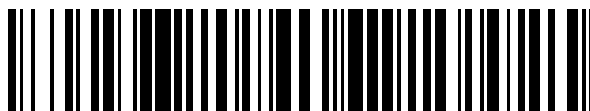


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 598**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2006** **E 06729447 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016** **EP 1860149**

54 Título: **Composición polimérica de propileno, uso de la misma, y procedimiento para la producción de una composición polimérica termoplástica**

30 Prioridad:

18.03.2005 JP 2005078605
18.03.2005 JP 2005078606
15.09.2005 JP 2005268570
14.12.2005 JP 2005361048
14.12.2005 JP 2005361049

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

OKAMOTO, MASAHIKO;
MORI, RYOJI;
NAKAGAWA, TAKASHI;
MARUBAYASHI, HIROMASA;
IKENAGA, SHIGENOBU;
TOHI, YASUSHI y
NAGAHASHI, KOUJI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 581 598 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 polimérica de propileno, uso de la misma, y procedimiento para la producción de una composición polimérica termoplástica**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición polimérica a base de propileno, el uso de la misma, y un método para producir una composición polimérica termoplástica.

10 Técnica anterior

Para los artículos de polipropileno, se ha exigido un buen equilibrio entre la excelencia en la transparencia, la resistencia al impacto, y las propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.) y la ausencia de deterioro de estas propiedades a altas temperaturas (en adelante, se puede denominar "resistencia al calor"). Hasta ahora, nunca ha existido un material con estas propiedades de manera bien equilibrada.

Por ejemplo, los artículos de polipropileno son excelentes en rigidez, resistencia al calor, brillo superficial, resistencia al rayado, y similares, y por lo tanto se utilizan ampliamente. Sin embargo, ha existido el problema de que su escasa resistencia al impacto a baja temperatura impone limitación en la aplicación. Como medida para mejorar la resistencia al impacto a baja temperatura de tal polipropileno, ha sido ampliamente conocido el PP en bloque, que es producido mediante polimerizaciones secuenciales para producir el radical de polipropileno y un radical de copolímero de etileno/propileno. Tal PP en bloque tiene rigidez, excelente resistencia al calor, lo que significa la retención de la forma incluso a altas temperaturas, y la mejora de la resistencia al impacto a baja temperatura, salvo que su transparencia es satisfactoria.

Por otra parte, se sabe que el copolímero de propileno/ α -olefina, denominado PP al azar, en el que el propileno se copolimeriza con al menos una o mas α -olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono (excluyendo propileno), tiene una resistencia al impacto a baja temperatura inferior, a pesar de que el PP al azar tiene mejor transparencia mediante la adición de un agente de nucleación o similares.

Se requieren recipientes para alimentos, tales como recipientes para el almacenamiento en congelador de superior resistencia al calor, tal como retención de la forma en el calentamiento con un horno de microondas, así como transparencia, rigidez y resistencia al impacto a baja temperatura durante el almacenamiento en congelador.

Se requiere que las bolsas flexibles esterilizables utilizadas para alimentos envasados y similares tengan transparencia, resistencia al impacto a baja temperatura, y flexibilidad excelentes, y al mismo tiempo, resistencia al calor excelente de tal manera que estas propiedades no se deterioren, incluso en la esterilización a altas temperaturas.

En general, el copolímero al azar de polietileno y propileno se utiliza como polímero para formar materiales industriales tales como recipientes de alimentos y como polímeros para formar materiales de envasado, tales como bolsas flexibles esterilizables.

Ya se han realizado varias propuestas para el copolímero al azar de propileno. Por ejemplo, se ha propuesto un copolímero ternario a base de propileno obtenido mediante copolimerización de propileno con una pequeña cantidad de etileno y buteno (véanse los Documentos de Patente 1, 2 y 3). El copolímero ternario a base de propileno es cristalino y tiene una resistencia al calor excelente, pero tiene un equilibrio entre transparencia y resistencia al impacto a baja temperatura insuficiente para su uso como material industrial y tiene una flexibilidad insuficiente para su uso como material de envasado.

Se ha propuesto un método para producir un copolímero ternario a base de propileno susceptible de formar películas que tiene rigidez, transparencia y facilidad de apertura excelentes y también tiene propiedades de sellado por calor superiores. Este copolímero contiene de 1,3 a 2,4% en peso de unidades de etileno y de 6,5 a 12,1% en peso de unidades de buteno junto con unidades de propileno (Documento de Patente 4).

Como copolímero ternario a base de propileno que tiene propiedades de sellado por calor a baja temperatura excelentes, se ha propuesto un copolímero ternario a base de propileno que se obtiene mediante polimerización en solución y contiene 1% en moles o más de unidades de etileno, 1% en moles o más de unidades de buteno, y menos de 90% en moles de unidades de propileno (Documento de Patente 5).

Se propone que un copolímero ternario a base de propileno que consiste en 80 a 96,5% en peso de unidades de propileno, de 3 a 17% en peso de unidades de etileno, y de 0,5 a 5% en peso de unidades de buteno adopte la forma de producto rígido moldeado por inyección o de botellas moldeadas por soplado (Documento de Patente 6).

Se encontró que, sin embargo, los recipientes de alimentos, los bolsas flexibles esterilizables, y similares obtenidos a partir de polietileno convencional o copolímero ternario a base de propileno descrito anteriormente están a veces blanqueados disminuyendo la transparencia o, a veces se vuelven menos flexibles cuando se calientan a temperaturas lo suficientemente altas para la esterilización durante un plazo fijado.

Los presentes solicitantes ya han propuesto, por ejemplo, una composición de poliolefina que se obtiene a partir de 50 a 95 partes en peso de polímero a base de propileno (A) que contiene de 0 a 10% en moles de unidades de etileno (a), de 100 a 80% en moles de unidades de propileno (b), y de 0 a 15% en moles de unidades (c) de una α -olefina que tiene 4 a 12 átomos de carbono; y 5 a 50 partes en peso de copolímero al azar a base de propileno (B) que contiene de 2 a 20% en moles de unidades de etileno (a), de 80 al 30% en moles de unidades de propileno (b), y de 10 a 50% en moles de unidades (c) de una α -olefina que tiene 4 a 12 átomos de carbono (Documento de Patente 7). Sin embargo, de acuerdo con el estudio de los presentes solicitantes, se encontró que había margen para la mejora en el equilibrio entre la transparencia, la resistencia al impacto a baja temperatura, y la resistencia al calor.

