

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 851**

51 Int. Cl.:

**C08L 101/00** (2006.01)

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/26** (2006.01)

**C08L 67/02** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009 E 09725105 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2275493**

54 Título: **Composición de resina y uso de la misma**

30 Prioridad:

**27.03.2008 JP 2008084226**

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

**14.06.2013**

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)  
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome  
Minato-ku Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**KOMIYA, KAN**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 407 851 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de resina y uso de la misma.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de resina y a usos de las mismas. En más detalle, la presente invención se refiere a composiciones de resina que contienen un plástico de ingeniería de uso general, una resina de polipropileno y una resina de propileno modificada específica y que se moldean para dar artículos moldeados tales como partes de automóviles y partes de electrodomésticos. La invención también se refiere a usos de las composiciones.

**Antecedentes de la invención**

15 Las poliamidas tienen excelentes resistencia al calor y resistencia química y se usan generalmente como plásticos de ingeniería. Sin embargo, las poliamidas tienen propiedades de alta absorción de agua y reducen el módulo elástico o muestran mala estabilidad dimensional cuando absorben agua.

20 Para compensar tales defectos de las poliamidas, ha sido una práctica convencional combinar las poliamidas con polipropileno que es una resina no polar que tiene baja absorbabilidad de agua y excelente resistencia al calor. Son inmiscibles simplemente mezclando tal como amasando, y por tanto se usa un compatibilizador en el mezclado.

25 Por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer conectores de automóviles que se moldean a partir de una composición de poliamida que contiene una poliamida, un polipropileno, un polímero modificado obtenido introduciendo un grupo anhídrido de ácido en el polipropileno y/o un copolímero de compuesto aromático de vinilo/olefina y un oligómero de olefina o un compuesto aromático de vinilo/oligómero copolimerizado de olefina que es líquido y contiene un grupo anhídrido de ácido.

30 El documento de patente 1 describe que las composiciones de poliamida obtenidas añadiendo la resina de propileno modificada y el oligómero a poliamida y polipropileno logran una estabilidad dimensional y resistencia al calor mejoradas. Sin embargo, las composiciones de poliamida del documento de patente 1 contienen esencialmente el oligómero que tiene un grupo anhídrido de ácido y por tanto las composiciones de poliamida pueden mejorarse en propiedades tales como resistencia.

35 Además, el documento de patente 2 da a conocer materiales que forman polipropileno-poliamida termoplásticos que contienen al menos un homopolímero de polipropileno y/o un copolímero de polipropileno, una poliamida y un ácido carboxílico olefinicamente insaturado y/o un derivado de ácido carboxílico olefinicamente insaturado.

40 El documento de patente 2 describe que los materiales que forman polipropileno-poliamida termoplásticos tienen alta dureza, rigidez y estabilidad al termomoldeado. Sin embargo, los materiales que forman polipropileno-poliamida termoplásticos del documento de patente 2 pueden mejorarse en propiedades tales como compatibilidad entre el polipropileno y la poliamida.

45 Además, el documento de patente 3 da a conocer composiciones de resina de poliamida/poliolefina que contienen una resina de poliamida, una resina de polipropileno y una resina de poliolefina modificada.

50 El documento de patente 3 describe que las composiciones de resina de poliamida/poliolefina tienen alta resistencia al impacto y alta resistencia de soldadura. Las resinas de poliolefina modificadas del documento de patente 3 se obtienen añadiendo un anhídrido de ácido a una mezcla de una resina de polipropileno y una resina de polietileno. Las resinas modificadas tienen mala compatibilidad entre la resina de poliamida y la resina de polipropileno y por tanto pueden mejorarse en propiedades tales como aspecto y alargamiento por tracción.

Documento de patente 1: JP-A-H01-311580

55 Documento de patente 2: JP-A-H03-109452

Documento de patente 3: JP-A-H04-252264

60 El documento JP 60 110740 A describe una composición de polímero de propileno que comprende de 95 a 5 partes en peso de un polímero de propileno (A), de 5 a 95 partes en peso de una poliamida (B) y de 1 a 80 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de los componentes (A) y (B), de un copolímero al azar de propileno/ $\alpha$ -olefina modificado específico (D) obtenido polimerizando por injerto de 0,01 a 5 partes en peso de ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.

65 El documento JP 7 316423 A describe una composición de poliamida que comprende del 30 al 80% en peso de una poliamida (A), del 19 al 69% en peso de una resina de polipropileno cristalina (C) y del 1 al 30% en peso de un

copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina específico (B) obtenido modificando con ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado o un derivado del mismo.

5 El documento JP 62 158739 A describe una composición de resina de polipropileno que comprende 30-98 partes en peso de una resina de polipropileno (A), 1-69 partes en peso de una poliamida (B) y 1-49 partes en peso de una poliolefina modificada (C) obtenida haciendo reaccionar una mezcla de un polipropileno y un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de baja cristalinidad con ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.

### Sumario de la invención

10 Problemas que van a solucionarse mediante la invención

Un objeto de la presente invención es que se usa una resina de propileno modificada específica como compatibilizador para un plástico de ingeniería de uso general y una resina de polipropileno y las composiciones de resina que pueden obtenerse logran excelentes resistencia a la tracción y resistencia al impacto y tienen un excelente aspecto sin deterioro en las propiedades del plástico de ingeniería de uso general y la resina de propileno. Otro objeto de la invención es proporcionar usos de las composiciones.

20 Medios para solucionar el problema

Los presentes inventores estudiaron diligentemente y han encontrado que los problemas mencionados anteriormente en la técnica pueden solucionarse usando una resina de propileno modificada específica descrita a continuación como compatibilizador. La presente invención se ha completado basándose en el hallazgo.

25 Una composición de resina según la presente invención comprende del 20 al 80% en peso de un plástico de ingeniería de uso general (A), del 10 al 50% en peso de una resina de polipropileno (B) y del 1 al 30% en peso de una resina de propileno modificada (C) (en la que el total de (A), (B) y (C) es el 100% en peso), obteniéndose la resina de propileno modificada (C) modificando una composición de resina (C-3) que comprende del 5 al 30% en peso de un polipropileno (C-1) que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y del 70 al 95% en peso de un copolímero de propileno/1-buteno (C-2) que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) en el intervalo de 50 a 110°C medido mediante DSC (en la que el total de (C-1) y (C-2) es el 100% en peso).

35 El plástico de ingeniería de uso general (A) es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliamidas, poli(tereftalatos de etileno) y poli(tereftalatos de butileno).

40 La resina de polipropileno (B) es preferiblemente un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina C2 o C4-10 y tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El copolímero de propileno/1-buteno (C-2) tiene preferiblemente un calor de fusión  $\Delta H$  de más de 40 J/g.

El copolímero de propileno/1-buteno (C-2) preferiblemente:

45 (1) contiene unidades estructurales derivadas de propileno en una cantidad del 50 al 95% en moles y unidades estructurales derivadas de 1-buteno en una cantidad del 5 al 50% en moles;

(2) tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de nomás de 3,0 medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC); y

50 de manera particularmente preferible cumple además:

(4)  $-2,6M + 130 \leq T_m \leq -2,3M + 155$

55 en la que  $T_m$  es el punto de fusión (°C) medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y M es el contenido (% en moles) de unidades estructurales derivadas de 1-buteno.

La resina de propileno modificada (C) se obtiene preferiblemente modificando por injerto la composición de resina (C-3) con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.

60 Un aspecto de la presente invención se refiere a un artículo moldeado, fabricado moldeando la composición de resina.

El artículo moldeado es preferiblemente una parte de un automóvil o una parte de un electrodoméstico.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método caracterizado porque se usa del 1 al 30% en peso de una resina de propileno modificada (C) como compatibilizador para del 20 al 80% en peso de un plástico de ingeniería de uso general (A) y del 10 al 50% en peso de una resina de polipropileno (B) (en el que el total de (A), (B) y (C) es el 100% en peso), obteniéndose la resina de propileno modificada (C) modificando una composición de resina (C-3) que comprende del 5 al 30% en peso de un polipropileno (C-1) que tiene un punto de fusión (Tm) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y del 70 al 95% en peso de un copolímero de propileno/1-buteno (C-2) que tiene un punto de fusión (Tm) en el intervalo de 50 - 110°C medido mediante DSC (en el que el total de (C-1) y (C-2) es el 100% en peso).

#### 10 **Efectos ventajosos de la invención**

En las composiciones de resina de la presente invención, la resina de propileno modificada (C) compatibiliza el plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) homogéneamente. Las composiciones de resina tienen excelentes resistencia a la tracción y resistencia al impacto y un buen aspecto. Las composiciones de resina de la invención mantienen las propiedades inherentes del plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) tales como propiedades de baja absorción de agua, resistencia al calor, resistencia química y módulo de flexión. Por tanto, las composiciones de resina se moldean adecuadamente para dar productos moldeados tales como automóviles y electrodomésticos.

#### 20 **Realizaciones preferidas para llevar a cabo la invención**

La presente invención se describirá en detalle a continuación.

Una composición de resina según la presente invención contiene del 20 al 80% en peso de un plástico de ingeniería de uso general (A), del 10 al 50% en peso de una resina de polipropileno (B) y del 1 al 30% en peso de una resina de propileno modificada (C) (en la que el total de (A), (B) y (C) es el 100% en peso). La resina de propileno modificada (C) se obtiene modificando una composición de resina (C-3) que incluye del 5 al 30% en peso de un polipropileno (C-1) que tiene un punto de fusión (Tm) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y del 70 al 95% en peso de un copolímero de propileno/1-buteno (C-2) que tiene un punto de fusión (Tm) en el intervalo de 50 - 110°C medido mediante DSC (en la que el total de (C-1) y (C-2) es el 100% en peso).

(Plásticos de ingeniería de uso general (A))

Los plásticos de ingeniería de uso general usados en la presente invención no están particularmente limitados. Se usa generalmente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliamidas, poli(tereftalatos de etileno) y poli(tereftalatos de butileno). En la presente invención, los plásticos de ingeniería de uso general pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases de los mismos en combinación.

Las poliamidas para su uso en la presente invención no están particularmente limitadas e incluyen poliamidas alifáticas, poliamidas aromáticas y poliamidas semiaromáticas. De estas poliamidas, se usa preferiblemente la poliamida 6 debido a su fácil disponibilidad en el mercado y alta resistencia al calor.

Las poliamidas para su uso en la presente invención pueden producirse, por ejemplo, mediante polimerización por apertura de anillo de lactamas o similares. La lactama es preferiblemente  $\epsilon$ -caprolactama, en cuyo caso la polimerización por apertura de anillo da la poliamida 6.

Alternativamente, la poliamida para su uso en la presente invención puede producirse mediante la policondensación de un ácido dicarboxílico C4-12 y una diamina C2-13.

Los ejemplos típicos de los ácidos dicarboxílicos para la producción de poliamidas incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido dodecanodocarboxílico. Además, pueden usarse derivados de los mismos, incluyendo los ejemplos ésteres, cloruros de ácido y sales de amina. Éstos pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases de los mismos en combinación.

Los ejemplos típicos de las diaminas para la producción de poliamidas incluyen p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina y derivados de las mismas. Éstas pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases de las mismas en combinación.

Las poliamidas tienen generalmente un punto de fusión (Tm) de 175 a 330°C, y preferiblemente de 210 a 330°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Cuando la poliamida tiene un punto de fusión en este intervalo, la composición de resina de la presente invención muestra excelente resistencia al calor.

Los poli(tereftalatos de etileno) para su uso en la presente invención son copolímeros de etilenglicol y ácido tereftálico. Pueden usarse poli(tereftalatos de etileno) convencionalmente conocidos en la presente invención.

Por ejemplo, pueden usarse poli(tereftalatos de etileno) disponibles comercialmente que tienen un punto de fusión (T<sub>m</sub>) de 245 a 255°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

5 Los poli(tereftalatos de butileno) para su uso en la presente invención son copolímeros de 1,4-butanodiol y ácido tereftálico. Pueden usarse poli(tereftalatos de butileno) convencionalmente conocidos en la presente invención.

Por ejemplo, pueden usarse poli(tereftalatos de butileno) disponibles comercialmente que tienen un punto de fusión (T<sub>m</sub>) de 225 a 230°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

10 <Resinas de polipropileno (B)>

Las resinas de polipropileno (B) usadas en la presente invención no están particularmente limitadas. Generalmente, el punto de fusión (T<sub>m</sub>) de las mismas medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) no es inferior a 120°C, preferiblemente en el intervalo de 120 a 170°C, más preferiblemente de 120 a 160°C, y de manera particularmente preferible de 130 a 155°C.

