por ejemplo, di-n-butilmagnesio y etil-n-butilmagnesio.

Los compuestos de hidrocarbilo de magnesio se obtienen en general de fuentes comerciales como mezclas del compuesto hidrocarbonado de magnesio con una cantidad minoritaria de compuesto de hidrocarbilo de aluminio. Una cantidad minoritaria de hidrocarbilo de aluminio está presente preferiblemente para facilitar la solubilización y/o reducir la viscosidad del compuesto de organomagnesio en disolvente hidrocarbonado. El disolvente hidrocarbonado empleado útilmente para el compuesto de organomagnesio puede ser cualquiera de los líquidos hidrocarbonados conocidos, por ejemplo, hexano, heptano, octano, decano, dodecano o mezclas de los mismos, así como hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno.

Un complejo de organomagnesio preferido con una cantidad minoritaria de alquilo de aluminio se representa por la fórmula $(R^1MgR^2)_x(R^3Al)_y$ en la que R^1 y R^2 son como se definió anteriormente, R^3 se define como R^1 y R^2 y x es mayor que 0. La relación de y a $(y+x)$ es de 0 a menor que 1, preferiblemente de 0 a 0,7 y lo más deseablemente de 0 a 0,1. Ejemplos ilustrativos de complejos de organomagnesio-organoaluminio preferidos son $[(n-C_4H_9)(C_2H_5)Mg][(C_2H_5)_3Al]_{0,02}$, $[(n-C_4H_9)_2Mg][(C_2H_5)_3Al]_{0,013}$, $[(n-C_4H_9)_2Mg][(C_2H_5)_3Al]_{2,0}$ y $[(n-C_6H_{13})_2Mg][(C_2H_5)_3Al]_{0,01}$.

Se pueden preparar materiales de organomagnesio solubles en hidrocarburos por métodos convencionales. Uno de dichos métodos implica, por ejemplo, la adición de un alquilo de aluminio apropiado a un dialquilmagnesio sólido en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte. Los complejos de organomagnesio-organoaluminio se describen además en la bibliografía, por ejemplo en las Patentes de EE.UU. 3.737.393 y 4.004.071. Sin embargo, se puede emplear cualquier otro método adecuado para preparación de compuesto organometálico.

Los precursores de catalizador soportado también se pueden pre-activar para influir en la morfología y en particular la densidad volumétrica, de productos poliméricos producidos. En una realización, los precursores de catalizador soportado se pre-activan con alumoxano y/o diversos alquilos de aluminio voluminosos en un activador a metal de transición, en particular titanio, relación molar de desde 0,1 a 15, más preferiblemente 0,1 a 10. Se puede conseguir pre-activación usando un medio de suspensión de hidrocarburos típicamente a temperaturas de 15°C a 30°C con mezcla continua seguido por secado a temperaturas entre 30°C y 100°C y preferiblemente 50°C a 80°C, para obtener un sólido suelto. Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de agentes preactivadores incluyen cloruro de dietilaluminio (DEAC), trihexilaluminio (TnHAL), trioctilaluminio (TNOA), metilaluminoxano (MAO) y mezclas de los mismos.

La activación del precursor de catalizador pre-activado, previamente a polimerización, se puede llevar a cabo por alimentación de una suspensión del precursor pre-activado a un reactor adecuado en una atmósfera de nitrógeno, típicamente en un diluyente hidrocarbonado inerte, tal como hexano, heptano, isopentano, tolueno, aceite de parafina u otros hidrocarburos que se sabe que son útiles en el campo, seguido por la adición de un cocatalizador a base de alumoxano. El cocatalizador se diluye preferiblemente con de 2 a 40 por ciento en peso de un disolvente hidrocarbonado similar al usado para suspender el catalizador preactivado y se añade con posterioridad al reactor como una disolución. Preferiblemente, la relación molar total de aluminio a metal de transición, preferiblemente titanio, en el sistema es de 5 a 300, preferiblemente de 100 a 250 y más preferiblemente de 50 a 150, dependiendo de la realización específica. Ejemplos ilustrativos pero no limitantes de los sistemas de cocatalizador empleados en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, mezclas físicas de alumoxano incluyendo metilaluminoxano polimérico (MAO), isobutilmetilaluminoxano copolimérico (CoMAO) y mezclas de MAO o CoMAO junto con compuestos de trialquilaluminio convencionales, tales como trietilaluminio (TEAL), tri-isobutilaluminio (TIBA), trimetilaluminio (TMA), trihexilaluminio, cloruro de dietilaluminio y mezclas de los mismos, comprendiendo dichas mezclas físicas de alumoxano y compuestos de trialquilaluminio 10 a 90 por ciento en moles de alumoxano y preferiblemente 10 a 50 por ciento en moles de alumoxano, en los que el porcentaje en moles corresponde a las relaciones molares de aluminio de cada compuesto.

Mezcla de polímeros producida dentro del reactor

Debido al nuevo procedimiento de polimerización usado en su producción, la mezcla de polímeros producida por el presente procedimiento no sólo comprende partículas del segundo polímero dispersadas dentro de una matriz del primer polímero termoplástico sino que también se reticula al menos una porción de la fase dispersada. Además, se encontró que las partículas del segundo polímero tienden a estar distribuidas de manera más uniforme y tienen una distribución de tamaño de partícula más amplia que los productos obtenidos por técnicas de extrusión reactiva convencionales.

Además, puesto que al menos tiene lugar algo de reticulación de la fase dispersada durante la segunda etapa de polimerización, más bien que se efectúa toda la reticulación en una etapa de extrusión dinámica posterior, la fase dispersada de la mezcla de polímeros heterogénea de la invención comprende al menos una fracción que es insoluble en xileno y que está sustancialmente sin los curativos añadidos normalmente a las mezclas poliméricas

para efectuar la reticulación durante extrusión dinámica, post-polimerización. Por sustancialmente sin se quiere decir que la fase dispersada contiene menos de 1.000 ppm, tal como menos de 1.000 ppm, tal como menos de 10 ppm, de un curativo.

- 5 Se pueden producir polímeros con distribuciones bimodales de peso molecular y composición por los procedimientos de polimerización de la invención por, por ejemplo, control de las condiciones de polimerización en la primera y segunda zona de polimerización y seleccionando los catalizadores para la primera y segunda polimerización, tal como por el uso de múltiples catalizadores en cada zona de polimerización.

10 Generalmente, están presentes olefinas en la fase dispersada elastomérica de la mezcla de polímeros heterogénea de la invención a niveles de 95 a 99,99% en peso, mientras que el contenido en dieno del copolímero elastomérico es de 0,01% en peso a 5% en peso. Pero realizaciones específicas pueden tener una variedad de contenidos de dieno. Algunas realizaciones tienen dos o más unidades olefinicas diferentes en el componente elastomérico, seleccionándose al menos un monómero de etileno, propileno y alfa-olefinas C₄ a C₂₀. Típicamente, dicha al menos una unidad monomérica comprende etileno y se selecciona un monómero adicional de propileno y alfa-olefinas C₄ a C₁₂, especialmente propileno. Estas realizaciones tienen típicamente una olefina presente en cantidades de desde 12 a 88% en peso, por ejemplo de 30 a 70% en peso, del copolímero mientras que la otra olefina está presente en cantidades de desde 88 a 12% en peso, por ejemplo de 70 a 30% en peso, del copolímero.

15 Aún más deseablemente, el copolímero elastomérico incluye: unidades de etileno en el intervalo de 12% en peso a 88% en peso del copolímero; propileno u otras unidades de α -olefina(s) en el intervalo de 88% en peso a 12% en peso, deseablemente unidades de etileno en el intervalo de 30 a 70% en peso y propileno u otras unidades de α -olefina(s) en el intervalo de 70 a 30% en peso; más deseablemente unidades de etileno en el intervalo de 40% en peso a 60% en peso y propileno u otras unidades de α -olefina(s) en el intervalo de 60 a 40% en peso del copolímero.