El copolímero de propileno/etileno/1-buteno se utilizó también en el Documento de Patente 8, pero se utilizó como un elastómero termoplástico, y se encontró que su resistencia al calor y su resistencia al choque a baja temperatura todavía se podían incrementar.

El Documento de Patente 9 describe un copolímero en bloque compuesto de bloques de polipropileno y bloques de copolímero de propileno/etileno/1-buteno, que también se utilizó como un elastómero, y se encontró que aún había margen de mejora de la resistencia al calor y resistencia al choque a baja temperatura.

[Documento de Patente 1] Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. S51-79195

[Documento de Patente 2] Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. S53-26882

[Documento de Patente 3] Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. S53-26883

[Documento de Patente 4] Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa Núm. S55-6643

[Documento de Patente 5] Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. S57-125207

[Documento de Patente 6] Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. S57-147506

[Documento de Patente 7] Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. H08-283491

[Documento de Patente 8] Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. H08-301934

[Documento de Patente 9] Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 2001-064335

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

El problema a resolver por la presente invención es superar los inconvenientes anteriores y proporcionar una composición polimérica con transparencia, resistencia al impacto a baja temperatura, propiedades mecánicas (flexibilidad, rigidez, o similares), y también resistencia al calor excelentes; y un artículo moldeado obtenido mediante el uso de dicha composición.

Otro problema a resolver por la presente invención es proporcionar un pélet de composición polimérica que permite obtener una composición polimérica con transparencia, resistencia al impacto a baja temperatura, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y también resistencia al calor excelentes; un modificador para polímeros termoplásticos que se denomina pélet; y un método para producir composiciones poliméricas termoplásticas utilizando dicho modificador.

Medios para resolver los problemas

La composición polimérica a base de propileno de la presente invención es una composición polimérica a base de propileno (P) que contiene:

de 41 a 95 partes en peso de un polímero a base de propileno (A) que tiene una T_m medida mediante DSC de no menos de 120°C y no mayor de 170°C,

de 59 a 5 partes en peso (siempre que el total del componente (A) y el componente (B) sea de 100 partes en peso) de un copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) que contiene de 84,0 a 60,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y 1,0 a 10,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, tiene una fracción de tríadas isotácticas (mm) determinada a partir de RMN C^{13} de no menos de 85% y tiene un valor B, que se define más adelante, de no menos de 0,9 y no más de 1,5, y

un copolímero de etileno/ α -olefina (C) que contiene de 50 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 1 a 50% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (siempre que el total de unidades de etileno y unidades de alfa-olefina sea de 100%) en una cantidad de 5 a 95 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total de (A) y (B):

$$B = M_{OE} / (2M_O + M_E)$$

en donde, M_{OE} es la fracción molar del total de las secuencias de díadas de propileno-etileno y α -olefina que tienen secuencias de díadas de etileno de 4 o más átomos de carbono con respecto a todas las secuencias de díadas, M_O es el total de las fracciones molares de propileno y de la α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, y M_E es la fracción molar de etileno).

El copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es preferiblemente un copolímero de propileno/etileno/ α -olefina que contiene de 84,0 a 63,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y 1,0 a 7,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y tiene un valor B, que se define anteriormente, de no menos de 0,9 y no más de 1,5.

En la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, se prefiere que el polímero a base de propileno (A) sea un polímero a base de propileno isotáctico, y también se prefiere que el MFR (ASTM D1238, 230°C, carga de 2,16 kg) del polímero de propileno (a) esté en el intervalo de 0,01 a 400 g/10 min.

En una realización preferida de la composición polimérica a base de propileno de la presente invención, el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es un copolímero que tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n , M_w : peso molecular medio ponderal, M_n : peso molecular medio numérico, ambos con respecto al poliestireno) medida mediante GPC no mayor de 3,5. En otra realización preferida, el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) medida mediante DSC de 0°C o superior, y en otra realización preferida adicional, el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es un copolímero del cual el punto de fusión del copolímero (B) es no mayor de 100°C o no observado cuando se mide mediante DSC.

En una realización preferida de la composición polimérica a base de propileno de la presente invención, el módulo de elasticidad es no menor de 700 MPa, la opacidad interna es no mayor de 70%, la resistencia al choque Izod a 0°C no es menor de 30 J/m, y el punto de reblandecimiento determinado mediante TMA es de 140°C o superior.

En otra realización preferida, el módulo de elasticidad no es menor de 50 MPa y menor de 700 MPa, la opacidad interna es no mayor de 70%, la resistencia al choque Izod a 0°C no es menor de 500 J/m, y el punto de reblandecimiento determinado mediante TMA es de 135°C o superior.

La composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención exhibe preferiblemente una estructura de fases separadas cuando se obtiene una sección de la porción del núcleo de una lámina moldeada a presión de 1 mm de espesor preparada a partir de dicha composición polimérica de propileno, teñida con ácido ruténico, y observada en un microscopio electrónico de transmisión (MET).

En la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, el copolímero de etileno/ α -olefina (C) es preferiblemente un copolímero que contiene de 55 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 1 a 45% en moles de unidades constitutivas derivadas de un α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (siempre que el total de etileno y α -olefina sea de 100% en moles) y tiene una densidad de 850 a 920 kg/m³ y un MFR (ASTM D 1238, 190°C, carga de 2,16 kg) de 0,1 a 20 g/10 min.

También se proporciona un procedimiento para producir una composición polimérica termoplástica, que comprende el amasado en estado fundido de un modificador que es un pélet que comprende una composición polimérica a base de propileno (Y) que comprende

de 1 a 70 partes en peso de un polímero a base de propileno (A) según se define en la presente memoria, y de 99 a 30 partes en peso (siempre que el total del componente (A) y el componente (B) sea de 100 partes en peso) de un copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) como se define en la presente memoria una cantidad requerida de polímero a base de propileno (A), y una cantidad requerida del copolímero de etileno/ α -olefina (C) como se define en la presente memoria, y cuando sea necesario, el otro polímero

(excluyendo el polímero a base de propileno (A), el copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B), y el copolímero de etileno/α-olefina (C)), y cuando sea necesario, el aditivo, para producir composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención.