La resina de polipropileno (B) es preferiblemente un polipropileno cristalino que tiene un índice isotáctico I.I. (componente insoluble de n-heptano en ebullición) de no menos del 75% en peso, y más preferiblemente en el intervalo del 75 al 99% en peso.

Las resinas de polipropileno (B) tienen habitualmente una densidad de 890 a 920 kg/m<sup>3</sup> y una velocidad de flujo del fundido (norma ASTM D1238, 230°C) de 0,1 a 20 g/10 min., preferiblemente de 1 a 10 g/10 min. Cuando la velocidad de flujo del fundido es de 1 g/10 min. o más, la composición de resina de la presente invención muestra excelentes propiedades de moldeo en estado fundido. Y es preferible que la velocidad de flujo del fundido sea de 10 g/10 min. o menos porque la resistencia de la composición de resina no se deteriora.

En una realización preferida, la resina de polipropileno (B) es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/α-olefina C2 o C4-10. El copolímero de propileno/α-olefina C2 o C4-10 como resina de polipropileno (B) contiene habitualmente unidades estructurales derivadas de la α-olefina C2 o C4-10 a no más del 10% en moles, y preferiblemente menos del 5% en moles.

Las α-olefinas incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno y similares. Pueden usarse una sola o dos o más clases de estas olefinas.

El copolímero puede ser un polipropileno al azar o un polipropileno de bloque, y es más preferiblemente un polipropileno al azar.

Las resinas de polipropileno (B) pueden producirse con un componente de catalizador de titanio sólido (catalizador de Ziegler) o un componente de catalizador de compuesto de metaloceno. Pueden usarse productos disponibles comercialmente como resinas de polipropileno (B), incluyendo los ejemplos Prime Polypro™ F113G (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.) y Prime Polypro™ CJ700 (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.).

45 <Resinas de propileno modificadas (C)>

Las resinas de propileno modificadas (C) para su uso en la presente invención se obtienen modificando una composición de resina (C-3) que contiene del 5 al 30% en peso de un polipropileno (C-1) que tiene un punto de fusión (T<sub>m</sub>) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y del 70 al 95% en peso de un copolímero de propileno/1-buteno (C-2) que tiene un punto de fusión (T<sub>m</sub>) en el intervalo de 50 a 110°C medido mediante DSC.

(Polipropilenos (C-1))

55 Los polipropilenos (C-1) tienen un punto de fusión (T<sub>m</sub>) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los polipropilenos en el presente documento pueden ser resinas de polipropileno que se describen como las resinas de polipropileno (B) y cumplen esta condición.

(Copolímeros de propileno/1-buteno (C-2))

60 Los copolímeros de propileno/1-buteno (C-2) (a continuación en el presente documento, denominados también propileno/1-buteno (C-2)) no están particularmente limitados siempre que tengan un punto de fusión (T<sub>m</sub>) en el intervalo de 50 a 110°C medido mediante DSC o no muestren un pico de punto de fusión en DSC. Pueden usarse diversos copolímeros como los copolímeros (C-2).

65 El copolímero (C-2) es un copolímero de propileno/1-buteno.

Los copolímeros de propileno/1-buteno (C-2) tienen preferiblemente un calor de fusión ( $\Delta H$ ) que está por encima de 40 J/g, más preferiblemente no inferior a 41 J/g, de manera particularmente preferible no inferior a 46 J/g, y es preferiblemente de no más de 70 J/g, más preferiblemente de no más de 60 J/g, de manera particularmente preferible de no más de 50 J/g.

El copolímero de propileno/1-buteno cumple preferiblemente los requisitos (1) a (2) a continuación y más preferiblemente cumple además el requisito (4) a continuación.

(1) El copolímero contiene unidades estructurales derivadas de propileno en una cantidad del 50 al 95% en moles y unidades estructurales derivadas de 1-buteno en una cantidad del 5 al 50% en moles.

(2) El copolímero tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de no más de 3,0 medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

(4) El copolímero cumple la relación:  $-2,6M + 130 \leq T_m \leq -2,3M + 155$  en la que  $T_m$  es el punto de fusión ( $^{\circ}C$ ) medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y  $M$  es el contenido (% en moles) de unidades estructurales derivadas de 1-buteno.

Estos requisitos se describirán a continuación.

[Requisito (1)]

Según el requisito (1), el copolímero de propileno/1-buteno contiene unidades estructurales derivadas de propileno en una cantidad del 50 al 95% en moles, preferiblemente del 55 al 93% en moles, más preferiblemente del 60 al 90% en moles, de manera particularmente preferible del 60 al 79% en moles, y unidades estructurales derivadas de 1-buteno en una cantidad del 5 al 50% en moles, preferiblemente del 7 al 45% en moles, más preferiblemente del 10 al 40% en moles, de manera particularmente preferible del 21 al 40% en moles.

Cuando el contenido de unidades estructurales derivadas de 1-buteno es del 5% en moles o más, el copolímero obtenible puede compatibilizar el plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) homogéneamente para dar una composición de resina que tiene excelentes resistencia a la tracción, resistencia al impacto y aspecto. Cuando el contenido es de no más del 50% en moles, se obtienen excelentes propiedades de manipulación en la producción de las composiciones de resina de la presente invención.

El copolímero de propileno/1-buteno puede contener unidades estructurales derivadas de  $\alpha$ -olefinas distintas de propileno y 1-buteno en cantidades no perjudiciales para los objetos de la presente invención, por ejemplo no más del 10% en moles.

[Requisito (2)]

Según el requisito (2), el copolímero de propileno/1-buteno tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de no más de 3,0, preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 3,0, y más preferiblemente de 2,0 a 2,5 medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La distribución de peso molecular en el presente documento es en cuanto al polipropileno. Cuando la  $M_w/M_n$  está en el intervalo anterior, el copolímero de propileno/1-buteno tiene un bajo contenido de componentes de bajo peso molecular.

La  $M_w/M_n$  puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel en condiciones que se describirán más adelante en los ejemplos de trabajo.

El copolímero de propileno/1-buteno tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) medido mediante calorimetría diferencial de barrido en el intervalo de 50 a  $110^{\circ}C$ , más preferiblemente de 60 a  $100^{\circ}C$ , todavía más preferiblemente de 65 a  $90^{\circ}C$ , y de manera particularmente preferible de 76 a  $90^{\circ}C$ .

El punto de fusión ( $T_m$ ) es de  $50^{\circ}C$  o más porque se logran buenas propiedades de manipulación en la producción de las composiciones de resina de la presente invención. El punto de fusión es de no más de  $110^{\circ}C$  porque el copolímero obtenible puede compatibilizar el plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) homogéneamente para dar una composición de resina que tiene excelentes resistencia a la tracción, resistencia al impacto y aspecto.

El punto de fusión puede determinarse usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC). En detalle, puede colocarse una muestra que pesa aproximadamente 5 mg en un recipiente de aluminio, calentarse hasta  $200^{\circ}C$ , mantenerse a  $200^{\circ}C$  durante 5 minutos, enfriarse hasta  $-40^{\circ}C$  a una velocidad de  $10^{\circ}C/min.$ , mantenerse a  $-40^{\circ}C$  durante 5 minutos y calentarse a una velocidad de aumento de la temperatura de  $10^{\circ}C/min.$  El punto de fusión puede determinarse a partir de una curva endotérmica registrada durante el aumento de la temperatura.

## ES 2 407 851 T3

En una realización preferida, el copolímero de propileno/1-buteno cumple además el siguiente requisito (4), y más preferiblemente cumple además cualquiera de los requisitos (5) a (8).

[Requisito (4)]

- 5 Según el requisito (4), el copolímero de propileno/1-buteno cumple la relación:
- $$-2,6M + 130 \leq T_m \leq -2,3M + 155$$
- 10 en la que  $T_m$  es el punto de fusión (°C) medido mediante calorimetría diferencial de barrido y  $M$  es el contenido (% en moles) de unidades estructurales derivadas de 1-buteno.

15 Cuando el punto de fusión ( $T_m$ ) está en el intervalo mencionado anteriormente y el copolímero cumple la relación anterior, se logra un equilibrio excelente entre las propiedades de manipulación en la producción de las composiciones de resina de la presente invención y los efectos de compatibilización para el plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B).

[Requisito (5)]

- 20 Según el requisito (5), el copolímero de propileno/1-buteno tiene una velocidad de flujo del fundido ("*melt flow rate*", MFR) determinada según la norma ASTM D1238 a 230°C y 2,16 kg de carga en el intervalo de 0,01 a 1000 g/10 min., preferiblemente de 0,1 a 100 g/10 min., y más preferiblemente de 1 a 20 g/10 min. Es preferible que la MFR no sea inferior a 0,01 g/10 min. porque la composición de resina de la presente invención muestra excelentes propiedades de moldeo en estado fundido. Es preferible que la MFR no sea superior a 1000 g/10 min.
- 25 porque la composición de resina no padece deterioro en las propiedades mecánicas.

[Requisito (6)]

- 30 Según el requisito (6), el copolímero de propileno/1-buteno tiene un valor de parámetro  $B$  que indica la aleatoriedad en la distribución de las secuencias de comonomero en el intervalo de 1,0 a 1,5, preferiblemente de 1,0 a 1,3 y más preferiblemente de 1,0 a 1,2.

35 Es preferible que el valor  $B$  esté en el intervalo anterior porque el propileno y 1-buteno se copolimerizan más uniformemente y el copolímero obtenible puede compatibilizar el plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) homogéneamente.

El valor de parámetro  $B$  se ha propuesto por Coleman *et al.* (B.D. Coleman y T.G. Fox, J. Polym. Sci., A1, 3183 (1963)) y se define tal como sigue:

40 
$$B = P_{12}/(2P_1 \cdot P_2)$$

En la ecuación anterior,  $P_1$  y  $P_2$  representan el contenido de un primer monómero y un segundo monómero, respectivamente, y  $P_{12}$  es la proporción de secuencias de (primer monómero)-(segundo monómero) en relación con las secuencias de díada totales. Cuando el valor de  $B$  es 1, el copolímero sigue la distribución de Bernoulli. Cuando  $B < 1$ , el copolímero es un copolímero de bloque. Cuando  $B > 1$ , el copolímero es un copolímero alternante.

45

[Requisito (7)]

- 50 Según el requisito (7), el copolímero de propileno/1-buteno cumple la relación:  $C \geq -1,5M + 75$  en la que  $C$  es la cristalinidad [%] medida mediante difracción de rayos X y  $M$  es el contenido [% en moles] de unidades estructurales derivadas de 1-buteno.

La cristalinidad ( $C$ ) del copolímero de propileno/1-buteno es habitualmente de no más del 65%, preferiblemente en el intervalo del 15 al 65% y más preferiblemente del 20 al 60%. Cuando la cristalinidad ( $C$ ) es del 15% o más, se logran buenas propiedades de manipulación en la producción de las composiciones de resina de la presente invención. Por otro lado, cuando la cristalinidad es de no más del 65%, el copolímero obtenible puede compatibilizar el plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) homogéneamente para dar una composición de resina que tiene excelentes resistencia a la tracción, resistencia al impacto y aspecto.

55

60 [Requisito (8)]

- Según el requisito (8), cuando el copolímero de propileno/1-buteno se analiza mediante espectrometría de  $^{13}\text{C}$ -RMN (disolución de hexaclorobutadieno, patrón de tetrametilsilano) con respecto al grupo metilo de la cadena lateral en la unidad estructural derivada de propileno que es la segunda unidad en (i) secuencias de tríada de unidades estructurales derivadas de propileno acopladas cabeza a cola o (ii) secuencias de tríada de propileno/buteno compuestas por unidad(es) estructural(es) derivada(s) de buteno y unidad(es) estructural(es) derivada(s) de
- 65

propileno acoplada(s) cabeza a cola y que tienen la unidad estructural derivada de propileno como segunda unidad, las áreas de los picos observados a de 21,0 a 21,9 ppm representan no menos del 90%, preferiblemente no menos del 92% y más preferiblemente no menos del 94% del total de las áreas a de 19,5 a 21,9 ppm como el 100%. Cuando el área del pico está en este intervalo, se reduce el contenido de componentes de bajo punto de ebullición que tienen baja estereorregularidad.

La estereorregularidad del copolímero de propileno/1-buteno según la presente invención puede evaluarse basándose en la tacticidad de tríadas (fracción de mm).

En un copolímero al azar de propileno/buteno-1 como ejemplo, la fracción de mm se define como una proporción de secuencias de tríadas que tienen los grupos metilo ramificados en la misma dirección, cuando todas las secuencias de tríadas de las unidades de propileno en la cadena de polímero que están acopladas cabeza a cola se muestran como una estructura en zigzag plana. La fracción de mm se determina a partir de un espectro de <sup>13</sup>C-RMN tal como se describe a continuación.