20 Los componentes individuales de la mezcla de polímeros heterogénea producida por el presente procedimiento se pueden separar fácilmente por extracción con disolvente. En un régimen de extracción con disolvente adecuado, la mezcla, sin experimentar ninguna etapa de tratamiento adicional, se pone en contacto con ciclohexano a 25°C durante 48 horas para disolver los componentes elastoméricos no curados y ramificados de la mezcla y después los sólidos restantes se hacen hervir a reflujo a la temperatura de ebullición del xileno durante 24 horas con xileno para disolver el material de fase termoplástica continua. Los insolubles de xileno restantes comprenden el segundo polímero reticulado.

25 En una realización, la mezcla polimérica descrita en la presente memoria tiene una resistencia a la rotura por tracción (cuando se mide por ISO 37 a 23°C) de 0,5 MPa o más, alternativamente 0,75 MPa o más, alternativamente 1,0 MPa o más, alternativamente 1,5 MPa o más, alternativamente 2,0 MPa o más, alternativamente 2,5 MPa o más, alternativamente 3,0 MPa o más, alternativamente 3,5 MPa o más.

30 En otra realización, la mezcla polimérica descrita en la presente memoria presenta una dureza Shore de 10 A a 90 D, preferiblemente 15 A a 90 D (cuando se mide por ISO 868).

35 En otra realización, la mezcla polimérica descrita en la presente memoria presenta una elongación última (cuando se mide por ISO 37) de 20% o más, preferiblemente 50% o más, más preferiblemente 100% o más.

40 En otra realización, la mezcla polimérica descrita en la presente memoria presenta una deformación permanente por compresión (cuando se mide por ISO 815A) de 90% o menos, preferiblemente 70% o menos, más preferiblemente 50% o menos, más preferiblemente 30% o menos, más preferiblemente 20% o menos.

En otra realización, la mezcla polimérica descrita en la presente memoria presenta una deformación de la tensión interna (cuando se mide por ISO 2285A) de 100% o menos, preferiblemente 80% o menos, más preferiblemente 60% o menos, más preferiblemente 40% o menos, más preferiblemente 30% o menos, más preferiblemente 20% o menos.

45 En otra realización, la mezcla polimérica descrita en la presente memoria presenta un hinchamiento en aceite (cuando se mide por ASTM D471) de 500% o menos, preferiblemente 250% o menos, más preferiblemente 100% o menos.

Aditivos

50 La mezcla polimérica producida por el presente procedimiento se podía combinar opcionalmente con uno o más aditivos seleccionados de agentes de refuerzo y de no refuerzo, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes, aceites para la fabricación de caucho, aceites diluyentes, lubricantes, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, ceras, agentes espumantes, pigmentos, retardantes de llama y otros agentes auxiliares de elaboración conocidos en la técnica de mezcla del caucho. Dichos aditivos pueden comprender hasta 70 por ciento en peso, más preferiblemente hasta 65 por ciento en peso, de la composición total. Las cargas y extendedores que se pueden utilizar incluyen compuestos inorgánicos convencionales tales como carbonato de calcio, arcillas, sílice, talco, dióxido de titanio o negro de carbón. Los aceites para la fabricación de caucho son en general aceites parafinicos, nafténicos o

aromáticos procedentes de fracciones del petróleo. Los aceites se seleccionan de los usados ordinariamente junto con el caucho o componente de caucho específico presente en la composición.

5 Los aditivos tales como cargas y aceites se pueden introducir en la mezcla polimérica durante la polimerización en la primera zona de polimerización o la segunda zona de polimerización. Se pueden añadir los aditivos al efluente de la segunda zona de polimerización y se añaden preferiblemente a la mezcla polimérica después de la eliminación de disolvente o diluyente por mezclado de masas fundidas.

También se pueden añadir polímeros adicionales para formar mezclas. En una o más realizaciones, los polímeros adicionales incluyen resinas termoplásticas. Las resinas termoplásticas ejemplares incluyen poliolefinas cristalinas. También, las resinas termoplásticas adecuadas pueden incluir copolímeros de poliolefinas con estireno, tal como un copolímero de estireno-etileno. En una o más realizaciones, las resinas termoplásticas se forman por polimerización de etileno o α -olefinas o mezclas de los mismos. También se consideran copolímeros de etileno y propileno y etileno y propileno con otra α -olefina o mezclas de los mismos. Están incluidos específicamente el homopolipropileno, copolímeros de propileno de impacto y aleatorios con etileno o las α -olefinas superiores, descritas anteriormente o con diolefinas C₁₀-C₂₀. Preferiblemente, el homopolipropileno presenta un punto de fusión de al menos 130°C, por ejemplo al menos 140°C y preferiblemente menor que o igual a 170°C, un calor de fusión de al menos 75 J/g, alternativamente al menos 80 J/g, cuando se determina por análisis DSC y peso molecular medio ponderal (Mp) de al menos 50.000, alternativamente al menos 100.000. El contenido en comonomero para estos copolímeros de propileno será típicamente de 1 a 30% en peso del polímero, por ejemplo, Véanse las Patentes de EE.UU. Nos. 6.268.438, 6.288.171 y 6.245.856. Copolímeros adecuados con el nombre comercial VISTAMAXX™ (ExxonMobil) se incluyen de manera específica. Las mezclas o mixturas de dos o más poliolefinas termoplásticas tales como se describen en la presente memoria o con otros modificadores poliméricos, también son adecuadas según esta invención. Estos homopolímeros y copolímeros se pueden sintetizar usando una técnica de polimerización apropiada conocida en la técnica tal como, pero no limitada a, las polimerizaciones de tipo Ziegler-Natta convencionales, y catálisis empleando catalizadores organometálicos de un solo sitio incluyendo, pero no limitándose a, catalizadores de metaloceno.

En una o más realizaciones, el polieno se puede seleccionar de manera que cualquier doble enlace colgante que haya quedado sin reaccionar pueda experimentar reticulación térmica durante la operación de acabado aumentando de ese modo la densidad de reticulación de la fase de caucho.

En una o más realizaciones, durante la etapa de acabado se pueden inyectar agentes de reticulación en el equipo de acabado de los polímeros para aumentar la densidad de curado de la fase de caucho dispersada. Curativos ejemplares incluyen sistemas de curado de resina fenólica, sistemas de curado de peróxido y sistemas de curado que contienen silicio.

En una o más realizaciones, las resinas fenólicas incluyen las descritas en las Patentes de EE.UU. Nos. 2.972.600, 3.287.440, 5.952.425 y 6.437.030 y la patente internacional PCT/US04/30518.

35 Los curativos de resina fenólica se pueden referir como resinas resoles e incluyen las resinas fabricadas por la condensación de fenoles sustituidos con alquilo o fenoles no sustituidos con aldehídos, tales como formaldehídos, en un medio alcalino o por condensación de fenoldialcoholes bifuncionales. Los sustituyentes alquilo de los fenoles sustituidos con alquilo pueden contener 1 a 10 átomos de carbono. Se prefieren dimetilolfenoles o resinas fenólicas, sustituidas en posiciones para con grupos alquilo que contienen 1 a 10 átomos de carbono. En una realización, se emplea una mezcla de octilfenol y resinas de nonilfenol-formaldehído. La mezcla puede incluir de 25 a 40% en peso de octilfenol y de 75 a 60% en peso de nonilfenol (opcionalmente de 30 a 35 por ciento en peso de octilfenol y de 70 a 65 por ciento en peso de nonilfenol). En una realización, la mezcla incluye 33% en peso de octilfenol-formaldehído y 67% en peso de resina de nonilfenol-formaldehído, donde cada uno de octilfenol y nonilfenol incluyen grupos metilol. Esta mezcla se puede solubilizar en aceite de parafina a 30% de sólidos.