- 5 Se proporciona adicionalmente el uso de una composición polimérica a base de propileno de la invención en la producción de un artículo moldeado.

Efectos de la invención

- 10 La composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención Tiene transparencia, resistencia al impacto a baja temperatura, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y también la resistencia al calor excelentes.

- 15 El artículo moldeado obtenido mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención tiene transparencia, resistencia al impacto a baja temperatura, propiedades mecánicas, y también la resistencia al calor excelentes.

- 20 El pélet de la presente invención tiene capacidad de manipulación superior, ya que comprende la composición polimérica a base de basada propileno específica, y cuando se utiliza como modificador para polímeros termoplásticos, se pueden producir composiciones de resina que tienen transparencia, resistencia al impacto, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y también resistencia al calor excelentes .

- 25 De acuerdo con el método para producir las composiciones poliméricas termoplásticas de la presente invención, se pueden producir, con alta productividad, composiciones poliméricas termoplásticas que tienen transparencia, resistencia al impacto, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y también resistencia térmica excelentes.

- 30 De acuerdo con el método para producir la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, debido a que se utilizan en la misma los pélets que comprenden la composición polimérica a base de propileno específica, se puede producir, con alta productividad, una composición de resina que tiene manejabilidad, la transparencia, resistencia a bajas temperaturas de impacto, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y también la resistencia al calor excelentes.

Breve descripción de los dibujos

- 35 La Fig. 1 es una imagen MET de la composición del Ejemplo X2 ampliada 20.000 veces.
La Fig. 2 es una imagen MET de la composición del Ejemplo Comparativo X2 ampliada 20.000 veces.
La Fig. 3 es una imagen MET de la composición del Ejemplo X6 magnificado por 20.000.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 40 En lo sucesivo, la presente invención se explica en detalle. La composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención comprende un polímero a base de propileno (A), un copolímero de propileno/etileno/α-olefina específico que tiene de 4 a 20 átomos de carbono copolímero (B), y un copolímero de etileno/α-olefina específico (C).

- 45 (A) Polímero a base de propileno

- 50 El polímero a base de propileno (A) utilizado en la presente invención puede ser homopolipropileno, copolímero al azar de propileno/α-olefina que tiene 2 a 20 átomos de carbono (excluyendo propileno), o copolímero en bloque de propileno. Es preferiblemente homopolipropileno o copolímero al azar de propileno/α-olefina que tiene 2 a 20 átomos de carbono.

- 55 En la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, el homopolipropileno es especialmente preferible por lo que respecta a la resistencia al calor de la composición resultante, y el copolímero al azar de propileno/α-olefina que tiene 2 a 20 átomos de carbono es especialmente preferible por lo que respecta a la obtención de una composición que tiene resistencia al impacto a baja temperatura y transparencia excelentes.

- 60 En la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, los ejemplos de la α-olefina que tiene 2 a 20 átomos de carbono excepto propileno incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1- hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, y similares. En cuanto al copolímero al azar de propileno/α-olefina que tiene 2 a 20 átomos de carbono de, son preferibles el copolímero de propileno/etileno, el copolímero de propileno/α-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y el copolímero de propileno/etileno/α-olefina que tiene 4 a 10 átomos de carbono. Generalmente, tales copolímeros contienen 90% en moles o más de unidades constitutivas derivadas de propileno con respecto a 100%

en moles de la cantidad total de unidades constitutivas derivadas de propileno y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene 2 a 20 átomos de carbono (excepto propileno).

El polímero a base de propileno (A) utilizado en la presente invención es preferiblemente un polímero a base de propileno isotáctico.

El polímero a base de propileno isotáctico se refiere a un polímero a base de propileno isotáctico cuya fracción de péntada determinada por RMN es de 0,9 o mayor, preferiblemente 0,95 o mayor. La fracción de péntada isotáctica del polímero de propileno isotáctico es de 90% o mayor, preferiblemente de 95% o mayor como se expresa en porcentaje. La fracción de péntada isotáctica se expresa en porcentaje en la presente invención.

La fracción de péntada isotáctica (fracción mmmm) representa la razón de existencia, que se determina con RMN C^{13} , de las secuencias isotácticas en forma de unidades de péntada en una cadena molecular y se refiere a la fracción de unidades de monómero de propileno que ocupan el centro de la secuencia en la que cinco unidades de monómero de propileno están unidas de forma continua en relación meso. Específicamente, la fracción de péntada isotáctica (fracción mmmm) se calcula como la fracción de pico mmmm en todos los picos de absorción observados en la región de carbono de metilo en el espectro de RMN C^{13} , que se obtiene de la siguiente manera.

La fracción mmmm se determina a partir de Pmmmm (la intensidad de la señal asignada al grupo metilo de la tercera unidad en el sitio en el que cinco unidades de propileno continuas están unidas isotácticamente) y P_w (la intensidad total de las señales asignadas a los grupos metilo de las unidades de propileno) mediante la siguiente ecuación.

$$\text{fracción mmmm} = P_{\text{mmmm}}/P_w$$

El espectro de RMN se mide, por ejemplo, de la siguiente manera: se disuelven 0,35 g de una muestra en 2,0 ml de hexaclorobutadieno con calefacción; la solución resultante se filtra a través de un filtro de vidrio (G2), suministrado con 0,5 ml de benceno deuterado, y se pone en un tubo de RMN de 10 mm de diámetro interior; y se registra el espectro de RMN C^{13} a 120°C en un espectrómetro GX-500 fabricado por NMR JEOL Ltd. con un tiempo de acumulación de 10.000 o mayor.