En la determinación de la fracción de mm a partir de un espectro de <sup>13</sup>C-RMN, se analizan las cadenas de polímero para determinar la fracción de mm de secuencias de tríadas que contienen unidad(es) de propileno, en detalle (i) secuencias de tríadas de unidades de propileno acopladas cabeza a cola y (ii) secuencias de tríadas de unidades de propileno/unidades de  $\alpha$ -olefina que están compuestas por unidad(es) de  $\alpha$ -olefina y unidad(es) de propileno acopladas cabeza a cola y que tienen la unidad de propileno como segunda unidad.

La fracción de mm se obtiene a partir de las intensidades de picos asignadas a los grupos metilo de las cadenas laterales en las segundas unidades (unidades de propileno) de las secuencias de tríadas (i) y (ii). Se facilita a continuación una descripción detallada.

Para obtener un espectro de <sup>13</sup>C-RMN del copolímero de propileno/1-buteno, se disuelve completamente el copolímero de propileno/1-buteno en un disolvente de bloqueo que consiste en hexaclorobutadieno y una pequeña cantidad de benceno deuterado en un tubo de muestra, y se analiza la muestra resultante mediante el método de desacoplamiento de protones completo a 120°C. Las condiciones de medición son tales que el ángulo de giro es de 45° y los intervalos de pulsos son al menos 3,4T<sub>1</sub> (T<sub>1</sub> es el tiempo de relajación longitudinal más largo del grupo metilo). Los grupos metileno y metino tienen un T<sub>1</sub> más corto que el grupo metilo, y por tanto todos los átomos de carbono en la muestra tendrán una tasa de recuperación de la magnetización del 99% o más en las condiciones anteriores. Los desplazamientos químicos se determinan basándose en tetrametilsilano, y el pico asignado al carbono del grupo metilo de la tercera unidad en secuencias de péntadas de unidades de propileno acopladas cabeza a cola (mmmm) se determina que es de 21,593 ppm y otros picos de carbono se determinan basándose en este pico.

Con respecto al espectro de <sup>13</sup>C-RMN del copolímero de propileno/1-buteno registrado tal como anteriormente, las regiones que tienen picos de carbono de metilo asignados a los grupos metilo de las cadenas laterales de las unidades de propileno (de aproximadamente 19,5 a 21,9 ppm) se dividen en la primera región de pico (de aproximadamente 21,0 a 21,9 ppm), la segunda región de pico (de aproximadamente 20,2 a 21,0 ppm) y la tercera región de pico (de aproximadamente 19,5 a 20,2 ppm).

En estas regiones, los grupos metilo de las cadenas laterales en las segundas unidades (unidades de propileno) de las secuencias de tríadas acopladas cabeza a cola (i) y (ii) dan picos tal como se muestra en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

Desplazamientos		Regiones de carbono de metilo (19,5-21,9 ppm)		
		Primera región (ppm) 21,0-21,9	Segunda región (ppm) 20,2-21,0	Tercera región (ppm) 19,5-20,2
Acoplamiento cabeza a cola	Secuencia (i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
	Secuencia (ii)	PPB (mm) BPB (mm)	PPB (mr) BPB (mr)  PPB (rr) BPB (rr)	

En la tabla 1, P indica una unidad derivada propileno y B indica una unidad derivada de la  $\alpha$ -olefina tal como buteno.

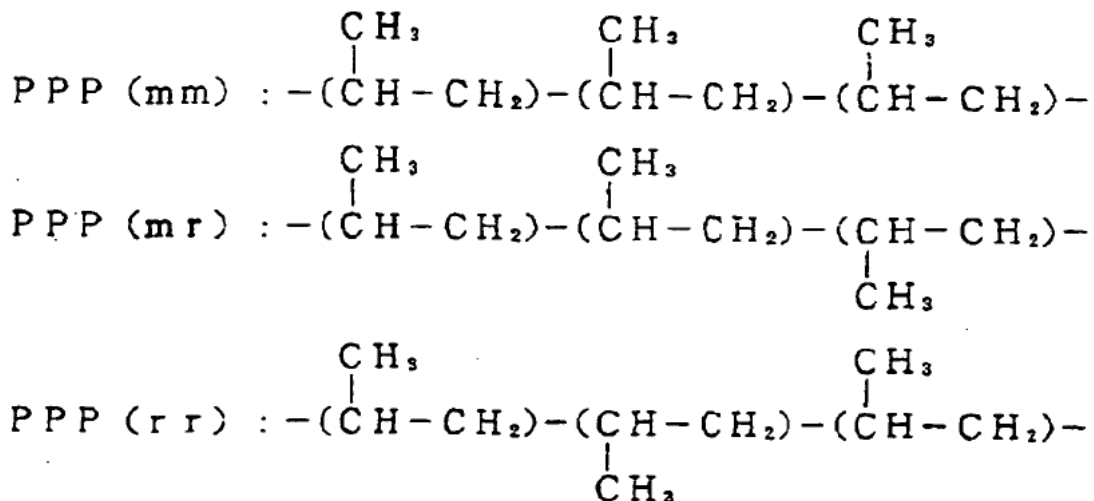
De las secuencias de tríadas acopladas cabeza a cola (i) y (ii) facilitadas en la tabla 1, las secuencias de tríadas (i) PPP (mm), PPP (mr) y PPP (rr) que consisten en tres unidades de propileno se ilustran a continuación en estructuras en zigzag planas que reflejan la dirección de ramificación de los grupos metilo. Estas ilustraciones de



PPP también se aplican a los acoplamientos mm, mr y rr en las secuencias de tríadas (ii) (PPB y BPB) que contienen unidad(es) de  $\alpha$ -olefina.

[Fórm. quím. 1]

5



En la primera región, los grupos metilo en las segundas unidades (unidades de propileno) de las secuencias de tríadas acopladas mm PPP, PPB y BPB experimentan resonancia.

10

En la segunda región, los grupos metilo en las segundas unidades (unidades de propileno) de las secuencias de tríadas acopladas mr PPP, PPB y BPB, y los grupos metilo en las segundas unidades (unidades de propileno) de las secuencias de tríadas acopladas rr PPB y BPB experimentan resonancia.

15

En la tercera región, los grupos metilo en las segundas unidades (unidades de propileno) de las secuencias de tríadas acopladas rr PPP experimentan resonancia.

Por consiguiente, la tacticidad de tríadas (fracción de mm) del elastómero de propileno es una proporción (porcentaje) del área de los picos observados en el intervalo de 21,0 a 21,9 ppm (la primera región) en relación con el total (100%) de las áreas de los picos encontrados dentro de 19,5 a 21,9 ppm (las regiones de carbono de metilo) según la medición mediante espectrometría de  $^{13}\text{C}$ -RMN (disolución de hexaclorobutadieno, patrón de tetrametilsilano) con respecto a los grupos metilo de las cadenas laterales en las segundas unidades de propileno de (i) las secuencias de tríadas de unidades de propileno acopladas cabeza a cola o (ii) las secuencias de tríadas de propileno/ $\alpha$ -olefina compuestas por unidad(es) de  $\alpha$ -olefina y unidad(es) de propileno acopladas cabeza a cola y que tienen la unidad de propileno como segunda unidad. Específicamente la fracción de mm puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación:

20

25

[Fórmula 1]

$$\begin{aligned}
 & \text{Intensidades de grupos metilo} \\
 \text{Fracción de mm (\%)} &= \frac{[\text{PPP (mm)} + \text{PPB (mm)} + \text{BPB (mm)}]}{\text{Intensidades de grupos metilo}} \times 100 \\
 & [\text{PPP (mm)} + \text{PPB (mm)} + \text{BPB (mm)} + \\
 & \text{PPP (mr)} + \text{PPB (mr)} + \text{BPB (mr)} + \\
 & \text{PPP (rr)} + \text{PPB (rr)} + \text{BPB (rr)}]
 \end{aligned}$$

30

El copolímero de propileno/1-buteno según la presente invención tiene la fracción de mm determinada del modo descrito anteriormente de habitualmente el 90% o más, preferiblemente el 92% o más y más preferiblemente el 94% o más.

35

El área de pico de los grupos metilo C puede obtenerse a partir del área de pico de los grupos metino adyacentes (con resonancia a casi 31,3 ppm). El área de pico de los grupos metilo D es la mitad de las áreas de picos

combinadas de los carbonos de metileno  $\alpha$  y  $\beta$  en la estructura (iv) (con resonancia a casi 34,3 ppm y casi 34,5 ppm). El área de pico de los grupos metilo D' puede obtenerse a partir del área de pico de los grupos metino (con resonancia a casi 33,3 ppm) adyacentes a los grupos metilo de los grupos metilo E' en la estructura (v). El área de pico de los grupos metilo E puede obtenerse a partir del área de pico de los carbonos de metino adyacentes (con resonancia a casi 33,7 ppm). El área de pico de los grupos metilo E' puede obtenerse a partir del área de pico de los carbonos de metino adyacentes (con resonancia a casi 33,3 ppm).

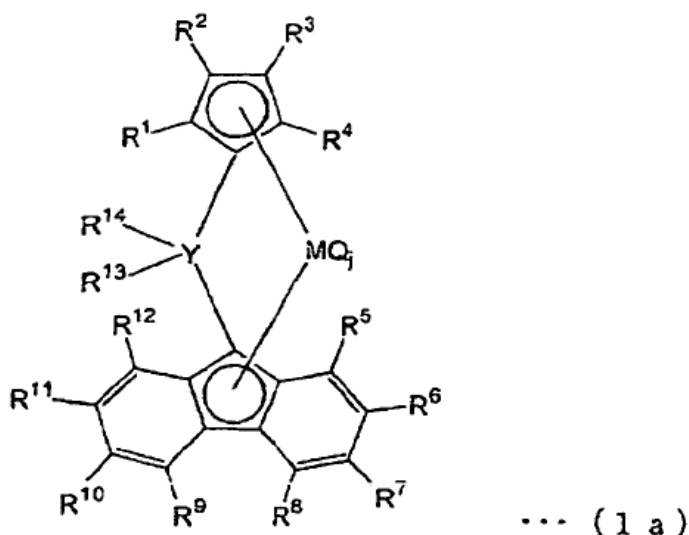
Por consiguiente, la resta de estas áreas de picos de las áreas de picos totales en las regiones segunda y tercera da un área de los picos asignados a los grupos metilo en las secuencias de tríadas de unidades de propileno acopladas cabeza a cola (i) y (ii).

La fracción de mm se calcula según la fórmula descrita anteriormente basándose en el área de pico de los grupos metilo en las secuencias de tríadas de unidades de propileno acopladas cabeza a cola (i) y (ii) proporcionada mediante la resta anterior. Los picos de carbono respectivos encontrados en el espectro pueden asignarse con referencia a la bibliografía (Polymer, 30, 1350 (1989)).

El copolímero de propileno/1-buteno (C-2) puede obtenerse favorablemente copolimerizando propileno y 1-buteno y opcionalmente pequeñas cantidades de otras olefinas según se requiera en presencia de un catalizador de Ziegler o un catalizador que contiene un compuesto de metaloceno. En particular, desde el punto de vista de las propiedades de manipulación en el moldeo de las composiciones de resina obtenibles, el copolímero (C-2) se produce preferiblemente usando un componente de catalizador de compuesto de metaloceno. Por ejemplo, el copolímero puede producirse mediante métodos descritos en los documentos WO 2004/087775 y WO 01/27124.

En una realización más preferida, el copolímero de propileno/1-buteno (C-2) para su uso en la presente invención se produce copolimerizando propileno y 1-buteno en presencia de un catalizador que contiene un compuesto de metal de transición (1a) representado por la fórmula (1a) a continuación. En el presente documento, el catalizador que contiene el compuesto de metal de transición (1a) contiene preferiblemente junto con el compuesto de metal de transición (1a) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (2a) compuestos organometálicos, (2b) oxocompuestos de organoaluminio y (2c) compuestos que pueden reaccionar con el compuesto de metal de transición (1a) para formar un par iónico.

[Fórm. quím. 2]



En la fórmula (1a),  $R^1$  y  $R^3$  son cada uno un átomo de hidrógeno;  $R^2$  y  $R^4$  se seleccionan cada uno de grupos hidrocarbonados y grupos que contienen silicio y pueden ser iguales o diferentes entre sí;  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se seleccionan cada uno de átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados y grupos que contienen silicio y pueden ser iguales o diferentes entre sí; pueden unirse entre sí grupos sustituyentes adyacentes de  $R^5$  a  $R^{12}$  para formar un anillo;  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son iguales o diferentes entre sí y pueden unirse entre sí para formar un anillo; M es un metal de transición del grupo 4; Y es un átomo de carbono; Q es un halógeno, un grupo hidrocarbonado, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede coordinarse por medio de un par solitario de electrones, y pueden ser iguales o diferentes cuando son varios; y j es un número entero que oscila entre 1 y 4.

Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados incluyen grupos hidrocarbonados lineales tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo alilo, grupo n-butilo, grupo n-pentilo, grupo n-hexilo, grupo n-heptilo, grupo n-

octilo, grupo n-nonilo y grupo n-decanilo; grupos hidrocarbonados ramificados tales como grupo isopropilo, grupo terc-butilo, grupo amilo, grupo 3-metilpentilo, grupo 1,1-dietilpropilo, grupo 1,1-dimetilbutilo, grupo 1-metil-1-propilbutilo, grupo 1,1-propilbutilo, grupo 1,1-dimetil-2-metilpropilo y grupo 1-metil-1-isopropil-2-metilpropilo; grupos hidrocarbonados cíclicos saturados tales como grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo, grupo ciclooctilo, grupo norbornilo y grupo adamantilo; grupos hidrocarbonados cíclicos insaturados tales como grupo fenilo, grupo toliolo, grupo naftilo, grupo bifenilo, grupo fenantrilo y grupo antraceno; grupos hidrocarbonados saturados sustituidos con grupos hidrocarbonados cíclicos insaturados, tales como grupo bencilo, grupo cumilo, grupo 1,1-difeniletilo y grupo trifenilmetilo; y grupos hidrocarbonados que contienen heteroátomos tales como grupo metoxilo, grupo etoxilo, grupo fenoxilo, grupo furilo, grupo N-metilamino, grupo N,N-dimetilamino, grupo N-fenilamino, grupo pirrilo y grupo tienilo.

Los ejemplos de los grupos que contienen silicio incluyen grupo trimetilsililo, grupo trietilsililo, grupo dimetilfenilsililo, grupo difenilmetilsililo y grupo trifenilsililo.

Los grupos sustituyentes adyacentes de  $R^5$  a  $R^{12}$  pueden unirse entre sí para formar un anillo. Los ejemplos de tales grupos fluorenilo sustituidos incluyen grupo benzofluorenilo, grupo dibenzofluorenilo, grupo octahidrodibenzofluorenilo, grupo octametiloctahidrodibenzofluorenilo y grupo octametiltetrahidrodiciclohexafluorenilo.

$R^{13}$  y  $R^{14}$  son iguales o diferentes entre sí y pueden unirse entre sí para formar un anillo.

En la fórmula (1a),  $R^2$  y  $R^4$  que son los grupos sustituyentes en el anillo de ciclopentadienilo son preferiblemente grupos hidrocarbonados C1-20. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados C1-20 incluyen los grupos hidrocarbonados mencionados anteriormente. Más preferiblemente,  $R^2$  es un grupo sustituyente voluminoso tal como grupo terc-butilo, grupo adamantilo o grupo trifenilmetilo, y  $R^4$  es un grupo sustituyente estéricamente más pequeño que  $R^2$ , tal como grupo metilo, grupo etilo o grupo n-propilo. Tal como se usa en el presente documento, las palabras "estéricamente más pequeño" significan el volumen que ocupa el grupo sustituyente.

De los grupos sustituyentes  $R^5$  a  $R^{12}$  en el anillo de fluoreno en la fórmula (1a), arbitrariamente dos o más grupos de  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son preferiblemente grupos hidrocarbonados C1-20. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados C1-20 incluyen los grupos hidrocarbonados mencionados anteriormente. Para el fin de facilidad de síntesis del ligando, el anillo de fluoreno es preferiblemente simétrico, en detalle  $R^6$  y  $R^{11}$  son los mismos grupos y  $R^7$  y  $R^{10}$  son los mismos grupos. En una de tales realizaciones preferidas,  $R^6$  y  $R^7$  forman un anillo alifático (AR-1) y  $R^{10}$  y  $R^{11}$  forman un anillo alifático (AR-2) idéntico al anillo alifático (AR-1).

En referencia a la fórmula (1a), Y que forma un puente entre el anillo de ciclopentadienilo y el anillo de fluorenilo es un átomo de carbono.

En la fórmula (1a), M indica un metal de transición del grupo 4 tal como Ti, Zr o Hf; Q indica un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede coordinarse por medio de un par solitario de electrones, y pueden ser iguales o diferentes cuando son varios; y j es un número entero de 1 a 4. Cuando j es 2 o mayor, la pluralidad de Q puede ser igual o diferente. Los halógenos incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Ejemplos de los grupos hidrocarbonados son los descritos anteriormente. Los ligandos aniónicos a modo de ejemplo incluyen grupos alcoxilo tales como metoxilo, terc-butoxilo y fenoxilo; grupos carboxilato tales como acetato y benzoato; y grupos sulfonato tales como mesilato y tosilato. Los ligandos neutros que pueden coordinarse por medio de un par solitario de electrones incluyen compuestos de organofósforo tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilmetilfosfina; y éteres tales como tetrahidrofurano, dietil éter, dioxano y 1,2-dimetoxietano. En una realización preferida, al menos un Q es un átomo de halógeno o un grupo alquilo.

Los ejemplos de los compuestos de metal de transición (1a) incluyen pero no se limitan a dicloruro de dimetilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)fluorenilzirconio, dicloruro de isopropilideno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de isopropilideno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de isopropilideno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(fluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio y dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)zirconio.

Los catalizadores que se usan adecuadamente en la producción de los copolímeros de propileno/1-buteno (C-2) para su uso en la presente invención contienen, junto con el compuesto de metal de transición (1a) descrito anteriormente, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (2a) compuestos organometálicos, (2b) oxocompuestos de organoaluminio y (2c) compuestos que pueden reaccionar con el compuesto de metal de transición (1a) para formar un par iónico. Estos compuestos (2a), (2b) y (2c) no están particularmente limitados. Los compuestos preferidos incluyen los descritos en los documentos WO 2004/087775 y WO 01/27124. Se describen a continuación compuestos a modo de ejemplo.

Como compuestos organometálicos (2a), se usan los siguientes compuestos orgánicos de metales del grupo 1, 2, 12 y 13.

(2a-1) Compuestos de organoaluminio representados por la fórmula:  $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$

en la que  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y son cada uno un grupo hidrocarbonado de 1 a 15, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno,  $0 < m \leq 3$ ,  $0 \leq n < 3$ ,  $0 \leq p < 3$ ,  $0 \leq q < 3$  y  $m + n + p + q = 3$ . Los ejemplos específicos de tales compuestos incluyen hidruro de trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y diisobutilaluminio.

(2a-2) Compuestos de complejo de alquilo de aluminio y metal del grupo 1, representados por la fórmula:  $M^2AIR^a_4$

en la que  $M^2$  es Li, Na o K, y  $R^a$  es un grupo hidrocarbonado de 1 a 15, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de tales compuestos incluyen  $LiAl(C_2H_5)_4$  y  $LiAl(C_7H_{15})_4$ .

(2a-3) Compuestos de dialquilo de metal del grupo 2 ó 12, representados por la fórmula:  $R^aR^bM^3$

en la que  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y son cada uno un grupo hidrocarbonado de 1 a 15, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y  $M^3$  es Mg, Zn o Cd.

De los compuestos organometálicos (2a) anteriores, se prefieren los compuestos de organoaluminio. Los compuestos organometálicos (2a) pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases de los mismos en combinación.

Los oxicompuestos de organoaluminio (2b) pueden ser aluminóxanos convencionalmente conocidos, u oxicompuestos de organoaluminio insolubles en benceno tal como se dan a conocer en el documento JP-A-H02-78687.

Por ejemplo, los aluminóxanos convencionalmente conocidos pueden prepararse mediante los siguientes procedimientos, y se obtienen habitualmente como una disolución en un disolvente hidrocarbonado.

1) Se añade un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio a una suspensión de medio hidrocarbonado de un compuesto que contiene agua adsorbida o una sal que contiene agua de cristalización (tal como cloruro de magnesio hidratado, sulfato de cobre hidratado, sulfato de aluminio hidratado, sulfato de níquel hidratado o cloruro ceroso hidratado), para hacer reaccionar el compuesto de organoaluminio con el agua adsorbida o el agua de cristalización.

2) Se deja que el agua, hielo o vapor de agua actúe directamente sobre un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio en un medio tal como benceno, tolueno, dietil éter o tetrahidrofurano.

3) Se hace reaccionar un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio con un óxido de organoestaño tal como óxido de dimetilestaño u óxido dibutilestaño en un medio tal como decano, benceno o tolueno.

El aluminóxano puede contener pequeñas cantidades de componentes organometálicos. Tras eliminarse por destilación el disolvente o compuesto de organoaluminio sin reaccionar de la disolución recuperada del aluminóxano, el aluminóxano obtenido puede redisolverse en un disolvente o suspenderse en un mal disolvente para el aluminóxano. Los ejemplos de los compuestos de organoaluminio usados en la preparación de los aluminóxanos incluyen los compuestos de organoaluminio mencionados anteriormente como compuestos de organoaluminio (2a-1). De esos compuestos, se prefieren trialquilaluminios y tricicloalquilaluminios, y se prefiere particularmente trimetilaluminio. Los compuestos de organoaluminio pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases de los mismos en combinación.

Los oxicompuestos de organoaluminio insolubles en benceno contienen habitualmente componentes de Al que se disolverán en benceno a 60°C en una cantidad del 10% o menos, preferiblemente del 5% o menos y de manera particularmente preferible del 2% o menos en cuanto a átomos de Al. Es decir, los oxicompuestos de organoaluminio son preferiblemente insolubles o apenas solubles en benceno. Los oxicompuestos de organoaluminio (2b) pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases de los mismos en combinación.

Los compuestos (2c) que pueden reaccionar con el compuesto de metal de transición (1a) para formar un par iónico incluyen ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano y compuestos de carborano tal como se dan a conocer en los documentos JP-A-H01-501950, JP-A-H01-502036, JP-A-H03-179005, JP-A-H03-179006, JP-A-H03-207703, JP-A-H03-207704 y la memoria descriptiva de la patente estadounidense n.º 5321106. Además, también pueden usarse heteropolícompuestos e isopolícompuestos. Los compuestos (2c) pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases de los mismos en combinación.

En la producción de los copolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina (C-2) para su uso en la presente invención, los

copolímeros (C-2) pueden producirse con actividad de polimerización particularmente alta cuando el catalizador contiene compuesto de metal de transición (1a) y el oxicompuerto de organoaluminio (2b) tal como metilaluminoxano.

5 Los catalizadores de polimerización para la producción de los copolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina (C-2) para su uso en la presente invención pueden contener un portador o un componente de cocatalizador según se requiera.

10 Tales catalizadores pueden prepararse mezclando los componentes respectivos directamente o después de que los componentes se soporten sobre portadores. Alternativamente, los componentes respectivos pueden añadirse al sistema de polimerización simultánea o sucesivamente.

15 En una realización preferida, el copolímero de propileno/1-buteno (C-2) para su uso en la presente invención se produce copolimerizando propileno y 1-buteno, y opcionalmente pequeñas cantidades de otras olefinas en presencia del catalizador mencionado anteriormente. En la copolimerización, los monómeros respectivos pueden usarse en cantidades tales que se logra la razón deseada de unidades estructurales en el copolímero de propileno/1-buteno (C-2) obtenible. En detalle, los monómeros se usan deseablemente en una razón molar de propileno/1-buteno de 50/50 a 95/5, preferiblemente de 55/45 a 93/7 y más preferiblemente de 60/40 a 90/10.

20 Las condiciones de copolimerización no están particularmente limitadas. Por ejemplo, la temperatura de polimerización puede estar habitualmente en el intervalo de -50 a +200°C, preferiblemente de 0 a 170°C, y la presión de polimerización puede oscilar generalmente entre presión normal y 10 MPaG, preferiblemente entre presión normal y 5 MPaG. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continua. En una realización, la polimerización puede realizarse en dos o más fases en diferentes condiciones de reacción. El peso molecular del copolímero de propileno/1-buteno (C-2) puede controlarse mediante la presencia de hidrógeno en el sistema de polimerización o cambiando la temperatura de polimerización. El peso molecular también puede controlarse ajustando la cantidad del compuesto (2a), (2b) o (2c) en el catalizador. Cuando se usa hidrógeno, la cantidad del mismo puede estar adecuadamente en el intervalo de aproximadamente 0,001 a 100 NL por 1 kg de los monómeros.

30 (Composiciones de resina (C-3))

⟨Composiciones de resina (C-3)⟩

35 Las composiciones de resina (C-3) para su uso en la presente invención contienen del 5 al 30% en peso del polipropileno (C-1) y del 70 al 95% en peso del copolímero de propileno/1-buteno (C-2).