45 Se pueden obtener resinas fenólicas útiles con los nombres comerciales SP-1044, SP-1045 (Schenectady International; Schenectady, N. Y.), que se refieren como resinas de alquilfenol-formaldehído. Se cree que SP-1045 es una resina de octilfenol-formaldehído que contiene grupos metilol. Se cree que las resinas SP-1044 y SP-1045 están esencialmente libres de sustituyentes halógeno o compuestos de halógeno residual. Por esencialmente sin sustituyentes halógeno, se quiere decir que la síntesis de la resina proporciona una resina no halogenada que sólo puede contener cantidades traza de compuestos que contienen halógeno.

En una o más realizaciones, la resina fenólica se puede usar junto con la fuente de halógeno, tal como cloruro estannoso y un óxido de metal o reducir compuesto tal como óxido de cinc.

55 En una o más realizaciones, curativos de peróxido útiles incluyen peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos orgánicos incluyen, pero no se limitan a, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, α,α -bis(terc-butilperoxi)diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano (DBPH), 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4-4-bis(terc-butilperoxi)valerato de n-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de dilauroílo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3 y mezclas de los mismos. También se pueden usar, peróxidos de diarilo, peróxidos de cetona, peroxidocarbonatos, peroxiésteres, dialquilperóxidos, hidroperóxidos,

peroxicetales y mezclas de los mismos. Se describen peróxidos útiles y sus métodos de uso en vulcanización dinámica de vulcanizados termoplásticos como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.656.693.

En una o más realizaciones, los curativos de peróxido se emplean junto con un agente conjunto. Ejemplos de agentes conjuntos incluyen: cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, fosfato de trialilo, azufre, N-fenilbismaleamida, diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, divinilbenceno, 1,2-polibutadieno, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de tetrametilenglicol, éster acrílico trifuncional, pentacrilato de dipentaeritrol, acrilato polifuncional, éster de diacrilato de ciclohexanodimetanol retardado, metacrilatos polifuncionales, sales de metal de acrilato y metacrilato, oximer para, por ej., quinonadioxima. Para maximizar la eficacia de reticulación con peróxido/agente conjunto la mezcla y vulcanización dinámica se realiza preferiblemente en una atmósfera de nitrógeno.

En una o más realizaciones, los sistemas de curado que contienen silicio, útiles, incluyen compuestos de hidruro de silicio que tienen al menos dos grupos SiH. Se cree que estos compuestos reaccionan con dobles enlaces carbono-carbono de polímeros insaturados en presencia de un catalizador de hidrosilación. Compuestos de hidruro de silicio que son útiles en la puesta en práctica de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilhidrógenopolisiloxanos, copolímeros de metilhidrógeno-dimetil-siloxano, alquilmetilpolisiloxanos, bis(dimetilsilil)alcanos, bis(dimetilsilil)benceno y mezclas de los mismos.

Los catalizadores útiles para hidrosilación incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de peróxido y catalizadores que incluyen metales de transición del Grupo VIII. Estos metales incluyen, pero no se limitan a, paladio, rodio y platino, así como complejos de estos metales. Para una discusión más del uso de hidrosilación para curar vulcanizados termoplásticos, se puede hacer referencia a la Patente de EE.UU. N° 5.936.028. En una o más realizaciones, se puede emplear un curativo que contiene silicio para curar un copolímero elastomérico incluyendo unidades que proceden de 5-vinil-2-norborneno.

En una o más realizaciones, los curativos que son útiles para curar la mezcla polimérica inventiva incluyen los descritos en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.013.793, 5.100.947, 5.021.500, 4.978.714 y 4.810.752.

Usos de las mezclas poliméricas

Las mezclas poliméricas descritas en la presente memoria se pueden conformar en artículos de uso final deseables por cualquier medio adecuado conocido en la técnica. Son útiles en particular para fabricar artículos por técnicas de moldeado por soplado, extrusión, moldeado por inyección, termoconformado, espumación de un gas, elastosoldadura y moldeado por compresión.

El termoconformado es un procedimiento de formación de al menos una lámina de plástico flexible en una conformación deseada. Se describe una realización de una secuencia de termoconformado, sin embargo esto no se debería interpretar como limitante de los métodos de conformado útiles con las composiciones de esta invención. Primero, se pone una película de mezcla extruida de la composición de esta invención (y cualquier otra capa o materiales) en un soporte transportador para soportarla durante el calentamiento. El soporte transportador se desplaza al horno que precalienta la película antes de que se forme. Una vez que se calienta la película, se vuelve a desplazar el soporte transportador al instrumento de conformación. Se somete después a vacío la película sobre el instrumento conformador para ponerla en su lugar y se cierra el instrumento de conformación. El instrumento de conformación pueden ser instrumentos de tipo "macho" o "hembra". Se mantiene cerrado el instrumento para enfriar la película y después se abre el instrumento. El material laminar conformado se retira después del instrumento.

Se realiza termoconformación por vacío, presión positiva de aire, formación de vacío favorecida por tapones o combinaciones y variaciones de éstos, una vez que la lámina de material alcanza las temperaturas de termoconformado, típicamente de desde 140°C a 185°C o mayor. Se usa una etapa de burbuja pre-estiramiento, especialmente en partes grandes, para mejorar la distribución de material. En una realización, una unidad articuladora eleva el material laminar calentado hacia un instrumento conformador macho, ayudado por la aplicación de un vacío de los orificios en el instrumento conformador macho. Una vez que el material laminar se conforma firmemente alrededor del instrumento de conformación macho, entonces se enfría el material laminar termoconformado, típicamente mediante soplores. La conformación favorecida por tapones se usa en general para partes extraídas profundamente, pequeñas. El material de tapón, el diseño y la sincronización pueden ser críticos para la optimización del procedimiento. Los tapones fabricados de espuma aislante evitan el enfriamiento rápido prematuro del plástico. La forma del tapón normalmente es similar a la cavidad del molde, pero es menor y sin detalle de las partes. Un fondo de tapón redondo normalmente fomentará una distribución regular del material y espesor de la pared lateral uniforme.

El material laminar conformado se enfría después en el molde. Es deseable suficiente enfriamiento para mantener una temperatura de molde de 30°C a 65°C. La parte está por debajo de 90°C a 100°C antes de eyección en una realización. Para el buen comportamiento en el termoconformado, son deseables los polímeros de caudal de masa fundida más bajo. Se recorta después el material laminar conformado de material laminar en exceso.

El moldeado por soplado es otro medio de conformación adecuado, que incluye moldeado por inyección y soplado,

moldeado multicapa por soplado, moldeado por extrusión y soplado y moldeado por estiramiento y soplado y es especialmente adecuado para objetos sustancialmente cerrados o huecos, tales como, por ejemplo, tanques de gas y otros envases de fluidos. Se describe el moldeado por soplado con más detalle en, por ejemplo, CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING 90-92 (Jacqueline I. Kroschwitz, ed., John Wiley & Sons 1.990).

En otra realización más de la formación y procedimiento de conformación, se puede usar co-extrusión de perfiles. Los parámetros del procedimiento de co-extrusión de perfiles son como anteriormente para el procedimiento de moldeado por soplado, excepto las temperaturas de la boquilla (parte de arriba y fondo de la zona doble) oscilan de 150°C a 235°C, los bloques de alimentación son de 90°C a 250°C y las temperaturas del tanque de enfriamiento de agua son de 10°C a 40°C.

Una realización de un procedimiento de moldeado por inyección se describe como sigue. El material laminar conformado se pone en el instrumento de moldeado por inyección. Se cierra el molde y se inyecta el material sustrato en el molde. El material sustrato presenta una temperatura de fusión entre 200°C y 300°C, tal como entre 215°C y 250°C y se inyecta en el molde a una velocidad de inyección de entre 2 y 10 segundos. Después de inyección, se envasa el material o se soporta a un tiempo y presión predeterminados para fabricar la parte correcta de manera dimensional y de manera estética. Son periodos de tiempo típicos de 5 a 25 segundos y presiones de 1.380 kPa a 10.400 kPa. Se enfría el molde entre 10°C y 70°C para enfriar el sustrato. La temperatura dependerá del brillo deseado y el aspecto deseado. El tiempo de enfriamiento típico es de 10 a 30 segundos, dependiendo en parte del espesor. Finalmente, se abre el molde y se expulsa el artículo de material compuesto conformado.