El punto de fusión (T_m) del polímero a base de propileno (A) utilizado en la presente invención es preferiblemente no menor de 120°C y no mayor de 170°C, y preferiblemente no menor de 125°C y no mayor de 168°C, tal como se mide con un calorímetro de barrido diferencial (DSC). Además, el calor de fusión (ΔH), que se obtiene a partir de la misma medición, es preferiblemente de 50 mJ/mg o mayor. El polímero a base de propileno dentro de los intervalos anteriores se prefiere por tener conformabilidad, resistencia al calor y transparencia excelentes, y tiene buenas características como polipropileno cristalino.

El punto de fusión (T_m) y calor de fusión (ΔH), por ejemplo, se miden de la siguiente manera utilizando un DSC Pyris 1 o DSC 7 fabricado por Perkin-Elmer, Inc.: se colocan aproximadamente 5,00 mg de una muestra en una bandeja de aluminio específica; y la temperatura de la muestra se eleva de 30°C a 200°C a 320°C/min, se mantiene a 200°C durante 5 minutos, se baja de 200°C a 30°C a 10°C/min, se mantiene a 30°C durante 5 minutos. La temperatura se eleva a 200°C a 10°C/min para obtener la curva endotérmica, a partir de la cual se determinan T_m e ΔH .

El índice de flujo (MFR; ASTM D1238, 230°C, carga de 2,16 kg) del polímero a base de propileno (A) es preferiblemente de 0,01 a 400 g/10 min, y más preferiblemente de 0,1 a 100 g/10 min. Por ejemplo, en el caso de la composición a base de propileno del polímero (X) o la composición polimérica a base de propileno (P) que tienen cada una un módulo de elasticidad de no menos de 700 MPa tal como se describe más adelante, el MFR del polímero a base de propileno (a) es preferiblemente de 0,1 a 100 g/10 min, y más preferiblemente de 0,5 a 80 g/10 min. En el caso de la composición basada en propileno del polímero (X) o la composición polimérica a base de propileno (P) que tienen cada una un módulo de elasticidad de no menos de 50 y de menos de 700 MPa, el MFR del polímero a base de propileno (A) es preferiblemente de 0,1 a 50 g/10 min, y más preferiblemente de 0,5 a 20 g/10 min.

El polímero a base de propileno (A) que tiene tal valor de MFR proporciona composiciones poliméricas de propileno con una excelente capacidad de flujo que pueden ser moldeadas para proporcionar grandes artículos.

Cuando el polímero a base de propileno (A) es un copolímero al azar de propileno/ α -olefina, se prefiere que la α -olefina se seleccione entre etileno y alfa-olefinas que tienen 4 a 20 átomos de carbono y que el contenido α -olefina sea 0,1 a 8% en moles, preferiblemente de 0,2 a 7,5% en moles, y más preferiblemente 0,3 a 7% en moles.

El polímero a base de propileno (A) utilizado en la presente invención tiene preferiblemente un módulo de elasticidad de no menos de 500 MPa. El módulo de elasticidad se refiere a un valor medido de acuerdo con JIS K6301 a una distancia de extensión de 30 mm y una velocidad de tracción de 30 mm/min con un Dumbbell JIS Núm. 3 a 23°C.

El polímero a base de propileno (A) utilizado en la presente invención descrito anteriormente, por ejemplo, el polímero a base de propileno isotáctico puede producirse por medio de diversos métodos, tales como métodos que utilizan un catalizador estereoespecífico. Específicamente, el polímero a base de propileno (A) se puede producir utilizando un catalizador formado a partir de un componente catalizador de titanio sólido, un componente catalizador organometálico, y cuando sea necesario, un donador de electrones. Los ejemplos específicos del componente catalizador de titanio sólido incluyen un componente catalizador de titanio sólido en el que están soportados triclorotitanio o una composición que contiene triclorotitanio sobre un portador con una superficie específica de al menos 100 m²/g o un componente catalizador de titanio sólido que contiene magnesio, halógeno, un donador de electrones (preferiblemente éster carboxílico aromático o éter que contiene un grupo alquilo), y titanio como componentes esenciales en el que estos componentes esenciales están soportados sobre un portador con una superficie específica de no menos de 100 m²/g. El polímero a base de propileno (A) puede ser producido también utilizando un catalizador de metaloceno.

El componente de catalizador organometálico es preferiblemente un compuesto de organoaluminio, que se ilustra, específicamente, mediante trialkilaluminio, haluro de dialkylaluminio, sesquihaluro de alkylaluminio, dihaluro de alkylaluminio, y similares. El compuesto de organoaluminio puede seleccionarse por lo tanto, dependiendo del tipo de componente de catalizador de titanio que se vaya a utilizar.

Como donador de electrones, se puede utilizar un compuesto orgánico que contiene un átomo de nitrógeno, un átomo de fósforo, un átomo de azufre, un átomo de silicio, un átomo de boro, o similares. Se prefieren los ésteres, éteres, y similares, que contienen tal átomo descrito anteriormente.

El catalizador puede ser activado mediante un tratamiento adicional tal como co-pulverization, y olefinas tales como las descritas anteriormente se pueden prepolymerizar sobre el mismo.

(B) Copolímero de propileno/etileno/ α -olefina

En la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es típicamente un copolímero al azar y contiene de 89 a 50% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno (B), de 10 a 30% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1 a 20% en moles de unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 11% en moles a 50% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

En la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, es más preferido que el copolímero (B) contenga de 60,0 a 84,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 10,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 16,0% en moles a 40,0% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Más preferiblemente, el copolímero (B) contiene de 63,0 a 84,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 7,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 16,0% en moles a 37,0% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Aún más preferiblemente, el copolímero (B) contiene de 65,0 a 83,5% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,5 a 28,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 7,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 16,5% en moles a 35,0% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Aún más preferiblemente, el copolímero (B) contiene de 68,0 a 81,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 16,0 a 25,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 3,0 a 7,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades

constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 19,0% en moles a 32,0% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Ejemplos de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, y similares. Son especialmente preferibles 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B), que contiene unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de la α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono de la razón anterior, tiene una buena compatibilidad con el polímero a base de propileno (A) y tiende a proporcionar una composición polimérica a base de propileno con suficiente transparencia, flexibilidad, resistencia mecánica, resistencia al calor y resistencia al impacto.