40 Cuando la composición de resina (C-3) tiene una constitución química en el intervalo anterior, la composición de resina obtenible de la presente invención que contiene el plástico de ingeniería de uso general (A), la resina de polipropileno (B) y la resina de propileno modificada (C) tiene excelentes resistencia a la tracción, resistencia al impacto y aspecto. La constitución química anterior también garantiza que se logre alta productividad continua al modificar la composición de resina (C-3) con una prensa extrusora tal como se describe a continuación.

45 En la presente invención, la composición de resina (C-3) puede prepararse mediante cualquiera de los métodos convencionalmente conocidos. Por ejemplo, el polipropileno (C-1) y el copolímero de propileno/1-buteno (C-2) pueden mezclarse entre sí por medio de un aparato de mezclado tal como una mezcladora de dos cilindros, una mezcladora de cinta o una mezcladora Henschel y/o pueden amasarse juntos por medio de un dispositivo de amasado tal como una prensa extrusora, un rodillo de mezclado, una mezcladora Banbury o una amasadora.

50 La composición de resina (C-3) obtenida mediante el mezclado puede peletizarse o granularse con una prensa extrusora o similar y modificarse entonces para dar una resina de propileno modificada (C). Alternativamente, la composición de resina puede modificarse directamente para dar una resina de propileno modificada (C).

55 La resina de propileno modificada (C) para su uso en la presente invención puede obtenerse modificando la composición de resina (C-3). La composición de resina (C-3) puede modificarse habitualmente haciendo reaccionar por injerto un monómero polar con la composición de resina (C-3).

(Monómeros polares)

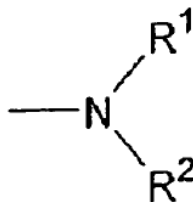
60 Los monómeros polares usados para la modificación incluyen compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo hidroxilo, compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo amino, compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo epoxi, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de los mismos.

65 Los ejemplos de los compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo hidroxilo incluyen (met)acrilatos tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxí-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, mono(met)acrilato de glicerol, mono (met)acrilato de pentaeritrol, mono(met)acrilato de trimetilolpropano, mono(met)acrilato de tetrametiloetano,

mono(met)acrilato de butanodiol, mono(met)acrilato de polietilenglicol y acrilato de 2-(6-hidroxihexanoiloxi)etilo; 10-undecen-1-ol, 1-octen-3-ol, 2-metanolnorborneno, hidroxiestireno, hidroxietil vinil éter, hidroxibutil vinil éter, N-metilolacrilamida, fosfato ácido de 2-(met)acroiloxietilo, monoalil éter de glicerol, alcohol alílico, aliloxietanol, 2-buten-1,4-diol y monoalcohol de glicerol.

Los ejemplos de los compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo amino incluyen monómeros de vinilo que tienen al menos un grupo amino o grupo amino sustituido tal como se ilustra a continuación:

[Fórm. quím. 3]



en la que R<sup>1</sup> indica un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo de 6 a 12, preferiblemente de 6 a 8 átomos de carbono. El grupo alquilo y el grupo cicloalquilo pueden tener un grupo sustituyente.

Los ejemplos de los compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo amino incluyen derivados de éster alquílico de ácido acrílico o ácido metacrílico tal como (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de propilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de aminopropilo, metacrilato de fenilaminoetilo y metacrilato de ciclohexilaminoetilo; derivados de vinilamina tales como N-vinildietilamina y N-acetilvinilamina; derivados de alilamina tales como alilamina, metacrilamina, N-metilacrilamina, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dimetilaminopropilacrilamida; derivados de acrilamida tales como acrilamida y N-metilacrilamida; aminoestirenos tales como p-aminoestireno; 6-aminohehexilsuccinimida y 2-aminoetilsuccinimida.

Los compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo epoxi son monómeros que tienen al menos uno o más enlaces insaturados polimerizables y al menos uno o más grupos epoxi en la molécula. Los ejemplos de los compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo epoxi incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo; ésteres mono y alquilglicídilicos de ácidos dicarboxílicos (el grupo alquilo en el caso de éster monoglicídílico tiene de 1 a 12 átomos de carbono) tal como maleato de monoglicidilo, maleato de diglicidilo, fumarato de monoglicidilo, fumarato de diglicidilo, crotonato de monoglicidilo, crotonato de diglicidilo, tetrahidroftalato de monoglicidilo, tetrahidroftalato de diglicidilo, itaconato de monoglicidilo, itaconato de diglicidilo, butenotricarboxilato de monoglicidilo, butenotricarboxilato de diglicidilo, citraconato de monoglicidilo, citraconato de diglicidilo, éster monoglicídílico de ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico (ácido ná dico™), éter diglicídílico del mismo, éster monoglicídílico de ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2-metil-2,3-dicarboxílico (ácido metilnádico™), éster diglicídílico del mismo, alilsuccinato de monoglicidilo y alilsuccinato de glicidilo; p-estirenocarboxilato de alquilglicidilo, alil glicidil éter, 2-metilalil glicidil éter, estireno-p-glicidil éter, 3,4-epoxi-1-buteno, 3,4-epoxi-3-metil-1-buteno, 3,4-epoxi-1-penteno, 3,4-epoxi-3-metil-1-penteno, 5,6-epoxi-1-hexeno y monóxido de vinilciclohexeno.

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos insaturados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido norbornenodicarboxílico y ácido biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5,6-dicarboxílico. Los ejemplos de los derivados de los mismos incluyen anhídridos de ácido, haluros de ácido, amidas, imidas y ésteres.

Los ejemplos de los derivados de ácido carboxílico insaturado incluyen cloruro de malenilo, malenilimida, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5,6-dicarboxílico, maleato de dimetilo, maleato de monometilo, maleato de dietilo, fumarato de dietilo, itaconato de dimetilo, citraconato de dietilo, tetrahidroftalato de dimetilo, biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5,6-dicarboxilato de dimetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de glicidilo, metacrilato de aminoetilo y metacrilato de aminopropilo.

De éstos, se prefieren ácido (met)acrílico, anhídrido maleico, (met)acrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo y metacrilato de aminopropilo. De los monómeros polares descritos anteriormente, los ácidos carboxílicos insaturados y los derivados de los mismos son preferibles porque están fácilmente disponibles en el mercado y no son caros. Es decir, la resina de propileno modificada (C) para su uso en la presente invención se obtiene preferiblemente modificando por injerto la composición de resina (C-3) con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.

(Preparación de resina de propileno modificada (C))

5 La resina de propileno modificada (C) usada en la presente invención se obtiene modificando la composición de resina (C-3) que contiene el polipropileno (C-1) y el copolímero de propileno/1-buteno (C-2). En una realización habitual, la composición de resina (C-3) se polimeriza por injerto con el monómero polar.

10 En la polimerización por injerto de la composición de resina (C-3) con el monómero polar descrita anteriormente, el monómero polar se usa generalmente en una cantidad del 0,1 al 100% en peso, y preferiblemente del 5 al 80% en peso basándose en el 100% en peso de la composición de resina (C-3).

15 La polimerización por injerto se realiza habitualmente en presencia de un iniciador radicalario. El iniciador radicalario puede ser un peróxido orgánico o un compuesto azo.

20 Los ejemplos de los peróxidos orgánicos incluyen peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxo)hexano-3, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 1,1-bis(t-butilperoxi)valerato, peróxido de benzoilo, peroxibenzoato de t-butilo, peróxido de acetilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de decanoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo y peróxido de m-toluido.

25 Los ejemplos de los compuestos azo incluyen azoisobutironitrilo y dimetilazoisobutironitrilo. Los iniciadores radicalarios pueden usarse adecuadamente en una cantidad de aproximadamente el 0,001 al 10% en peso basándose en el 100% en peso de la composición de resina (C-3).

30 Los iniciadores radicalarios pueden mezclarse directamente con la composición de resina (C-3) y el monómero polar o pueden usarse tras disolverse en una pequeña cantidad de disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos no están particularmente limitados siempre que los iniciadores radicalarios se disuelvan en los mismos. Los ejemplos de los disolventes orgánicos incluyen disolventes hidrocarbonatos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; disolventes hidrocarbonados alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano; disolventes hidrocarbonados alicíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano y decahidronaftaleno; hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y tetracloroetileno; disolventes de alcohol tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol y terc-butanol; disolventes de cetona tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; disolventes de éster tales como acetato de etilo y ftalato de dimetilo; y disolventes de éter tales como dimetil éter, dietil éter, di-n-amil éter, tetrahidrofurano y dioxianisol.

35 Pueden usarse sustancias reductoras en la polimerización por injerto del monómero polar en la composición de resina (C-3). El uso de sustancias reductoras aumenta la cantidad de injerto del monómero polar.

40 Los ejemplos de las sustancias reductoras incluyen ión hierro (II), ión cromo, ión cobalto, ión níquel, ión paladio, sulfitos, hidroxilamina, hidrazina y compuestos que contienen grupos tales como -SH,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NHNH}_2$  y  $-\text{COCH}(\text{OH})-$ .

45 Los ejemplos específicos de las sustancias reductoras incluyen cloruro ferroso, dicromato de potasio, cloruro de cobalto, nftenato de cobalto, cloruro de paladio, etanolamina, dietanolamina, N,N-dimetilanilina, hidrazina, etilmercaptano, ácido bencenosulfónico y ácido p-toluenosulfónico.

50 Las sustancias reductoras pueden usarse generalmente en una cantidad del 0,001 al 5% en peso, y preferiblemente del 0,1 al 3% en peso basándose en el 100% en peso de la composición de resina (C-3) en la presente invención. La composición de resina (C-3) puede modificarse por injerto con monómero polar mediante métodos convencionalmente conocidos. Por ejemplo, la composición de resina (C-3) puede disolverse en un disolvente orgánico, luego pueden añadirse el monómero polar, el iniciador radicalario y similares a la disolución, y puede calentarse la mezcla para realizar la reacción a de 70 a 200°C, preferiblemente de 80 a 190°C durante de 0,5 a 15 horas, preferiblemente de 1 a 10 horas.

55 Los disolventes orgánicos en el presente documento no están particularmente limitados siempre que puedan disolver la composición de resina (C-3). Los ejemplos de los mismos incluyen disolventes hidrocarbonados aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, y disolventes hidrocarbonados alifáticos tales como pentano, hexano y heptano.

60 En otra realización, la resina de propileno modificada (C) puede producirse sin ningún disolvente haciendo reaccionar la composición de resina (C-3) y el monómero polar en una prensa extrusora o similar. En este caso, la reacción se lleva a cabo deseablemente a no menos del punto de fusión de la composición de resina (C-3), en detalle de 120 a 250°C, durante de 0,5 a 10 minutos.

65 En la resina de propileno modificada (C), la cantidad de modificación (la cantidad de monómero polar injertado) está habitualmente en el intervalo del 0,05 al 50% en peso, preferiblemente del 0,1 al 20% en peso, más preferiblemente

## ES 2 407 851 T3

del 0,1 al 10% en peso y de manera particularmente preferible del 0 al 5% en peso basándose en el 100% en peso de la resina de propileno modificada (C).

5 La resina de propileno modificada (C) preparada tal como se describió anteriormente tiene habitualmente una velocidad de flujo del fundido de 0,1 a 2000 g/10 min., y preferiblemente de 1,0 a 1000 g/10 min. medida según la norma ASTM D1238 a 230°C y 2,16 kg de carga.

10 La resina de propileno modificada (C) tiene habitualmente una densidad de 875 a 900 kg/m<sup>3</sup>, y preferiblemente de 880 a 895 kg/m<sup>3</sup>. La resina de propileno modificada (C) tiene habitualmente una viscosidad limitante [ $\eta$ ] de 0,01 a 6 dl/g, y preferiblemente de 0,1 a 5 dl/g medida a 135°C en decalina. El punto de fusión de la resina de propileno modificada (C) está generalmente en el intervalo de 60 a 160°C, y la cristalinidad de la misma está habitualmente en el intervalo del 20 al 60%, y preferiblemente del 30 al 55%.

15 <Composiciones de resina que contienen plástico de ingeniería de uso general (A), resina de polipropileno (B) y resina de propileno modificada (C)>

20 Las composiciones de resina de la presente invención incluyen del 20 al 80% en peso, preferiblemente del 30 al 70% en peso del plástico de ingeniería de uso general (A), del 10 al 50% en peso, preferiblemente del 20 al 45% en peso de la resina de polipropileno (B), y del 1 al 30% en peso, preferiblemente del 3 al 25% en peso de la resina de propileno modificada (C) (en las que el total de (A), (B) y (C) es el 100% en peso).