Asimismo, se pueden fabricar artículos moldeados por inyección de polímero fundido en un molde que conforma y solidifica el polímero fundido en la geometría y el espesor deseables de los artículos moldeados. La lámina se puede fabricar por extrusión de un perfil sustancialmente liso de una boquilla, sobre un rodillo de enfriamiento o alternativamente por calandrado. Se considerará en general que la lámina tiene un espesor de desde 10 milipulgadas a 100 milipulgadas (254 µm a 2.540 µm), aunque la lámina puede ser sustancialmente más gruesa. Se pueden obtener tubos o tubería por extrusión del perfil para usos en aplicaciones médicas, de agua potable, de drenaje de tierras o similares. El procedimiento de extrusión del perfil implica la extrusión de polímero fundido a través de una boquilla. Los tubos o la tubería extruidos solidifican después mediante agua fría o aire refrigerante en artículos extruidos continuos. Los tubos estarán en general en el intervalo de desde 0,31 cm a 2,54 cm de diámetro externo y tienen un espesor de pared en el intervalo de desde 254 cm a 0,5 cm. La tubería estará en general en el intervalo de desde 2,54 cm a 254 cm de diámetro externo y tiene un espesor de pared en el intervalo de desde 0,5 cm a 15 cm. La lámina fabricada de los productos de una realización de una versión de la presente invención se puede usar para formar envases. Dichos envases se pueden conformar por termoconformado, conformación por presión de fase sólida, estampación y otras técnicas de conformación. También se pueden conformar láminas para cubrir suelos o paredes u otras superficies.

En una realización del procedimiento de termoconformado, la temperatura del horno está entre 160°C y 195°C, el tiempo en el horno entre 10 y 20 segundos y la temperatura de la boquilla, típicamente una boquilla macho, entre 10°C y 71°C. El espesor final del material laminar conformado, enfriado (temperatura ambiente), es de 10 µm a 6.000 µm en una realización, de 200 µm a 6.000 µm en otra realización y de 250 µm a 3.000 µm en otra realización más y de 500 µm a 1.550 µm en otra realización más, siendo un intervalo deseable cualquier combinación de cualquier límite de espesor superior con cualquier límite de espesor inferior.

En una realización del procedimiento de moldeado por inyección, en el que se modea por inyección un material sustrato en un instrumento incluyendo el material laminar conformado, la temperatura de fusión del material de sustrato está entre 230°C y 255°C en una realización y entre 235°C y 250°C en otra realización, el tiempo de llenado de 2 a 10 segundos en una realización, de 2 a 8 segundos en otra realización y una temperatura del instrumento de 25°C a 65°C en una realización y de 27°C y 60°C en otra realización. En una realización deseable, el material sustrato es una temperatura que es suficientemente caliente para fundir cualquier material para capa de refuerzo o capa de soporte para conseguir la adhesión entre las capas.

En otra realización más de la invención, las composiciones de esta invención se pueden asegurar a un material sustrato usando una operación de moldeado por soplado. El moldeado por soplado es útil en particular en aplicaciones tales en cuanto a fabricación de artículos cerrados tales como tanques de fuel y otros envases de fluidos, equipo para juegos, mobiliario para exteriores y pequeñas estructuras encerradas. En una realización de este procedimiento, se extruyen Composiciones de esta invención a través de un cabezal multi-capas, seguido por la colocación del material laminar no enfriado en un parisón en el molde. El molde, con interior de los patrones macho o hembra, se cierra después y se sopla aire en el molde para conformar la parte.

Se entenderá por los expertos en la materia que las etapas señaladas anteriormente se pueden variar, dependiendo del resultado deseado. Por ejemplo, se puede termoconformar directamente una lámina extruida de las composiciones de esta invención o moldear por soplado sin enfriamiento, saltándose así una etapa de enfriamiento. Otros parámetros se pueden variar también para conseguir un artículo de material compuesto acabado con características deseables.

Las mezclas de elastómeros termoplásticos descritas en la presente memoria son útiles para fabricar una variedad de artículos tales como burletes, mangueras, cinturones, juntas, molduras, recubrimientos aislantes, fibras elásticas y artículos similares. También se imaginan artículos de uso final de espuma. Más específicamente, las mezclas de la invención son útiles en particular para fabricar partes de vehículos, tales como pero no limitado a, burletes, partes del freno incluyendo, pero no limitado a, copas, discos de acoplamiento, copas en forma de diafragma, recubrimientos aislantes tales como uniones para velocidad constante y uniones de cremallera y piñón, tubos, juntas para sellado, partes de aparatos que se hacen funcionar de manera hidráulica o de manera neumática, anillos en o, pistones, válvulas, asientos de válvulas, guías de válvulas y otras partes basadas en polímeros elastoméricos o polímeros elastoméricos combinados con otros materiales tales como metal, materiales de combinación de plásticos que serán conocidos para los expertos en la materia. También se consideran cinturones de transmisión incluyendo cinturones en V, cinturones dentados con rebordes truncados que contienen V de tejido enfrentado, V de refuerzo de fibras cortas molidas o goma moldeada con V aterciopeladas de fibra corta. La sección transversal de dichos cinturones y su número de rebordes pueden variar con el uso final del cinturón, el tipo de mercado y la energía para transmitir. También se pueden ser lisos fabricados de refuerzo de tejido textil con caras externas friccionadas. Vehículos considerados donde estas partes encuentran aplicación incluyen, pero no se limitan a, autos de pasajeros, motocicletas, camiones, barcos y otros medios de transporte vehiculares.

En los Ejemplos, se determinaron los pesos moleculares (peso molecular medio numérico (M_n), peso molecular medio ponderal (M_p) y peso molecular promedio z (M_z)) usando un Cromatógrafo de Exclusión por Tamaños (SEC, por sus siglas en inglés) Waters 150 provisto de detector de índice de refracción diferencial (DRI, por sus siglas en inglés), un detector de dispersión de luz de bajo ángulo on line (LALLS, por sus siglas en inglés) y un viscosímetro (VIS). Los detalles de estos detectores así como sus calibraciones se han descrito, por ejemplo, por T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, en *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, 6.812-6.820, (2.001). Se preparó disolvente para el experimento de SEC por adición de 6 gramos de hidroxitolueno butilado (BHT) como antioxidante a un frasco de 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) (calidad Reactivo Aldrich) y esperando que se solubilice el BHT. Después se filtró la mezcla de TCB a través de un prefiltro de vidrio de 0,7 micrómetros y con posterioridad a través de un filtro de Teflón de 0,1 micrómetros. Hubo un conjunto de prefiltro de vidrio de 0,7 micrómetros on line / filtro de Teflón de 0,22 micrómetros adicional entre la bomba de alta presión y las columnas de SEC. El TCB se desgaseó después con un desgaseador on line (Phenomenex, Modelo DG-4000) antes de entrar al SEC. Se prepararon disoluciones de polímeros poniendo polímero seco en un envase de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, calentando después la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se midieron de manera gravimétrica. Las densidades del TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades masa/volumen fueron 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135°C. La concentración de la inyección osciló de 1,0 a 2,0 mg/ml, usándose menores concentraciones para muestras de mayor peso molecular.