El valor B, que se especifica a continuación, del copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) utilizado en la presente invención es preferiblemente no menor de 0,9 y no mayor de 1,5:

$$B = M_{OE} / (2M_O \cdot M_E)$$

en donde M_{OE} es la fracción molar del total de las secuencias de díadas de propileno-etileno y α -olefina que tiene 4 o más secuencias de díadas de átomos de carbono-etileno con respecto a todas las secuencias de díadas, M_O es el total de las fracciones molares de propileno y la α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, y M_E es la fracción molar de etileno.

En la presente invención, en particular, la valor B no es más preferiblemente menos de 0,9 y no mayor de 1,3, aún más preferiblemente no menor de 0,9 y no mayor de 1,2. Si el valor B está dentro de este intervalo, la composición resultante es particularmente excelente en el equilibrio entre resistencia al choque a baja temperatura y transparencia.

Cuando el valor B es más grande, la secuencia en bloque de unidades de etileno es más corta y la distribución de unidades de etileno es más uniforme. Contrariamente, cuando el valor B es menor, la distribución de unidades de etileno es menos uniforme y la secuencia en bloque de etileno es más larga.

Específicamente, por ejemplo, en el caso de un copolímero de propileno/etileno/1-buteno, el valor B es determinado mediante medición de RMN C^{13} de acuerdo con informes tales como G. J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)), J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982); J. Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275 (1973)), y K. Kimura (Polymer, 25, 441 (1984)) de la siguiente manera.

PP [PP ($\alpha\alpha$)] se determinó mediante picos de asignación, que se observan en 45,0 a 48,0 ppm, con respecto a los carbonos del metileno de la posición $\alpha\alpha$ en la secuencia de la díada de propileno-propileno.

PB [PB ($\alpha\alpha$)] se determinó mediante picos de asignación, que se observan en 42,0 a 44,5 ppm, con respecto a los carbonos del metileno de la posición $\alpha\alpha$ en la secuencia de la díada de propileno-buteno.

BB [BB ($\alpha\alpha$)] se determinó mediante picos de asignación, que se observan en 40,0 a 41,0 ppm, con respecto a los carbonos del metileno de la posición $\alpha\alpha$ en la secuencia de la díada de buteno-buteno.

PE [PE ($\alpha\gamma + \alpha\delta^+$)] se determinó mediante picos de asignación, que se observan en 37,5 a 39,0 ppm, con respecto a los carbonos del metileno de la posición $\alpha\gamma$ - y la posición $\alpha\delta^+$ en la secuencia de la díada de propileno-etileno.

BE [BE ($\alpha\gamma + \alpha\delta^+$)] se determinó mediante picos de asignación, que se observan en 34,0 a 34,5 ppm, con respecto a los carbonos del metileno en la posición $\alpha\gamma$ - y la posición $\alpha\delta^+$ en la secuencia de la díada de buteno-etileno.

EE [EE[($\beta\delta^+ + \delta\delta^+$)/2 + $\gamma\delta^+$ /4]] se determinó mediante picos de asignación, que se observan en 26,0 a 28,3 ppm, 29,5 a 30,0 ppm, y 30,1 a 30,5 ppm, con respecto a los carbonos $\beta\delta^+$ -, $\delta\delta^+$ - y $\delta\gamma$ -, respectivamente, en la secuencia de la díada de etileno-etileno.

Puesto que los picos asignados al carbono $\beta\delta^+$ se solapaban con picos no deseados (picos derivados de unidades constitutivas derivadas de buteno: en adelante, se pueden denominar "picos derivados de la rama (B)"), se aplicó la siguiente corrección.

Valor de integración de pico $\beta\delta^+$ (P-E, B-E) = (valor de integración de los picos de 26,0 a 28,3 ppm)- (valor de integración de los picos derivados de rama-(B))

Valor de integración de los picos derivados de la rama (B) = [CH (EBE) + CH (EBB) + CH (BBB) + B-CH₃] / 2

CH (EBE) representa el valor de integración de los picos de los carbonos del metino en la secuencia de la tríada de etileno-buteno-etileno, que se obtiene a partir del valor de integración de los picos en 39,5 a 39,9 ppm.

CH (EBB) representa el valor de integración del pico de los carbonos del metino en la secuencia de la tríada de etileno-buteno-buteno, que se obtiene a partir del valor de integración de los picos en 36,5 a 37,4 ppm.

CH (BBB) representa el valor de integración de los picos de los carbonos del metino en la secuencia de la tríada de buteno-buteno-buteno, que se determina a partir del valor de integración de los picos en 33,5 a 34,8 ppm.

B-CH₃ representa el valor de integración de los picos del carbono del metilo de las unidades constitutivas derivadas de butano, que se obtiene a partir del valor de integración de los picos en 9,5 a 11,9 ppm.

M_E, M_O, y M_{OE} en la ecuación anterior que definen el valor B se determinan a partir de las siguientes ecuaciones.

$$O = PP + PB + BB + PE/2 + BE/2$$

$$E = EE + PE/2 + BE/2$$

$$M_O = O / (O + E)$$

$$M_E = E / (O + E)$$

$$M_{OE} = (PE + BE) / (PP + PB + BB + PE + BE + EE)$$

<Descripción de los símbolos>

En la descripción anterior, PP representa la cantidad relativa de secuencias de díadas de propileno-propileno y es igual a (αα) PP, que es el área del pico de los carbonos de metileno a αα-posición en secuencias de las díadas de propileno-propileno.

PB representa la cantidad relativa de secuencias de díadas de propileno-buteno y es igual a PB(αα), que es el valor de integración de los picos de los carbonos del metileno de la posición αα en las secuencias de las díadas de propileno-buteno.

BB representa la cantidad relativa de díadas buteno-buteno y es igual a BB(αα), que es el valor de integración de los picos de los carbonos del metileno de la posición αα en las secuencias de las díadas de buteno-buteno.

PE representa la cantidad relativa de secuencias de díadas de propileno-etileno y es igual a PE(αγ + αδ⁺), que es el valor total de la integración de los picos de los carbonos del metileno de la posición αγ y la posición αδ⁺ en las secuencias de las díadas de propileno-etileno.