25 Debido a que la composición de resina de la presente invención contiene la resina de propileno modificada (C) como compatibilizador, el plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) se compatibilizan homogéneamente en la composición de resina. Como resultado, la composición de resina muestra excelentes resistencia a la tracción y resistencia al impacto y tiene buen aspecto. Además, la composición de resina de la invención no padece deterioro en propiedades inherentes al plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) tales como propiedades de baja absorción de agua, resistencia al calor, resistencia química y módulo de flexión.

30 Las composiciones de resina de la presente invención pueden contener aditivos tales como estabilizadores térmicos, absorbentes UV, agentes antibloqueantes, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos además del plástico de ingeniería de uso general (A), la resina de polipropileno (B) y la resina de propileno modificada (C).

35 La cantidad de estos aditivos puede estar generalmente en el intervalo del 0,01 al 1% en peso, y preferiblemente del 0,02 al 0,6% en peso basándose en el 100% en peso de los componentes (A), (B) y (C) combinados. Las composiciones de resina de la presente invención pueden prepararse convencionalmente mediante procedimientos convencionalmente conocidos sin limitación. Por ejemplo, el plástico de ingeniería de uso general (A), la resina de polipropileno (B) y la resina de propileno modificada (C) pueden mezclarse entre sí con un aparato de mezclado tal como una mezcladora de dos cilindros, una mezcladora de cinta o una mezcladora Henschel y/o pueden amasarse juntos por medio de un dispositivo de amasado tal como una prensa extrusora, un rodillo de mezclado, una mezcladora Banbury o una amasadora.

45 La composición de resina de la presente invención obtenida mediante el mezclado puede peletizarse o granularse con una prensa extrusora o similar, o puede moldearse directamente para dar artículos moldeados.

<Artículos moldeados>

50 Se obtienen artículos moldeados según la presente invención moldeando las composiciones de resina descritas anteriormente.

55 Las composiciones de resina tienen excelentes resistencia a la tracción, resistencia al impacto y aspecto y tienen también buena estabilidad dimensional. Además, las composiciones de resina no padecen deterioro en propiedades inherentes al plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B) tales como propiedades de baja absorción de agua, resistencia al calor, resistencia química y módulo de flexión. Por consiguiente, los artículos moldeados obtenidos moldeando las composiciones de resina se usan adecuadamente en diversas aplicaciones incluyendo partes de automóviles, partes de electrodomésticos y artículos deportivos.

60 En particular, aplicaciones adecuadas son partes de automóviles y partes de electrodomésticos que requieren resistencia al calor y resistencia química. Las partes de automóviles a modo de ejemplo incluyen boquillas de limpiaparabrisas y pomos de puertas. Las partes de electrodomésticos a modo de ejemplo incluyen conectores de cables eléctricos.

65 Otro aspecto de la presente invención proporciona un método en el que se usa la resina de propileno modificada (C) como compatibilizador para el plástico de ingeniería de uso general (A) y la resina de polipropileno (B). En más detalle, el método se caracteriza porque se usa del 1 al 30% en peso de la resina de propileno modificada (C) como compatibilizador para del 20 al 80% en peso del plástico de ingeniería de uso general (A) y del 10 al 50% en peso de



la resina de polipropileno (B); la resina de propileno modificada (C) se obtiene modificando la composición de resina (C-3) que incluye del 5 al 35% en peso del polipropileno (C-1) que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y del 70 al 95% en peso del copolímero de propileno/1-buteno (C-2) que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) en el intervalo de 50 a 110°C medido mediante DSC (en el que el total de (C-1) y (C-2) es el 100% en peso). El total de (A), (B) y (C) es el 100% en peso.

Las resinas de propileno modificadas (C) para su uso en la presente invención se usan adecuadamente como compatibilizadores para composiciones de resina que contienen resinas de ingeniería de uso general tales como poliamidas, poli(tereftalatos de etileno) y poli(tereftalatos de butileno), y polipropilenos.

Las resinas de ingeniería de uso general, en particular las poliamidas, tienen excelente resistencia al calor. Sin embargo, su absorbabilidad de agua es tan alta que las resinas reducen el módulo elástico o muestran mala estabilidad dimensional cuando absorben agua. Estos problemas se han compensado convencionalmente combinando las poliamidas con polipropileno que es relativamente resistente al calor en resinas no polares para dar composiciones de resina. Sin embargo, son extremadamente inmiscibles entre sí y, aunque la composición de resina ha suprimido la absorción de agua, las propiedades de las resinas de ingeniería de uso general se deterioran enormemente.

En la presente invención, las resinas de propileno modificadas (C) como compatibilizadores para los plásticos de ingeniería de uso general (A) y las resinas de polipropileno (B) pueden suprimir la absorción de agua sin deteriorar las propiedades de los plásticos de ingeniería de uso general tales como resistencia al calor, resistencia química y propiedades mecánicas tales como módulo de flexión, resistencia a la tracción y alargamiento por tracción. Por consiguiente, pueden obtenerse las composiciones de resina con excelente estabilidad dimensional. Además, debido a la alta compatibilidad, las composiciones de resina de la presente invención pueden dar artículos moldeados que tienen una buena condición de superficie.

### Ejemplos

La presente invención se describirá en mayor detalle basándose en ejemplos a continuación en el presente documento sin limitar el alcance de la invención.

En los ejemplos y ejemplos comparativos, se midieron o evaluaron las propiedades mediante los siguientes métodos.

[Contenido en 1-buteno (M)]

Se determinó el contenido en 1-buteno (M) [% en moles] mediante  $^{13}\text{C}$ -RMN. El contenido indica la cantidad de unidades estructurales de 1-buteno en copolímeros de propileno/1-buteno.

[Velocidad de flujo del fundido (MFR)]

Se determinó la velocidad de flujo del fundido (MFR) [g/10 min.] de los copolímeros de propileno/1-buteno según la norma ASTM D1238 a 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.

[Distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ )]

Se determinó la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de los copolímeros de propileno/1-buteno tal como sigue usando GPC-150C fabricada por Millipore.

La columna de separación usada era TSK GNH HT que tenía un diámetro de 27 mm y una longitud de 600 mm. La temperatura de la columna era de 140°C. La fase móvil era o-diclorobenceno (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que contenía el 0,025% en peso de BHT (Takeda Chemical Industries, Ltd.) como antioxidante. Se bombeó la fase móvil a una velocidad de 1,0 ml/min. La concentración de la muestra era del 0,1% en peso y la cantidad de inyección de muestra era de 500  $\mu\text{l}$ . Se usó un refractómetro diferencial como detector.

Para polímeros con pesos moleculares  $M_w < 1000$  y  $M_w > 4 \times 10^6$ , se usaron patrones de poliestireno fabricados por Toso Corporation. Para polímeros con pesos moleculares  $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ , se usaron patrones de poliestireno disponibles de Pressure Chemical Co.

[Punto de fusión ( $T_m$ ) y calor de fusión ( $\Delta H$ )]

Se determinaron el punto de fusión ( $T_m$ ) y el calor de fusión ( $\Delta H$ ) de los copolímeros de propileno/1-buteno con DSC-7 (calorímetro diferencial de barrido (DSC)) fabricado por PerkinElmer, Inc.

Se precalentó una muestra con una máquina de prensa caliente a 200°C durante 4 minutos y después de eso se prensó durante 3 minutos hasta un grosor de 1 mm. Se enfrió la lámina plastificada con un grosor de 1 mm y se

5 solidificó mediante prensado en una prensa fría a 20°C durante 4 minutos. Se dejó reposar la muestra laminada a temperatura ambiente durante al menos una semana. Se tomó una muestra de una porción de 5 mg de la zona central de la lámina, y se colocó en un recipiente de aluminio y se fijó en el dispositivo de medición de DSC. En una atmósfera de nitrógeno, se calentó la muestra desde 20°C hasta 200°C a una velocidad de 10°C/min. Se obtuvo el punto de fusión ( $T_m$ ) a partir del pico en la curva endotérmica registrada durante el aumento de temperatura. Se determinó el calor de fusión ( $\Delta H$ ) dividiendo el área del pico entre el peso de la muestra.

[Densidad]

10 Se determinó la densidad en un tubo de gradiente de densidad a 23°C según la norma ASTM D1505.

[Cantidad de modificación de ácido maleico]

15 Se convirtió el contenido en ácido maleico a partir del contenido en oxígeno determinado con el analizador elemental Vario EL III fabricado por Elementar Analytical.

[Límite elástico en tracción y alargamiento por tracción]

20 Se moldeó una probeta de 114 mm x 18,3 mm x 2 mm en forma de mancuernas según la norma ASTM IV con el uso de un aparato de moldeo por inyección con una fuerza de sujeción de 50 toneladas a una temperatura del cilindro de 245°C y una temperatura del molde de 80°C. Se sometió a prueba la mancuerna según la norma ASTM D638 a una temperatura de 23°C y una velocidad de tensión de 50 mm/min. para determinar el límite elástico en tracción y el alargamiento por tracción de la probeta.

25 [Módulo de flexión y resistencia a la flexión]

30 Se moldeó una probeta de 100 mm x 100 mm x 2 mm con el uso de un aparato de moldeo por inyección con una fuerza de sujeción de 50 toneladas a una temperatura del cilindro de 245°C y una temperatura del molde de 80°C. Se sometió a prueba la probeta según la norma ASTM D790 a una temperatura de 23°C y una velocidad de doblado de 5 mm/min. para determinar el módulo de flexión y la resistencia a la flexión de la probeta.

[Resistencia al impacto Izod]

35 Se moldeó una probeta con muesca de 62,3 mm x 12,4 mm x 3 mm para la prueba de impacto Izod con el uso de un aparato de moldeo por inyección con una fuerza de sujeción de 50 toneladas a una temperatura del cilindro de 245°C y una temperatura del molde de 80°C. Se sometió a prueba la probeta según la norma ASTM D256 a una temperatura de 0°C y 23°C para determinar la resistencia al impacto Izod de la probeta.

[Aspecto]

40 Se moldeó una placa cuadrada de 100 mm x 100 mm x 3 mm con el uso de un aparato de moldeo por inyección con una fuerza de sujeción de 50 toneladas a una temperatura del cilindro de 245°C y una temperatura del molde de 80°C. Se observó visualmente la condición de superficie de la placa cuadrada.

45 Se evaluó la placa cuadrada como "ausente (lisa)" cuando la placa tenía un color uniforme y no se quedaba enganchada una uña que rascaba la superficie de la placa. Se evaluó la placa cuadrada como "presente" cuando la placa no tenía un color uniforme y quedaba enganchada una uña que rascaba la superficie de la placa.

[Ejemplo sintético 1: Catalizador de metaloceno]

50 (1) Preparación de 1-terc-butil-3-metilciclopentadieno

55 En una atmósfera de nitrógeno, se añadió dietil éter secado (350 ml) a una disolución de cloruro de terc-butilmagnesio/dietil éter (450 ml, 0,90 mol, una disolución de 2,0 mol/l). Se añadió gota a gota una disolución de 3-metilciclopentenona (43,7 g, 0,45 mmol) en dietil éter secado (150 ml) a la disolución mientras se mantenía la temperatura a 0°C mediante enfriamiento con hielo. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 15 horas. A la disolución de reacción, se le añadió gota a gota una disolución de cloruro de amonio (80,0 g, 1,50 mol) en agua (350 ml) mientras se mantenía la temperatura a 0°C con enfriamiento con hielo. Se añadió agua (2500 ml) a la disolución resultante y se agitó la mezcla. Se separó la fase orgánica y se lavó con agua. Después de eso, se añadió una disolución de ácido clorhídrico acuosa al 10% (82 ml) a la fase orgánica mientras se mantuvo la temperatura a 0°C con enfriamiento con hielo. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 6 horas. Se separó la fase orgánica del líquido de reacción resultante, entonces se lavó con agua, una disolución de hidrogenocarbonato de sodio acuosa saturada, agua y una solución salina saturada, y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Se separó el desecante por filtración y se eliminó por destilación el disolvente del filtrado, dando como resultado un líquido. Se destiló el líquido a presión reducida (45-47°C/10 mm Hg) dando 14,6 g de un líquido de color amarillo claro. Los datos analíticos se facilitan a continuación.

<sup>1</sup>H-RMN (270 MHz, en CDCl<sub>3</sub>, patrón de TMS) δ6,31 + 6,13 + 5,94 + 5,87 (s + s + t + d, 2H), 3,04 + 2,95 (s + s, 2H), 2,17 + 2,09 (s + s, 3H), 1,27 (d, 9H).