El índice de ramificación en los Ejemplos se midió usando SEC con un viscosímetro on line (SEC-VIS) y se indica como g' a cada peso molecular en la traza de SEC. El índice de ramificación g' se define como:

$$g' = \frac{\eta_b}{\eta_l}$$

donde η_b es la viscosidad intrínseca del polímero ramificado y η_l es la viscosidad intrínseca de un polímero lineal del mismo peso molecular de promedio viscoso (M_v) como el polímero ramificado. $\eta_l = KM_v^\alpha$, K y α fueron valores medidos para polímeros lineales y se deberían obtener en el mismo instrumento SEC-DRI-LS-VIS como el usado para medición del índice de ramificación. Para muestras de polipropileno usadas en este procedimiento, se usaron K=0,0002288 y $\alpha=0,705$. El método SEC-DRI-LS-VIS obvia la necesidad de corregir las polidispersiones, puesto que se midieron las viscosidad intrínseca y el peso molecular en volúmenes de elución individuales, que contienen dudosamente polímero casi dispersado. Los polímeros lineales seleccionados como patrones para comparación deberían ser del mismo peso molecular promedio viscoso, contenido en monómero y distribución de la composición. El carácter lineal para polímero que contiene monómeros C2 a C10 se confirma por RMN de Carbono-13 usando el método de Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), pág. 285-297). El carácter lineal para C11 y monómeros anteriores se confirma por análisis GPC usando un detector MALLS. Por ejemplo, para un copolímero de propileno, la RMN no indicaría ramificación mayor que la del co-monómero (es decir, si el comonómero es buteno, no debería haber ramificaciones de más de dos carbonos). Para un homopolímero de propileno, la GPC no debería mostrar ramificaciones de más de un átomo de carbono. Cuando se desea un patrón lineal para un polímero en el caso de que el comonómero sea C9 o más, se puede hacer referencia a T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, 6.812-6.820, (2.001) para protocolos en la determinación de patrones para esos polímeros. En el caso de polímeros sindiotácticos, el patrón debería tener una cantidad comparable de sindiotacticidad cuando se mide por RMN de Carbono 13. La viscosidad promediada g' se calculó usando la siguiente ecuación:

$$g'_{vis} = \frac{\sum C_i [\eta_i]_b}{\sum C_i KM_i^\alpha}$$

donde C_i es la concentración de polímero en el trozo i en el máximo del polímero y $[\eta]_{ib}$ es la viscosidad del polímero ramificado en el trozo i del máximo del polímero y M_i es el peso molecular promediado ponderal en el trozo i del máximo del polímero medido por dispersión de luz, K y α son como se definió anteriormente.

5 El punto de fusión máximo (T_m) y la temperatura de cristalización máxima (T_c) se determinaron usando el siguiente procedimiento según ASTM E 794-85. La cristalinidad se calculó usando calor de fusión determinado usando ASTM D 3417-99. Se obtuvieron datos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando una máquina de modelo Q100 de TA Instruments. Las muestras que pesan aproximadamente 5-10 mg se sellaron en recipientes para muestras de aluminio. Los datos de DSC se registraron por enfriamiento primero de la muestra a -100°C y calentándola después gradualmente a 200°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. La muestra se mantuvo a 200°C durante 5 minutos antes de que se aplicara un segundo ciclo de enfriamiento-calentamiento. Se registraron los casos tanto del primer como del segundo ciclo térmico. Se midieron las áreas bajo las curvas de fusión y se usaron para determinar el calor de fusión y el grado de cristalinidad. El porcentaje de cristalinidad se calcula usando la fórmula, $[\text{área bajo la curva (Julios/gramo)} / B (\text{Julios/gramo})] * 100$, donde B es el calor de fusión para el homopolímero del componente monomérico mayoritario. Estos valores para B se obtuvieron a partir del Polymer Handbook, Cuarta Edición, publicado por John Wiley and Sons, Nueva York 1.999. Se usó un valor de 189 J/g (B) como el calor de fusión para 100% de polipropileno cristalino. Se usó un valor de 290 J/g para el calor de fusión para 100% de polietileno cristalino. Las temperaturas de fusión y de cristalización indicadas en la presente memoria se obtuvieron durante el segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento. Para los polímeros que indican múltiples máximos de enfriamiento y de fusión, se indicaron todas las temperaturas de cristalización máximas y las temperaturas de fusión máximas. El calor de fusión para cada máximo de fusión se calculó individualmente. Típicamente, una mezcla polimérica producida en el presente procedimiento implicando un catalizador de Ziegler-Natta mostrará una superposición de máximos de enfriamiento secundaria con el máximo principal, máximos que se consideran juntos como un solo punto de enfriamiento. El mayor de estos máximos se considera el punto de cristalización.

25 Se midió la temperatura de transición vítrea (T_g) por ASTM E 1356 usando una máquina de modelo Q100 de TA Instruments.

30 Se obtuvieron datos de la morfología usando un Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) en la fase de cierre. Se analizaron todas las muestras en 8 horas después del crio corte para evitar la relajación de la muestra. Durante el crio corte, se enfriaron las muestras a -130°C y se cortaron con cuchillas de diamante en un micrótopo criogénico Reichert. Se almacenaron después en un disector bajo gas nitrógeno seco fluyendo para calentar a temperaturas normales sin que se formara condensación. Finalmente, se montaron las muestras enfrentadas en un tornillo de banco de acero en miniatura para análisis MFA. Las mediciones de MFA se realizaron en aire en un microscopio de sonda de barrido NanoScope Dimension 3000 (Digital Instrument) usando un levadizo de Si de 225 mm rectangular. La rigidez del levadizo fue $\sim 4 \text{ N/m}$ con una frecuencia de resonancia de $\sim 70 \text{ kHz}$. La amplitud de vibración libre fue alta, en el intervalo de 80 nm a 100 nm , con un ajuste de RMS de $3,8 \text{ volts}$. Aunque se mantuvo la relación del valor de ajuste en un valor igual a o inferior que $0,5$, se ajustó el valor de ajuste de contacto de manera rutinaria para asegurar los contactos repulsivos con desplazamientos de fase positivos. Se hizo funcionar el levadizo a, o ligeramente por debajo de, su frecuencia de resonancia.

40 Las imágenes de la fase MFA de todas las muestras se convirtieron en un formato TIFF y se trataron usando PHOTOSHOP (Adobe Systems, Inc.). El estuche del instrumento de tratamiento de la imagen (Reindeer Games, Inc.) se aplicó para mediciones de la imagen. Se escribieron los resultados de las mediciones de la imagen en un archivo de texto para tratamiento de los datos posterior usando EXCEL (Microsoft) o MATLAB (MathWorks, Inc.) para computar tamaños/conformaciones de fases dispersadas, factor de co-continuidad de fases co-continuas o las distancias interpartícula vecinas más cercanas.

45 Se usó Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para estudiar los detalles de la interfase entre el caucho de etileno/propileno/dieno y las fases de polipropileno semicristalinas. El instrumento usado fue el microscopio JEOL 2000FX. Se empleó una técnica de tinción de metales pesados para proporcionar contraste para delinear los detalles de la morfología de la muestra. El tetróxido de rutenio proporciona excelente contraste entre regiones amorfas y cristalinas y se usó. Los polímeros de menor densidad y amorfos absorben más coloración que los componentes de mayor densidad y más cristalinos. Así los componentes muy coloreados parecen más oscuros en imágenes de contraste de amplitud TEM mientras que los materiales mucho menos coloreados aparecen más claros. El método analítico TEM usado implicó:

- Ajustar la orientación del plano de análisis. Típicamente se prefiere el plano DM-DN (dirección de la máquina/dirección normal) para muestras que se pueden orientar en la dirección de la máquina.
- Crear una cara sin deformación por la muestra polimérica voluminosa usando un criomicrotomo.
- 55 • Manchar con vapor de tetróxido de rutenio durante aproximadamente 8 horas.
- Cortar y recoger secciones ultrafinas (aproximadamente 100 nm) de la cara coloreada usando un ultramicrotomo. Se hace el corte usando una cuchilla de diamante. Se hacen flotar las secciones en rejillas de TEM.

- Cargar las secciones en la TEM para examen al voltaje de aceleración apropiado (típicamente 160 a 200 kV).
- Examinar las secciones para determinar el nivel de muestreo necesario.
- Adquirir imágenes digitales usando soporte lógico del comerciante apropiado.