BE representa la cantidad relativa de díadas de buteno-etileno y es igual a BE(αγ + αδ⁺), que es el valor total de la integración de los picos de carbonos del metileno en la posición αγ y la posición αδ⁺ en las secuencias de las díadas de buteno-etileno.

EE representa la cantidad relativa de díadas de etileno-etileno y es igual a EE[(βδ⁺ + δδ⁺)/2 + γδ⁺/4], que se obtiene a partir del valor de la integración de los picos de los carbonos del metileno de la posición βδ⁺, la posición δδ⁺ y la posición γδ⁺ en secuencias de las díadas de etileno-etileno después de la ecuación,

$$(\beta\delta^+ + \delta\delta^+) / 2 + \gamma\delta^+ / 4.$$

O significa que el valor de integración de los picos que representan las cantidades relativas de la totalidad de unidades de propileno y unidades de buteno, y E significa el valor de integración de los picos que representan la cantidad relativa de unidades de etileno.

La medición del RMN C¹³ se puede llevar a cabo mediante el mismo método que para el "Contenido de etileno, propileno, y α-olefina en el polímero" en los Ejemplos descritos más adelante.

El copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B) utilizado en la presente invención tiene preferiblemente una estructura prácticamente isotáctica por lo que respecta a la resistencia mecánica y similares.

El "copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) que tiene una estructura sustancialmente isotáctica" se refiere a un copolímero a base de propileno isotáctico cuyo fracción de tríadas (fracción mm) medida mediante RMN no es menor de 0,85, preferiblemente no menor de 0,88. La fracción de tríadas isotácticas del copolímero a base de propileno es no menor de 85%, preferiblemente no menor de 88% expresada en porcentaje.

La fracción de tríadas isotácticas (fracción mm) es la razón de existencia, que se determina mediante EMN C^{13} , de secuencias isotácticas como unidades de tríadas en una cadena molecular y se refiere a la fracción de unidad de monómero de propileno que ocupa el centro de la secuencia de la triada en la que tres unidades de monómero de propileno se unen continuamente en forma meso. Específicamente, la fracción de triada isotáctica (fracción mm) se calcula como la fracción de picos mm en todos los picos de absorción observados en la región del carbono del metilo en el espectro de RMN C^{13} de la siguiente manera.

La fracción de mm se determina a partir de Pmm (intensidad de absorción asignada al grupo metilo de la segunda unidad en el sitio en el que están unidos isotácticamente tres unidades de propileno continuas) y P_w (total de intensidades de absorción atribuidas a todo el grupo metilo en las unidades de propileno) utilizando la siguiente ecuación.

$$\text{fracción mm} = \text{Pmm}/P_w$$

La medición de RMN es, por ejemplo, lleva a cabo de la siguiente manera: se disuelven 0,35 g de una muestra en 2,0 ml de hexaclorobutadieno con calefacción; la solución resultante se filtra a través de un filtro de vidrio (G2), suministrado con 0,5 ml de benceno deuterado, y se coloca en un tubo de RMN que tiene un diámetro interior de 10 mm; y el espectro de RMN C^{13} se registra a 120°C con tiempos de acumulación de no menos de 10.000. El espectrómetro a utilizar es, aunque no está particularmente limitado a, por ejemplo, el espectrómetro GX-500 fabricado por NMR JEOL Ltd.

La asignación puede realizarse específicamente mediante el método descrito en el Folleto del documento WO 2004/087775, de la página 21, línea 7 a la página 26, línea 6.

El MFR (ASTM D1238, 230°C, carga de 2,16 kg) del copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es, aunque no está particularmente limitado a, preferiblemente de 0,01 a 50 g/10 min, más preferiblemente de 0,05 a 10 g/10 min, y aún más preferiblemente de 0,1 a 4 g/10 min. Cuando el MFR del copolímero (B) está dentro de este intervalo, resulta mejorada la resistencia al impacto de la composición resultante.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ a 135°C en decalina del copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es típicamente de 0,01 a 10 dl/g y preferiblemente de 0,05 a 10 dl/g. Cuando la viscosidad intrínseca $[\eta]$ a 135°C en decalina se encuentra dentro de este intervalo, el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) tiene resistencia a la intemperie, resistencia al ozono, resistencia al envejecimiento térmico, propiedades a baja temperatura, resistencia a la fatiga dinámica, resistencia mecánica, y similares excelentes.

La opacidad interna (%) (medio: alcohol bencílico) del copolímero al azar de propileno/etileno/ α -olefina (B) es no mayor de 5%, preferiblemente no mayor de 3%, medida con una muestra de lámina prensada de 1 mm de espesor de acuerdo con JIS K7105. El copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) con dicho intervalo de opacidad interna casi no contiene componentes cristalinos, que pueden influir en la transparencia, es el copolímero al azar de propileno, etileno y una α -olefina, y tiene una flexibilidad, transparencia, y elasticidad del caucho excelentes.

La lámina prensada se prepara de la siguiente manera: el copolímero se calienta previamente durante 4 minutos y se moldea para proporcionar una lámina en 1 minuto bajo 10 MPa utilizando una máquina hidráulica de moldeo a presión en caliente cuya temperatura se ha fijado en 200°C, y la lámina resultante se enfría a 20°C bajo 10 MPa durante 3 minutos para preparar una muestra en forma de lámina con un espesor predeterminado.

El módulo a una tensión de 100% (M_{100}) del copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es preferiblemente no mayor de 4,0 MPa, más preferiblemente no mayor de 3,0 MPa, y aún más preferiblemente no mayor de 2,0 MPa, medido utilizando una muestra Dumbbell JIS Núm. 3 preparada a partir de una lámina prensada de 1 mm de espesor a una distancia de extensión de 30 mm y una velocidad de tracción de 30 mm/min a 23°C de acuerdo con JIS K6301. Típicamente, M_{100} del copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es no menor de 0,1 MPa. La lámina prensada se prepara de la siguiente manera: el copolímero se calienta previamente durante 4 minutos y se moldea para proporcionar una lámina en 1 minuto bajo 10 MPa utilizando una máquina hidráulica de moldeo a presión en caliente cuya temperatura se ha fijado en 200°C, seguido de enfriamiento a 20°C bajo 10 MPa durante 3 minutos para preparar una muestra en forma de lámina con un espesor predeterminado.