5 (2) Preparación de 3-terc-butil-1,6,6-trimetilfulveno

En una atmósfera de nitrógeno, se añadió gota a gota acetona secada (55,2 g, 950,4 mmol) a una disolución de 1-terc-butil-3-metilciclopentadieno (13,0 g, 95,6 mmol) en metanol secado (130 ml) y posteriormente se añadió a la misma gota a gota pirrolidina (68,0 g, 956,1 mmol). Durante la adición gota a gota, se mantuvo la temperatura a 0°C mediante enfriamiento con hielo. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 4 días. Se diluyó el líquido de reacción resultante con dietil éter (400 ml) y se añadió agua (400 ml). Se separó la fase orgánica, entonces se lavó con una disolución de ácido clorhídrico acuosa 0,5 N (150 ml x 4), agua (200 ml x 3) y una solución salina saturada (150 ml), y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Se separó el desecante por filtración y se eliminó por destilación el disolvente del filtrado, dando como resultado un líquido. Se destiló el líquido a presión reducida (70-80°C/0,1 mm Hg) dando 10,5 g de un líquido de color amarillo. Los datos analíticos se facilitan a continuación.

<sup>1</sup>H-RMN (270 MHz, en CDCl<sub>3</sub>, patrón de TMS) δ6,23 (s, 1H), 6,05 (d, 1H), 2,23 (s, 3H), 2,17 (d, 6H), 1,17 (s, 9H)

20 (3) Preparación de 2-(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)-2-fluorenilpropano

En una atmósfera de nitrógeno, se añadió gota a gota una disolución en hexano de n-butil-litio (40 ml, 61,6 mmol) a una disolución de fluoreno (10,1 g, 60,8 mmol) en THF (300 ml) con enfriamiento con hielo. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 5 horas (dando como resultado una disolución de color marrón oscuro). Se enfrió con hielo de nuevo la disolución y se añadió a la misma gota a gota una disolución de 3-terc-butil-1,6,6-trimetilfulveno (11,7 g, 66,5 mmol) en THF (300 ml) en una atmósfera de nitrógeno. Se agitó la disolución de reacción a temperatura ambiente durante 14 horas. Se enfrió con hielo la disolución de color marrón resultante y se añadió agua (200 ml). Se extrajo la disolución obtenida con dietil éter. Entonces se separó la fase orgánica de la misma y se secó sobre sulfato de magnesio. Se filtró la fase orgánica y se eliminó el disolvente del filtrado a presión reducida, dando como resultado un aceite de color naranja-marrón. Se purificó el aceite mediante cromatografía en columna de gel de sílice (disolvente de desarrollo: hexano) dando 3,8 g de un aceite de color amarillo. Los datos analíticos se facilitan a continuación.

<sup>1</sup>H-RMN (270 MHz, en CDCl<sub>3</sub>, patrón de TMS) δ7,70 (d, 4H), 7,34-7,26 (m, 6H), 7,18-7,11 (m, 6H), 6,17 (s, 1H), 6,01 (s, 1H), 4,42 (s, 1H), 4,27 (s, 1H), 3,01 (s, 2H), 2,87 (s, 2H), 2,17 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 2,10 (s, 9H), 1,99 (s, 9H), 1,10 (s, 6H), 1,07 (s, 6H).

40 (4) Preparación de dicloruro de dimetilmetilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)fluorenilzirconio

En una atmósfera de nitrógeno, se añadió gota a gota una disolución en hexano de n-butil-litio (5,0 ml, 7,7 mmol) a una disolución de 2-(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)-2-fluorenilpropano (1,14 g, 3,3 mmol) en dietil éter (25 ml) con enfriamiento con hielo. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 14 horas dando una suspensión espesa de color rosa. Se añadió tetracloruro de zirconio (0,77 g, 3,3 mmol) a la suspensión espesa a -78°C. Se agitó la mezcla a -78°C durante varias horas y a temperatura ambiente durante 65 horas. Se filtró la suspensión espesa de color marrón oscuro resultante. Se lavó el residuo con 10 ml de dietil éter y entonces se extrajo con diclorometano dando una disolución de color rojo. Se eliminó por destilación el disolvente de la disolución a presión reducida dando 0,53 g del catalizador de metaloceno sólido de color rojo-naranja dicloruro de dimetilmetilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)fluorenilzirconio. Los datos analíticos se facilitan a continuación.

<sup>1</sup>H-RMN (270 MHz, en CDCl<sub>3</sub>, patrón de TMS) δ8,11-8,02 (m, 3H), 7,82 (d, 1H), 7,56-7,45 (m, 2H), 7,23-7,17 (m, 2H), 6,08 (d, 1H), 5,72 (d, 1H), 2,59 (s, 3H), 2,41 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 1,08 (s, 9H).

[Ejemplo de producción 1: Preparación de copolímero de propileno/1-buteno (polímero 1) con catalizador de metaloceno]

55 Se cargó un polimerizador de 2000 ml que se había purgado concienzudamente con nitrógeno con 875 ml de hexano secado, 75 g de 1-buteno y 1,0 mmol de trisobutilaluminio a temperatura normal. Se aumentó la temperatura dentro del polimerizador hasta 65°C y se presurizó el polimerizador hasta 0,7 MPa con propileno. Posteriormente, se añadió al polimerizador una disolución de tolueno en la que 0,002 mmol del catalizador de metaloceno dicloruro de dimetilmetilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)fluorenilzirconio del ejemplo sintético 2 y 0,6 mmol en cuanto a aluminio de metilaluminoxano (fabricado por Tosoh Finechem Corporation) estaban en contacto entre sí. Se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura interna del polimerizador a 65°C y la presión de propileno a 0,7 MPa, y se terminó mediante la adición de 20 ml de metanol. Se despresurizó el polimerizador y se precipitó el polímero añadiendo la disolución de polimerización a 2 l de metanol y se secó a vacío a 130°C durante 12 horas proporcionando el polímero 1.

65 El polímero 1 así obtenido pesaba 15,2 g. El polímero 1 tenía un contenido en 1-buteno (M) del 27,1% en moles, una

velocidad de flujo del fundido (MFR) de 6,5 g/10 min., una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,11, un punto de fusión (Tm) de 76,2°C y un calor de fusión ( $\Delta H$ ) de 48 J/g. Siendo M 27,1 en la ecuación del requisito (4):  $-2,6M + 130 \leq T_m \leq -2,3M + 155$ , la ecuación se convirtió en  $59,5 \leq T_m \leq 92,7$ . El punto de fusión Tm: 76,2 cumplía esta relación.

5 [Ejemplo de producción 2: Preparación de copolímero de propileno/1-buteno (polímero 2) con catalizador de metalloceno]

10 Se cargó un polimerizador de 2000 ml que se había purgado concienzudamente con nitrógeno con 875 ml de hexano seco, 75 g de 1-buteno y 1,0 mmol de triisobutilaluminio a temperatura normal. Se aumentó la temperatura dentro del polimerizador hasta 60°C y se presurizó el polimerizador hasta 0,7 MPa con propileno. Posteriormente, se añadió al polimerizador una disolución de tolueno en la que 0,002 mmol del catalizador de metalloceno dicloruro de dimetilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)fluorenilzirconio del ejemplo sintético 2 y 0,6 mmol en cuanto a aluminio de metilaluminóxano (fabricado por Tosoh Finechem Corporation) estaban en contacto entre sí. Se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura interna del polimerizador a 65°C y la presión de propileno a 0,7 MPa, y se terminó mediante la adición de 20 ml de metanol. Se despresurizó el polimerizador y se precipitó el polímero añadiendo la disolución de polimerización a 2 l de metanol y se secó a vacío a 130°C durante 12 horas proporcionando el polímero 2.

20 El polímero 2 así obtenido pesaba 15,2 g. El polímero 2 tenía un contenido en 1-buteno (M) del 22,4% en moles, una velocidad de flujo del fundido (MFR) de 6,5 g/10 min., una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,11, un punto de fusión (Tm) de 83,2°C y un calor de fusión ( $\Delta H$ ) de 51 J/g. Siendo M 22,4 en la ecuación del requisito (4):  $-2,6M + 130 \leq T_m \leq -2,3M + 155$ , la ecuación se convirtió en  $71,8 \leq T_m \leq 103,5$ . El punto de fusión Tm: 83,2 cumplía esta relación.

25 [Ejemplo 1]

[Preparación de la resina de propileno modificada (C1)]

30 Se combinaron entre sí en una mezcladora Henschel el polímero 1: 5 kg obtenido repitiendo los procedimientos del ejemplo de producción 1, anhídrido maleico: 25 g y PERHEXYN 25B: 12,5 g fabricado por NOF CORPORATION (temperatura de semivida de un minuto: 180°C) como iniciador de la reacción. Se amasó en estado fundido la combinación en una prensa extrusora de doble husillo de 30 mm de diámetro a 230°C dando una resina de propileno modificada (C1) compuesta por el copolímero de propileno/1-buteno modificada (C-2). La tabla 2 muestra la MFR, la densidad y el contenido en ácido maleico de la resina de propileno modificada (C1).

[Preparación de la composición de resina (1) que contiene plástico de ingeniería de uso general (A1), resina de propileno (B1) y resina de propileno modificada (C1)]

40 En una mezcladora Henschel, se combinaron 2,9 kg de un plástico de ingeniería de uso general (A1): Amilan CM1017 (poliamida 6, Tm = 225°C) fabricado por TORAY INDUSTRIES, INC., 1,5 kg de una resina de propileno (B1): Prime Polypro CJ700 (homopolímero, Tm = 160°C) fabricada por Prime Polymer Co., Ltd., y 0,6 kg de la resina de propileno modificada (C1). Se amasó en estado fundido la combinación en una prensa extrusora de doble husillo de 30 mm de diámetro dando una composición de resina (1) que contenía el plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y la resina de propileno modificada (C1).

La tabla 2 muestra los resultados de la evaluación del límite elástico en tracción, el alargamiento por tracción, la resistencia a la flexión, el módulo de flexión, la resistencia al impacto Izod y el aspecto de la composición de resina (1) obtenida.

50 [Ejemplo 2]

[Preparación de la resina de propileno modificada (C2)]

55 Se combinaron entre sí en una mezcladora Henschel el polímero 1: 4,75 kg obtenido repitiendo los procedimientos del ejemplo de producción 1, anhídrido maleico: 25 g, Prime Polypro F113G (homopolímero, Tm = 160°C): 0,25 kg fabricado por Prime Polymer Co., Ltd. como resina de polipropileno (C-1) y PERHEXYN 25B: 12,5 g fabricado por NOF CORPORATION (temperatura de semivida de un minuto: 180°C) como iniciador de la reacción.

60 Se amasó en estado fundido la combinación en una prensa extrusora de doble husillo de 30 mm de diámetro a 230°C dando una resina de propileno modificada (C2) que contenía el polipropileno modificado (C-1) y el copolímero de propileno/1-buteno modificado (C-2). La tabla 2 muestra la MFR, la densidad y el contenido en ácido maleico de la resina de propileno modificada (C2).

65 [Preparación de la composición de resina (2) que contiene plástico de ingeniería de uso general (A1), resina de propileno (B1) y resina de propileno modificada (C2)]

5 En una mezcladora Henschel, se combinaron 2,9 kg de un plástico de ingeniería de uso general (A1): Amilan CM1017 fabricado por TORAY INDUSTRIES, INC., 1,5 kg de una resina de propileno (B1): Prime Polypro CJ700 fabricada por Prime Polymer Co., Ltd., y 0,6 kg de la resina de propileno modificada (C2). Se amasó en estado fundido la combinación en una prensa extrusora de doble husillo de 30 mm de diámetro dando una composición de resina (2) que contenía el plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y la resina de propileno modificada (C2).

10 La tabla 2 muestra los resultados de la evaluación del límite elástico en tracción, el alargamiento por tracción, la resistencia a la flexión, el módulo de flexión, la resistencia al impacto Izod y el aspecto de la composición de resina (2).

[Ejemplo 3] (Ejemplo de referencia)

15 [Preparación de la resina de propileno modificada (C3)]

20 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2, excepto porque se usó el polímero 2 obtenido repitiendo los procedimientos del ejemplo de producción 2 y porque se cambiaron las cantidades de los componentes tal como se muestra en la tabla 2, produciendo de ese modo una resina de propileno modificada (C3) que contenía el polipropileno modificado (C-1) y el copolímero de propileno/1-buteno modificado (C-2). La tabla 2 muestra la MFR, la densidad y el contenido en ácido maleico de la resina de propileno modificada (C3).