5 El contenido en etileno de copolímeros de etileno /propileno se determinó usando FTIR según la siguiente técnica. Se montó una película homogénea delgada de polímero, se prensó a una temperatura de aproximadamente 150°C, en un espectrofotómetro de infrarrojos Perkin Elmer Spectrum 2000. Se registró un espectro completo de la muestra desde 600 cm⁻¹ a 4.000 cm⁻¹ y se calculó el área bajo la banda de propileno a ~1.165 cm⁻¹ y el área de la banda de etileno a ~732 cm⁻¹ en el espectro. El intervalo de integración de referencia para la banda que fluctúa del metileno es nominalmente de 695 cm⁻¹ al mínimo entre 745 y 775 cm⁻¹. Para la banda del polipropileno el intervalo de referencia y de integración es nominalmente de 1.195 a 1.126 cm⁻¹. Se calculó el contenido en etileno en % en peso según la siguiente ecuación:

$$\text{contenido en etileno (\% en peso)} = 72,698 - 86,495X + 13,696X^2$$

donde $X = AR/(AR+1)$ y AR es la relación del área para el máximo a ~1.165 cm⁻¹ al área del máximo a ~732 cm⁻¹.

15 Se usó extracción con disolvente para aislar las diferentes especies poliméricas de las mezclas poliméricas en el reactor. Los fraccionamientos se llevaron a cabo en una extracción con disolvente sucesiva en dos etapas cuando la mezcla polimérica no contenía ningún aceite: uno implicando extracción con ciclohexano, el otro extracción Soxhlet con xileno. En la extracción con disolvente ciclohexano, se pusieron aproximadamente 0,3 gramos de polímero en aproximadamente 60 ml de ciclohexano para aislar los componentes elastoméricos no curados y ligeramente ramificados de la mezcla polimérica. Se agitó de manera continua la mezcla a temperatura ambiente durante aproximadamente 48 horas. Se separó la fracción soluble (referida como solubles de ciclohexano) del material insoluble (referido como insolubles de ciclohexano) usando filtración a vacío. El material insoluble se sometió después al procedimiento de extracción Soxhlet de xileno. En esta etapa, el material insoluble de la extracción de ciclohexano a temperatura ambiente se extrajo primero durante aproximadamente 24 horas con xileno. La porción insoluble de xileno (referida como insolubles de xileno) se recogió por filtración y es el extracto que contiene segundo polímero al menos parcialmente reticulado. Se dejó enfriar la porción restante a temperatura ambiente y se retuvo en un envase de vidrio durante 24 horas para precipitación. El componente precipitado (referido como precipitado de xileno) se recogió por filtración y se recuperó el componente soluble (referido como soluble de xileno) por evaporación del disolvente xileno. La fracción del precipitado de xileno es donde reside el componente cristalino termoplástico. En el caso de mezclas que contienen plastificantes de aceites parafínicos, se realizó otra etapa de extracción con disolvente Soxhlet en la muestra durante 24 horas para aislar el aceite de la mezcla antes de la extracción con ciclohexano y extracción Soxhlet con xileno usando un azeótropo de acetona y ciclohexano en la relación 2:1 en volumen. La fracción soluble se refiere como solubles azeotrópicos.

35 Para medir las propiedades físicas de las mezclas poliméricas, se mezclaron primero las muestras en un mezclador de fusión Brabender con cabezal de mezclado de ~45 ml. Se estabilizó el polímero con antioxidante durante la mezcla en el Brabender. Se hizo funcionar el Brabender a 10,5 rad/s (100 rpm) y a temperatura de 180°C. El tiempo de mezcla a la temperatura fue 5-10 minutos, después de lo cual se retiró la muestra de la cámara de mezcla. Se moldearon las muestras homogeneizadas bajo compresión en placas en una prensa hidráulica Carver para análisis. Se moldearon aproximadamente 7 gramos del polímero homogeneizado entre platos de latón revestidos con hoja de aluminio recubierta de Teflon™. Se usó una guía de 0,033 pulgadas (0,08 cm) de espesor con una abertura cuadrada de 4 pulgadas x 4 pulgadas (10,2 x 10,2 cm) para controlar el espesor de la muestra. Después de un minuto de precalentamiento a 170°C o 180°C, bajo presión mínima, se aumentó gradualmente la carga hidráulica a 4.536 a 6.804 kg (10.000 a 15.000 lbs), a que se mantuvo durante tres minutos. Con posterioridad se dejaron enfriar la muestra y las placas de moldeo durante tres minutos bajo carga de 4.536 a 6.804 kg (10.000 a 15.000 lbs), entre los platos enfriados con agua de la prensa. Se dejó que las placas se equilibraran a temperatura ambiente durante un mínimo de 24 horas previamente a ensayo de propiedades físicas.

50 Se midieron la relajación β , Módulo de Pérdida (E'') y Módulo de Almacenamiento (E') por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). El instrumento usado fue el RSA II, Analizador de Sólidos Reométrico II de TA Instruments, New Castle, DE. Se hizo funcionar el instrumento en modo de tensión y se usaron muestras rectangulares moldeadas. Las condiciones de la muestra fueron: 0,1% de deformación, frecuencia de 1 Hz y velocidad de calentamiento de 2°C por minuto, cubriendo el intervalo de temperatura de -135°C al punto de fusión de la muestra. Se moldearon las muestras a aproximadamente 200°C. Las dimensiones típicas de la muestra fueron 23 mm de longitud x 6,4 mm de ancho x espesor entre 0,25 mm y 0,7 mm, dependiendo de la muestra. $\tan \delta$ es la relación de E''/E' . La salida de estos experimentos de DMTA es el módulo de almacenamiento (E') y módulo de pérdida (E''). El módulo de almacenamiento mide la respuesta elástica o la capacidad del material para almacenar energía y el módulo de pérdida mide la respuesta viscosa o la capacidad del material para disipar energía. La relación de E''/E' (= $\tan \delta$) proporciona una medida de la capacidad de amortiguación del material. Los mecanismos de disipación de energía (es decir, modos de relajación) se muestran como máximos en $\tan \delta$ y están asociados con una caída en E' como una función de la temperatura. Se espera que la incertidumbre asociada a los valores indicados de E' sea del orden de $\pm 10\%$, debido a una variabilidad introducida por el procedimiento de moldeo.

Se determinó la dureza Shore según ISO 868.

Las propiedades de tensión-deformación tales como resistencia a la tracción última, elongación última y módulo 100% se midieron en placas moldeadas por compresión de 2 mm de espesor a 23°C usando una máquina para ensayos Instron según ISO 37.

- 5 Se midió el ensayo de deformación permanente por compresión según ISO 815A.

Se midió la deformación de la tensión interna según ISO 2285.

Se determinó el hinchamiento en aceite (ganancia de aceite) después de empapar una muestra de corte de boquilla de placa de moldeo por compresión en fluido N° 3 IRM durante 24 horas a 125°C según ASTM D 471.

- 10 Se midió la viscosidad LCR (Reómetro Capilar de Laboratorio) según ASTM D 3835-02 usando un reómetro Dynisco Capillary a relación L/D (longitud/diámetro) 30:1, una velocidad de cizallamiento de 1.200 l/s y una temperatura de 204°C. El ángulo de entrada del reómetro capilar de laboratorio es 180°, el diámetro del cilindro es 9,55 mm. El tiempo de remojo con calor es 6 minutos.

Ejemplos 1-1 a 1-6

- 15 Los Ejemplos 1-1 a 1-6 demuestran una reacción de polimerización de dos fases con el uso de un catalizador soportado de Ziegler-Natta para producir polipropileno en un procedimiento en suspensión en la primera fase y copolimerizar propileno y etileno así como un agente de reticulación de dieno en un procedimiento en disolución en una segunda fase en presencia del homopolímero producido en la primera fase. Se realizó la polimerización en un reactor autoclave de 2 litros provisto de agitador, una camisa de agua/vapor externa para control de la temperatura, un suministro regulado de nitrógeno seco, etileno, propileno y una entrada de septo para introducción de otros disolventes, catalizadores y disoluciones de eliminadores. Se lavó primero el reactor usando tolueno caliente y después se secó y se desgaseó cuidadosamente previamente a su uso. Todos los disolventes y monómeros se purificaron por pase por una columna de alúmina básica de 1 litro activada a 600°C, seguido por una columna de tamices moleculares activada a 600°C o columna Selexsorb CD previamente a transferencia al reactor.