La resistencia a la tracción a la rotura (TS) del copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) es preferiblemente no mayor de 25 MPa, más preferiblemente no mayor de 15 MPa, y aún más preferiblemente no mayor de 10 MPa, medida utilizando una muestra Dumbbell JIS Núm. 3 preparada a partir de una lámina prensada de 1 mm de

espesor a una distancia de extensión de 30 mm y una velocidad de tracción de 30 mm/min a 23°C de acuerdo con JIS K6301. Típicamente, TS del copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B) es no menor de 0,1 MPa. El copolímero al azar de propileno/etileno/α-olefina (B) con tal intervalo de TS tiene flexibilidad, transparencia, elasticidad del caucho, y resistencia mecánica excelentes, y la composición resultante también tiene flexibilidad, transparencia, resistencia al impacto, y fuerza mecánica excelentes.

La cristalinidad (medida mediante difracción de rayos X) del copolímero al azar de propileno/etileno/α-olefina (B) es preferiblemente no mayor de 20%, más preferiblemente de 0 a 15%.

Se prefiere que el copolímero al azar de propileno/etileno/α-olefina (B) tenga una única temperatura de transición vítrea y que la temperatura de transición vítrea, T_g, medida con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) sea típicamente no mayor de 0°C, preferiblemente no mayor de -10°C, y más preferiblemente no mayor de -20°C. El copolímero al azar de propileno/etileno/α-olefina (B) con tal intervalo de temperatura de transición vítrea, T_g, tiene propiedades de resistencia al frío y a baja temperatura excelentes.

También se prefiere que el punto de fusión del copolímero al azar de propileno/etileno/α-olefina (B) no sea mayor de 100°C o no observado, medido con DSC. Si el copolímero (B) tiene un punto de fusión dentro de dicho intervalo, la composición resultante tiene flexibilidad y resistencia al impacto a baja temperatura excelentes.

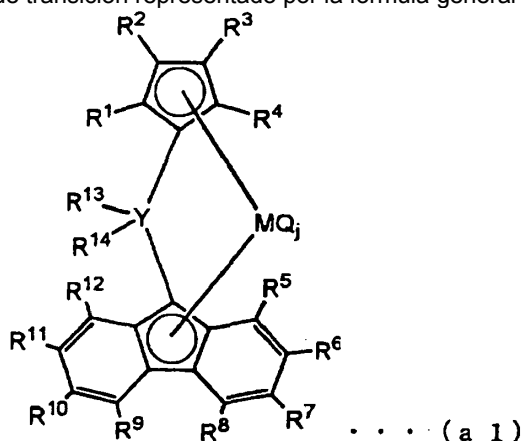
"No se observa punto de fusión" significa que no se observa ningún pico de fusión del cristal que tiene calor de fusión de cristal de 1 J/g o mayor en el intervalo de -150 a 200°C. El método de medición es el mismo que el "método para medir la temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión (T_m) del componente (B)" en los ejemplos descritos más adelante. Es decir, aproximadamente 5 mg de una muestra pesada se coloca en una bandeja de aluminio exclusiva para la medición, y la temperatura de la muestra se eleva a 200°C a 100°C/min, se mantiene a 200°C durante 5 minutos, se baja a -150°C a 10°C/min, y elevó a 200°C a 10°C/min, durante lo cual se registra la curva endotérmica para determinar estos valores.

La distribución del peso molecular (M_w/M_n, M_w: peso molecular medio ponderal, M_n: peso molecular medio numérico, ambos con respecto al poliestireno) del copolímero al azar de propileno/etileno/α-olefina (B) es preferiblemente no mayor de 3,5, más preferiblemente no mayor de 3,0, y aún más preferiblemente no mayor de 2,5.

Método para la producción del copolímero al azar de propileno/etileno/α-olefina (B)

Preferiblemente, el copolímero al azar de propileno/etileno/α-olefina (B) utilizado en la presente invención se obtiene mediante copolimerización de propileno, etileno y una α-olefina en presencia de un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende

(a1) un compuesto metálico de transición representado por la fórmula general (a1) a continuación:



en donde R³ es un átomo de hidrógeno; R¹, R² y R⁴ se seleccionan cada uno entre un grupo hidrocarbonado y un grupo que contiene silicio, que puede ser iguales o diferentes entre sí; R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ se seleccionan cada uno entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, y un grupo que contiene silicio, que puede ser iguales o diferentes entre sí; cualquiera de los sustituyentes adyacentes entre R⁵ a R¹² pueden unir entre sí para formar un anillo; R¹³ y R¹⁴ pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden unirse entre sí para formar un anillo; M es un metal de transición del Grupo 4 de la tabla periódica; Y es un átomo de carbono; cada uno de Q se selecciona entre un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un ligando aniónico, o un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario, que puede ser iguales o diferentes entre sí; y j es un número entero de 1 a 4 y

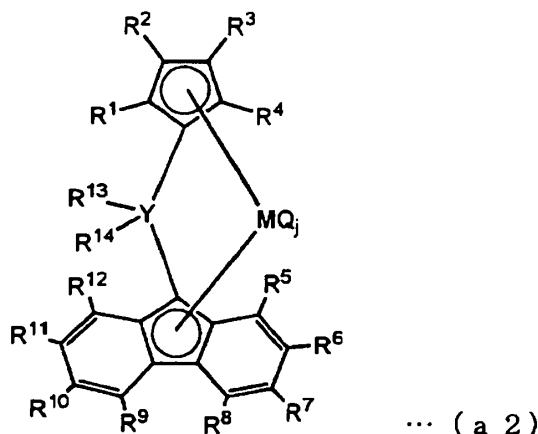
(b-1) un compuesto de organoaluminoxi y/o (b-2) un compuesto que reacciona con el compuesto metálico de transición (a1) para formar un par iónico, y si se desea, (b-3) un compuesto de organoaluminio.

Los ejemplos de tal compuesto metálico de transición incluyen el compuesto descrito en el folleto del documento WO 2004/087775.