25 [Preparación de la composición de resina (3) que contiene plástico de ingeniería de uso general (A1), resina de propileno (B1) y resina de propileno modificada (C3)]

30 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2, excepto porque se cambió la resina de propileno modificada (C2) por la resina de propileno modificada (C3) y porque se alteró la razón cuantitativa del plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y la resina de propileno modificada (C3) tal como se indica en la tabla 2, produciendo de ese modo una composición de resina (3) que contenía el plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y la resina de propileno modificada (C3).

35 La tabla 2 muestra los resultados de la evaluación del límite elástico en tracción, el alargamiento por tracción, la resistencia a la flexión, el módulo de flexión, la resistencia al impacto Izod y el aspecto de la composición de resina (3).

[Ejemplos 4 a 12]

[Preparación de las resinas de propileno modificadas (C4) a (C12)]

40 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2, excepto porque se cambiaron las cantidades de los componentes tal como se muestra en la tabla 2 ó 3, produciendo de ese modo las resinas de propileno modificadas (C4) a (C12) que contenían el polipropileno modificado (C-1) y el copolímero de propileno/1-buteno modificado (C-2). Las tablas 2 y 3 muestran las MFR, las densidades y los contenidos en ácido maleico de las resinas de propileno modificadas (C4) a (C12).

45 [Preparación de las composiciones de resina (4) a (12) que contienen plástico de ingeniería de uso general (A1), resina de propileno (B1) y resinas de propileno modificadas (C4) a (C12)]

50 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2, excepto porque se cambió la resina de propileno modificada (C2) por cualquiera de las resinas de propileno modificadas (C4) a (C12) y porque se alteró la razón cuantitativa del plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y la resina de propileno modificada (C4) a (C12) tal como se indica en la tabla 3, produciendo de ese modo las composiciones de resina (4) a (12) que contenían el plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y las resinas de propileno modificadas (C4) a (C12).

55 La tabla 3 muestra los resultados de la evaluación de los límites elásticos en tracción, los alargamientos por tracción, las resistencias a la flexión, los módulos de flexión, las resistencias al impacto Izod y el aspecto de las composiciones de resina (4) a (12).

60 [Ejemplo comparativo 1]

65 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 2, excepto porque se cambiaron las cantidades de los componentes tal como se muestra en la tabla 3, produciendo de ese modo una resina de propileno modificada (C13) que contenía el polipropileno modificado (C-1) y el copolímero de propileno/1-buteno modificado (C-2).

La tabla 3 muestra la MFR, la densidad y el contenido en ácido maleico de la resina de propileno modificada (C13).

Además, se produjo una composición de resina (13) que contenía el plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y la resina de propileno modificada (C13) de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se cambió la resina de propileno modificada (C2) por la resina de propileno modificada (C13).

5 La tabla 3 muestra los resultados de la evaluación del límite elástico en tracción, el alargamiento por tracción, la resistencia a la flexión, el módulo de flexión, la resistencia al impacto Izod y el aspecto de la composición de resina (13).

[Ejemplo comparativo 2]

10 Se produjo una resina de propileno modificada (C14) de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió el polímero 1 del ejemplo de producción 1 por 5 kg de resina de polipropileno Prime Polypro F113G fabricada por Prime Polymer Co., Ltd. La tabla 3 muestra la MFR, la densidad y el contenido en ácido maleico de la resina de propileno modificada (C14).

15 Además, se produjo una composición de resina (14) que contenía el plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y la resina de propileno modificada (C14) de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la resina de propileno modificada (C14).

20 La tabla 3 muestra los resultados de la evaluación del límite elástico en tracción, el alargamiento por tracción, la resistencia a la flexión, el módulo de flexión, la resistencia al impacto Izod y el aspecto de la composición de resina (14).

[Ejemplo comparativo 3]

25 En una mezcladora Henschel, se combinaron 3,5 kg de un plástico de ingeniería de uso general (A1): Amilan CM1017 fabricado por TORAY INDUSTRIES, INC., y 1,5 kg de una resina de propileno (B1): Prime Polypro CJ700 fabricada por Prime Polymer Co., Ltd. Se amasó en estado fundido la combinación en una prensa extrusora de doble husillo de 30 mm de diámetro dando una composición de resina (15) que contenía el plástico de ingeniería de uso general (A1) y la resina de propileno (B1). La tabla 3 muestra los resultados de la evaluación del límite elástico en tracción, el alargamiento por tracción, la resistencia a la flexión, el módulo de flexión, la resistencia al impacto Izod y el aspecto de la composición de resina (15).

35 [Ejemplo comparativo 4]

Se produjo un copolímero de etileno/1-buteno modificado de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió el polímero 1 del ejemplo de producción 1 por copolímero de etileno/1-buteno (TAFMER A-4090 fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) (MFR (190°C, 2,16 kg) = 3,6 g/10 min., densidad = 890 kg/m<sup>3</sup>, Tm = 77°C). La tabla 3 muestra la MFR, la densidad y el contenido en ácido maleico del copolímero de etileno/1-buteno modificado.

40 Además, se produjo una composición de resina (16) que contenía el plástico de ingeniería de uso general (A1), la resina de propileno (B1) y el copolímero de etileno/1-buteno modificado de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la resina de propileno modificada (C1) por el copolímero de etileno/1-buteno modificado.

45 La tabla 3 muestra el resultado de la evaluación del límite elástico en tracción, el alargamiento por tracción, la resistencia a la flexión, el módulo de flexión, la resistencia al impacto Izod y el aspecto de la composición de resina (16).

Tabla 2

	Ej. 1		Ej. 2	Ej. 3 (ejemplo de referencia)	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
	% en peso								
1. Composición de resina que va a modificarse antes de la modificación	PP <sup>1</sup>		5	4	5	10	20	30	20
	EBR <sup>2</sup>								
	Polímero 1	100	95		95	90	80	70	80
	Polímero 2			96					
Cantidad de anhídrido maleico añadida	% en peso	0,5	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5
Cantidad de iniciador añadida	% en peso	0,25	0,25	0,25	0,4	0,25	0,25	0,25	0,25
2. Propiedades de la resina modificada con ácido maleico									
	MFR (2,16 kg, 230°C)	g/10 min.	77	97	175	110	110	109	66
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	881	885	888	886	885	888	890	887
Cantidad de modificación de ácido maleico	% en peso	0,24	0,36	0,33	0,52	0,32	0,34	0,25	0,42
3. Razón de combinación de resina injertada con PA6/PP/MAH									
	(A) Poliamida 6 <sup>3</sup>	% en peso	58	58	58	58	58	58	50
	(B) Resina de polipropileno <sup>4</sup>	% en peso	30	30	30	30	30	30	30
Resina modificada	% en peso	12	12	12	12	12	12	12	20
4. Propiedades de la combinación de resina injertada con PA6/PP/MAH									
	Límite elástico en tracción	MPa	55	56	56	56	57	58	47
	Alargamiento por tracción	%	51	49	49	51	40	37	37
	Resistencia a la flexión	MPa	81	83	84	81	86	87	64
Módulo de flexión	MPa	2065	2129	2216	2123	2152	2211	2237	1763
Resistencia al impacto Izod a 23°C	J/m	97	99	80	81	89	77	76	105
Resistencia al impacto Izod a 0°C	J/m	75	68	60	62	67	58	58	62

Defectos en aspecto en placa cuadrada moldeada por inyección <sup>5</sup>	-	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)
---	---	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

\*1: Prime Polypro F113G fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.

\*2: TAFMER A-4090 fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.

\*3: Amilan CM1017 fabricado por TORAY INDUSTRIES, INC.

\*4: Prime Polypro CJ700 fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.

\*5: Se moldeó por inyección una placa cuadrada de 3 mm de grosor y se observó visualmente el aspecto de la placa cuadrada.



Tabla 3

	Ej. 9		Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
	% en peso	PP <sup>1</sup>	20	20	20	50	100	-	-
1. Composición de resina que va a modificarse antes de la modificación	% en peso	EBR <sup>2</sup>							
	% en peso	Polímero 1	80	80	80	50			100
	% en peso	Polímero 2							
	% en peso	Anhidrido maleico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5
Cantidad de iniciador añadida	% en peso	Peróxido	0,25	0,25	0,5	0,25	0,25	-	0,25
2. Propiedades de la resina modificada con ácido maleico									
	MFR (2,16 kg, 230°C)		66	66	600	115	165	-	4
Densidad	g/10 min.	887	887	887	898	895	898	-	890
Cantidad de modificación de ácido maleico	% en peso	0,42	0,42	0,42	0,8	0,38	0,42	-	0,45
3. Razón de combinación de resina injertada con PA6/PP/MAH									
	(A) Poliamida 6 <sup>3</sup>	% en peso	40	48	55	58	58	70	58
(B) Resina de polipropileno <sup>4</sup>	% en peso	40	40	40	30	30	30	30	30
Resina modificada	% en peso	20	12	5	12	12	12	0	12
4. Propiedades de la combinación de resina injertada con PA6/PP/MAH	Límite elástico en tracción	MPa	32	50	57	60	64	61	61
	Alargamiento por tracción	%	199	38	22	25	16	4	6
	Resistencia a la flexión	MPa	48	71	83	89	96	89	80
	Módulo de flexión	MPa	1595	1979	2303	2336	2611	2586	2421
Resistencia al impacto Izod a 23°C	J/m	116	77	56	76	66	35	35	39
Resistencia al impacto Izod a 0°C	J/m	25	59	49	55	39	36	36	39
Defectos en aspecto en placa cuadrada moldeada por inyección <sup>5</sup>	-	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Ausente (lisa)	Presente	Presente	Presente	Presente

- \*1: Prime Polypro F113G fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.
- \*2: TAFMER A-4090 fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.
- \*3: Amilan CM1017 fabricado por TORAY INDUSTRIES, INC.
- \*4: Prime Polypro CJ700 fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.
- \*5: Se moldeó por inyección una placa cuadrada de 3 mm de grosor y se observó visualmente el aspecto de la placa cuadrada.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de resina que comprende del 20 al 80% en peso de un plástico de ingeniería de uso general (A), del 10 al 50% en peso de una resina de polipropileno (B) y del 1 al 30% en peso de una resina de propileno modificada (C) (en la que el total de (A), (B) y (C) es el 100% en peso),  
5  
obteniéndose la resina de propileno modificada (C) modificando una composición de resina (C-3) que comprende del 5 al 30% en peso de un polipropileno (C-1) que tiene un punto de fusión (Tm) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y del 70 al 95% en peso de un copolímero de propileno/1-buteno (C-2) que tiene un punto de fusión (Tm) en el intervalo de 50 a 110°C medido mediante DSC (en la que el total de (C-1) y (C-2) es el 100% en peso).  
10
2. Composición de resina según la reivindicación 1, en la que el plástico de ingeniería de uso general (A) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliamidas, poli(tereftalatos de etileno) y poli(tereftalatos de butileno).  
15
3. Composición de resina según la reivindicación 1 ó 2, en la que la resina de polipropileno (B) es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina C2 o C4-10 y tiene un punto de fusión (Tm) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).  
20
4. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero de propileno/1-buteno (C-2) tiene un calor de fusión  $\Delta H$  de más de 40 J/g.
5. Composición de resina según la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno/1-buteno:  
25  
(1) contiene unidades estructurales derivadas de propileno en una cantidad del 50 al 95% en moles y unidades estructurales derivadas de 1-buteno en una cantidad del 5 al 50% en moles;  
(2) tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de no más de 3,0 medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC)  
30
6. Composición de resina según la reivindicación 5, en la que el copolímero de propileno/1-buteno cumple:  
35  
(4)  $-2,6M + 130 \leq T_m \leq -2,3M + 155$   
en la que Tm es el punto de fusión (°C) medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y M es el contenido (% en moles) de unidades estructurales derivadas de 1-buteno.
7. Composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la resina de propileno modificada (C) se obtiene modificando por injerto la composición de resina (C-3) con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.  
40
8. Artículo moldeado fabricado moldeando la composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.  
45
9. Artículo moldeado según la reivindicación 8, que es una parte de un automóvil o una parte de un electrodoméstico.
10. Método caracterizado porque se usa del 1 al 30% en peso de una resina de propileno modificada (C) como compatibilizador del 20 al 80% en peso de un plástico de ingeniería de uso general (A) y del 10 al 50% en peso de una resina de polipropileno (B) (en el que el total de (A), (B) y (C) es el 100% en peso),  
50  
obteniéndose la resina de propileno modificada (C) modificando una composición de resina (C-3) que comprende del 5 al 30% en peso de un polipropileno (C-1) que tiene un punto de fusión (Tm) de no menos de 120°C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y del 70 al 95% en peso de un copolímero de propileno/1-buteno (C-2) que tiene un punto de fusión (Tm) en el intervalo de 50 a 110°C medido mediante DSC (en el que el total de (C-1) y (C-2) es el 100% en peso).  
55