- 20 El catalizador de Ziegler-Natta soportado estaba constituido por $TiCl_4$ soportado sobre $MgCl_2$. Se obtuvieron tanto trietilaluminio (TEAL) (1% en moles en hexano) y tri-n-octilaluminio (TNOA) (25% en peso en hexano) de Sigma Aldrich. Se usó disolución de ciclohexilmetil-dimetoxisilano (CMMS) (0,1% en moles en hexano) como un donador externo y se obtuvo de Sigma Aldrich.

- 30 Los catalizadores que se usaron en la segunda fase fueron catalizadores de metalloceno homogéneos. Se produjo catalizador [Di(p-trietilsililfenil)metileno](ciclopentadienil) (3,8-di-t-butilfluorenil) hafnio dimetilo (Catalizador B) según los ejemplos en la Patente de EE.UU. N° 6.528.670 y se fabricó dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclododecilamido)titanio dimetilo (Catalizador C) según los Ejemplos en la Patente de EE.UU. N° 5.057.475. La versión dimetilo se obtuvo por dimetilación de la versión dicloruro. Los dos catalizadores fueron preactivados con anilinio-tetraquis(heptafluoro-2-naftil)borato de dimetilo a una relación molar de catalizador/activador de aproximadamente 1:1 en tolueno para formar una disolución madre.

- 35 Se usó 1,9-decadieno o VNB como el agente de reticulación de dieno en la segunda fase de polimerización. El 1,9-decadieno y VNB se obtuvieron en Sigma-Aldrich y se purificaron por pase primero por una columna de alúmina activada a alta temperatura bajo nitrógeno, seguido por un tamiz molecular activado a alta temperatura en nitrógeno.

- 40 En la primera fase de polimerización, se añadieron primero 2 ml de disolución de trietilaluminio (TEAL) (1% en moles en hexano), 20,9 mmoles de H_2 y 300 ml de propileno a un reactor autoclave de 2 litros. Se agitó inmediatamente después la mezcla y se calentó rápidamente a una temperatura de polimerización deseada. Después se descargó una cantidad específica de catalizador de Ziegler-Natta junto con 2 ml de disolución de ciclohexilmetil-dimetoxisilano (CMMS) (0,1% en moles en hexano) al reactor con propileno adicional. La primera fase de polimerización transcurrió a la introducción del catalizador. Al final de la primera fase de polimerización, todo el contenido del reactor se mantuvo en el reactor. Al principio de la segunda fase, se añadió el disolvente (tal como tolueno o hexano) al reactor, seguido por la introducción de etileno. Después, en sucesión, dieno y eliminador adicional (si se usa) y se añadió el segundo catalizador preactivado al reactor. Después, se calentó el reactor a una temperatura deseada y se controló a una presión deseada por ajuste de la presión de la alimentación de etileno. Se alimentó el etileno a solicitud para mantener una presión del reactor relativamente constante durante la segunda reacción de polimerización. La presión de alimentación de etileno indicada en la Tabla 1A fue la diferencia de presión en el reactor al final de la primera fase y la presión de la línea de alimentación de etileno durante la segunda fase. La segunda fase de la reacción de polimerización terminó cuando se produjo la cantidad de polímero deseada. Después, se dejó enfriar el reactor y salieron monómero y disolvente (diluyente) no reaccionados a la atmósfera. La mezcla resultante, que contenía en su mayoría disolvente, polímero y monómeros no reaccionados, se recogió en una caja de recogida y se secó primero con aire en una campana para evaporar la mayoría del disolvente y después se secó en una estufa de vacío a una temperatura de aproximadamente 90°C durante aproximadamente 12 horas.

Para los Ejemplos 1-1 y 1-2, al final de la primera fase de polimerización, se inyectaron aproximadamente 12 ml de

ES 2 400 817 T3

aire al reactor con aproximadamente 100 ml de disolvente para desactivar parcialmente el catalizador usado en la primera fase. El medio de reacción se mantuvo en mezclado apropiado durante aproximadamente 8 a 15 minutos para permitir buen contacto catalizador-aire previamente a la segunda fase de polimerización. Se usó eliminador adicional en la segunda fase de polimerización.

- 5 Los detalles de las condiciones experimentales y las propiedades de las mezclas poliméricas resultantes se enumeran en las Tablas 1A y 1B a continuación.

TABLA 1A

Ejemplo N°	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
Primera fase de polimerización						
Temperatura (°C)	70	70	70	70	70	70
Cantidad de catalizador soportado (mg)	12	10	9,4	7,5	9	20
Propileno (ml)	600	600	500	500	500	500
TEAL (1% en moles) (ml)	2	2	2	2	2	2
H2 (mmoles)	20,9	20,9	20,9	20,9	20,9	0
Tiempo de reacción (min)	40	30	30	20	25	60
Segunda fase de polimerización						
Temperatura (°C)	75	75	80	100	100	75
Catalizador	B	B	B	C	C	B
Cantidad de catalizador (mg)	4	4,2	3	2	2	4
Propileno (ml)	100	100	0	0	0	100
Presión de alimentación de etileno kPa (psi)	1.586 (230)	1.586 (230)	1.586 (230)	1.586 (230)	1.586 (230)	1.586 (230)
Agente de reticulación	Decadieno	Decadieno	VNB	Decadieno	VNB	Decadieno
Cantidad de agente de reticulación (ml)	40	40	50	100	100	100
Tolueno (ml)	800	800	800	800	800	800
TNOA (25% en peso) (ml)	12	12	0	0	0	0
Tiempo de reacción (min)	27	40	10	10	10	10
Rendimiento (g)	158	51,1	168	86	149	90,5
Tc en un máximo de enfriamiento primario (°C)	107,6	110,8	102,2	109,7	108,6	108,1

(continúa)						
Tm en un máximo de enfriamiento primario (°C)	165,6	164,5	168,7	166,1	166,4	165,8
Calor de fusión en un máximo de fusión primario (J/g)	18,2	9,4	24,7	30,8	21,4	19,3
Tg (°C)	-49,4	-52,9	-47,4	-53,1	-54,1	-50,3
Tc en un máximo de enfriamiento secundario (°C)				89,0		
Tm en un máximo de fusión secundario (°C)	119,3	118,8	122,5	119,0	117,5	120,1
Calor de fusión de un máximo de fusión secundario (J/g)	20,8	19,5	14,4	2,7	3,7	9,7
Contenido en etileno (% en peso)	48,7	52,0				

TABLA 1B - Datos de extracción de disolvente para polímeros en los Ejemplos 1-1 a 1-6

Ejemplo N°	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
Precipitado de xileno (% en peso)	82,9	83,1	73,7	52,6	44,3	79,0
Insolubles de xileno (% en peso)	9,8	1,5	0,5	1,7	2,7	11,3
Solubles de xileno (% en peso)	4,0	3,1	16,3	14,5	7,5	
Solubles de ciclohexano (% en peso)	3,4	12,4	9,6	31,1	45,5	2,0
Grado de reticulación (%)	57,1	8,6	1,7	3,7	4,9	53,9

El grado de reticulación se define como:

$$\text{Grado de reticulación} = \frac{\text{Porcentaje de insoluble de xileno}}{100 - \text{porcentaje de precipitado de xileno}} \times 100$$

5

El grado de reticulación también se refiere como el porcentaje de fracción insoluble en xileno del segundo polímero.

Todos los polímeros producidos en los Ejemplos 1-1 a 1-6 muestran máximos de fusión dobles y un máximo de enfriamiento solapado amplio en el segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento en las trazas de DSC. Se cree que la presencia del segundo máximo es debida a que el polímero procede del catalizador de Ziegler-Natta en la segunda fase de polimerización.

10

Los valores de Tg mostrados en la Tabla 1A anterior se refieren al componente elastomérico en los ejemplos de mezcla producida en el reactor. Los valores proporcionan una indicación de la naturaleza amorfa del componente elastomérico. La Tg del componente de polipropileno - situada principalmente en la fracción de precipitado de xileno - es en general aproximadamente 0°C, típica para homopolímeros de propileno semicristalinos.

ES 2 400 817 T3

Las mezclas poliméricas producidas en los Ejemplos 1-1 a 1-6 se mezclaron fundidas en un mezclador Brabender y se moldearon bajo compresión en placas y se ensayaron aplicaciones de elastómero termoplástico. Los datos de realización obtenidos usando el procedimiento descrito anteriormente se enumeran en la Tabla 2 y 3.

5 Las mezclas poliméricas producidas en los Ejemplos 1-1 a 1-6 también fueron curadas post reactor por vulcanización dinámica. La vulcanización se efectuó por técnicas convencionales dentro de un mezclador Brabender junto con los otros ingredientes añadidos enumerados en las Tablas 2 y 3. Se obtuvo hidruro de silicio DC 25804 (1,97%) de Dow Corning. El hidruro de silicio fue un polisiloxano con funcionalidad de hidruro de silicio. SP1045 es una resina fenólica obtenida en Schenectady International (Schenectady, Nueva York). Se obtuvo mezcla de catalizador de platino (PC085) (2,63%) en United Chemical Technologies Inc. La mezcla de catalizador incluía 10 0,0055 partes en peso de catalizador de platino y 2,49 partes en peso de aceite de parafina. Se obtuvo óxido de cinc en Zinc Corporation of America. Se obtuvo aceite de parafina Paralux 6001R en Chevron Oil Corporation. Se obtuvo cloruro estannoso anhidro en Mason Corp., U. S. Route 41, Schererville, IN. PP es homopolipropileno obtenido en Equistar bajo el nombre comercial de Equistar F008F. Los datos de realización obtenidos usando el procedimiento descrito anteriormente se enumeran en la Tabla 2 y 3. Las mejoras de mezclas poliméricas de curado dinámico se 15 indicaron por la mejora en las propiedades elastoméricas tales como deformación permanente por compresión y ganancia de peso.

TABLA 2

Polímero	1-1	1-2	1-6	1-1	1-2	1-6
Polímero (% en peso)	100	100	100	42,64	41,75	44,54
Paralux 6001 R (% en peso)	0	0	0	38,38	37,58	40,09
PP (% en peso)	0	0	0	12,79	14,61	8,91
SiH (DC 2-5084) (% en peso)	0	0	0	1,28	1,25	1,34
Pt (PC085) (% en peso)	0	0	0	3,41	3,34	3,56
Óxido de cinc (% en peso)	0	0	0	0,85	0,84	0,89
Cloruro estannoso (% en peso)	0	0	0	0,21	0,21	0,22
Dureza (Shore A)	92	80	87	80	77	78
Resistencia a la tracción última (MPa)	19,63	16,83	18,23	12,64	10,8	11,58
Elongación última (%)	526	563	480	672	640	522
módulo 100% (MPa)	8,37	4,17	9,2	4,66	3,89	4,99
Viscosidad LCR a 12.00l/s (Pa-s)	372	310	405	78	85	85
Deformación de la Tensión Interna (%)	28	17	27	20	16	16
Deformación permanente por compresión a 70°C/22 h (%)	62	78	65	37	33	36
Ganancia de Peso @121°C/24 h (%)	423		511	143	156	120

TABLA 3

Polímero	1-3	1-4	1-5	1-3	1-4	1-5
Polímero (% en peso)	100	100	100	44,54	42,64	40,90
Paralux 6001R (% en peso)	0	0	0	40,09	38,38	36,81
PP (% en peso)	0	0	0	8,91	12,79	16,36
SiH (DC 2-5084) (% en peso)	0	0	0	1,34	1,28	1,23
Pt (PC085) (% en peso)	0	0	0	3,56	3,41	3,27
Óxido de cinc (% en peso)	0	0	0	0,89	0,85	0,82
Cloruro estannoso (% en peso)	0	0	0	0,22	0,21	0,20
Dureza (Shore A)	90	89	72	72	76	77
Resistencia a la tracción última (MPa)	12,35	6,77	3,22	4,19	5,21	7,21
Elongación última (%)	590	198	217	359	302	238
Módulo 100% (MPa)	7,4	6,63	3,19	3,39	4,12	4,89
Viscosidad LCR a 12.001/s (Pa-s)	313	258	296	60	95	87
Deformación de la Tensión Interna (%)	40	62	50	40	31	16
Deformación permanente por compresión a 70°C/22 h (%)	87	90	95	79	60	38
Ganancia de Peso @121°C/24 h (%)	382	284	395	83	155	105

5 La morfología de la mezcla polimérica producida en el Ejemplo 1-1 se examinó usando MFA según el procedimiento descrito anteriormente y el resultado se muestra en la Figura 1. Se observó que el caucho estaba en la fase de partículas discretas embebidas en matriz de polipropileno. También se observó la inclusión de polipropileno en el interior de las partículas discretas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una mezcla polimérica que comprende un primer polímero termoplástico con una cristalinidad de al menos 30% y un segundo polímero con una cristalinidad menor que 20% y estando al menos parcialmente reticulada, comprendiendo el procedimiento:
- 5 (a) polimerizar al menos un primer monómero en una primera zona de reacción en fase de suspensión en presencia de un primer catalizador soportado en condiciones para producir dicho primer polímero termoplástico, comprendiendo dicho primer catalizador un catalizador de Ziegler-Natta y
- (b) poner en contacto al menos parte de dicho primer polímero con al menos un segundo monómero diferente de dicho primer monómero y al menos un polieno en una segunda zona de reacción en fase disolución en presencia de un segundo catalizador que comprende un catalizador de metaloceno en condiciones suficientes para polimerizar dicho segundo monómero y reticular al menos parcialmente dicho segundo polímero de manera que dicho segundo polímero comprende al menos una fracción que es insoluble en xileno.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho primer polímero termoplástico es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con menos de 10% en peso de al menos un comonómero.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho al menos un comonómero comprende etileno o una olefina C₄ a C₁₂.
4. El procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que dicho segundo monómero comprende etileno.
5. El procedimiento según las reivindicaciones 1-4, en el que dicho segundo polímero es un copolímero de propileno con de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 70% en peso de dicho al menos un segundo monómero que comprende etileno.
- 20 6. El procedimiento según las reivindicaciones 1-5, en el que dicha mezcla polimérica comprende una mezcla heterogénea en que dicho primer polímero comprende una fase continua de la mezcla y dicho segundo polímero está en la forma de partículas dispersadas en dicha fase continua.
7. El procedimiento según las reivindicaciones 1-6, en el que dicha mezcla polimérica comprende una mezcla homogénea.
- 25 8. El procedimiento según las reivindicaciones 1-7, en el que dicho polieno presenta al menos dos grupos insaturados polimerizables.
9. El procedimiento según las reivindicaciones 1-8, en el que dicho polieno es un dieno.
10. El procedimiento según las reivindicaciones 1-8, en el que dicho polieno se selecciona del grupo que consiste en un α , ω -dieno, un dieno de anillo condensado y uno de puente alicíclico multi-anillo.
- 30 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho α , ω -dieno es 1,9-decadieno.
12. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho dieno de anillo condensado y de puente alicíclico multi-anillo es 5-vinil-2-norborneno.
13. El procedimiento según las reivindicaciones 1-12, en el que dicha fracción insoluble en xileno comprende al menos 4% en peso de dicho segundo polímero.
- 35 14. El procedimiento según las reivindicaciones 1-12, en el que dicha fracción insoluble en xileno comprende al menos 20% en peso de dicho segundo polímero.

Figura 1