También se pueden adoptar el compuesto de organoaluminoxilo (b-1), el compuesto (b-2) que reacciona con el compuesto metálico de transición (a1) para formar un par iónico, el compuesto de organoaluminio (b-3), y los procedimientos de polimerización específica descritos en el folleto del documento WO 2004/087775.

Por lo que respecta a producción de un copolímero con un peso molecular elevado (MFR o similar), es más preferible polimerizar propileno, etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono en presencia de un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende

(a2) un compuesto de metaloceno de tipo puente representado por la fórmula general (a2) a continuación y (b) uno o más compuestos seleccionados entre (b-1) un compuesto de organoaluminoxilo, (b-2) un compuesto que reacciona con el compuesto metaloceno de tipo puente (a2) para formar un par iónico, y (b-3) un compuesto de organoaluminio.



En la fórmula general (a2), R^1 y R^3 son átomos de hidrógeno, R^2 y R^4 son grupos cada uno seleccionado de un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo que contiene silicio, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R^4 es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 heteroátomos de carbono. R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} se seleccionan cada uno entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, y un grupo que contiene silicio, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, y cualquiera de los sustituyentes adyacentes entre ellos se pueden unir entre sí para formar un anillo. R^{13} y R^{19} se seleccionan cada uno entre un grupo hidrocarbonado y un grupo que contiene silicio, que pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden unirse entre sí para formar un anillo. M es Ti, Zr, o Hf. Y es un átomo de carbono o un átomo de silicio, los Q pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno se selecciona entre un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un ligando aniónico y un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario, y j es un número entero de 1 a 4.

Compuesto de metaloceno de tipo puente (a2)

El compuesto de metaloceno de tipo puente (a2) representado por la fórmula anterior general (a2) tiene una estructura química especificada por características las [m1] y [m2] siguientes.

[m1] De los dos ligandos, uno es un grupo ciclopentadienilo que tiene un sustituyente (en adelante, referido como "grupo ciclopentadienilo sustituido") y el otro es un grupo fluorenilo.

[m2] El metal de transición que constituye un compuesto de metaloceno (M en la fórmula general (a2)) es titanio, circonio, o hafnio.

En lo sucesivo, las características estructurales del compuesto de metaloceno de tipo puente (a2), es decir, el grupo ciclopentadienilo sustituido, el grupo fluorenilo, la porción de tipo puentes, y otras características, se explicarán de forma secuencial y a continuación se enumerarán en forma de ejemplos los compuestos de metaloceno de tipo puente con las características estructurales anteriores.

[1] Grupo ciclopentadienilo sustituido

En el grupo ciclopentadienilo sustituido en la fórmula estructural representada por la fórmula general (a2), R^1 y R^3 son átomos de hidrógeno, y R^2 y R^4 son cada uno un grupo hidrocarbonado (f1) que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene silicio (f2) que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado (f1) que tiene de 1 a 20 átomos de carbono incluyen, grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos alquinilo y grupos arilo, comprendiendo estos grupos únicamente átomos de carbono y átomos de hidrógeno; grupos hidrocarbonados que contienen heteroátomos en los que algunos de los átomos de hidrógeno unidos directamente a un átomo de carbono en dicho grupo hidrocarbonado se remplazan por un átomo de halógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, o un grupo que contiene silicio; y grupos en los que los dos átomos de hidrógeno arbitrarios adyacentes entre sí se sustituyen para formar un anillo alifático. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado (f1) incluyen grupos hidrocarbonados lineales, tales como metilo, etilo, n-propilo, alilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, y n-decanilo; grupos hidrocarbonados ramificados tales como isopropilo, terc-butilo, amilo, 3-metilpentilo, 1,1-dietilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1-metil-1-propilbutilo, 1,1-propilbutilo, 1,1-dimetil-2-metilpropilo, y 1-metil-1-isopropil-2-metilpropilo; grupos hidrocarbonados cíclicos saturados tales como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, norbonilo, y adamantilo; grupos hidrocarbonados cíclicos insaturados tales como fenilo, naftilo, bifenililo, fenantrilo, antracenilo, y sus derivados con anillo sustituido; grupos hidrocarbonados saturados con arilo sustituido, tales como bencilo y cumilo; y grupos hidrocarbonados que contienen heteroátomos tales como metoxi, etoxi, fenoxi, N-metilamino, trifluorometilo, tribromometilo, pentafluoroetilo, y pentafluorofenilo.

El grupo que contiene silicio (f2) que tiene un átomos de 1 a 20 átomos de carbono es, por ejemplo, un grupo que se une a un átomo de carbono anular en el grupo ciclopentadienilo de modo que el átomo de silicio se une directamente a dicho átomo de carbono a través de un enlace covalente. Los ejemplos específicos del grupo que contiene silicio (f2) que tiene de 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupos alquilsililo y grupos arilsililo. Los ejemplos del grupo que contiene silicio (f2) incluyen trimetilsililo, trietilsililo, trifenilsililo, y similares.

R^2 es preferiblemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, que se ilustra mediante, por ejemplo, los grupos enumerados anteriormente para el grupo hidrocarbonado (f1) que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, excepto metilo, etilo, y propilo.

R^4 en la fórmula general (a2) es preferiblemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. En el punto de que se puede obtener un polímero de alto peso molecular, R^4 es más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 heteroátomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y sec-butilo; especialmente de manera preferible, es metilo, etilo, o n-propilo.

En la realización más preferible del grupo ciclopentadienilo sustituido en el compuesto de metaloceno de tipo puente (a2), que se utiliza preferiblemente para producir el copolímero al azar de propileno/etileno/ α -olefina (B), R^4 es un grupo hidrocarbonado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y al mismo tiempo R^2 es un sustituyente más voluminoso que R^2 tal como terc-butilo, metilciclohexilo, y el grupo metiladamantilo. El término "voluminoso" significa que ocupa un gran volumen.

[2] Grupo fluorenilo

En un método de polimerización preferible utilizado para producir el copolímero al azar de propileno/etileno/ α -olefina (B), R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} del grupo fluorenilo en el compuesto de metaloceno representado por la fórmula general (a2) son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, y un grupo que contiene silicio y se pueden unir entre sí para formar un anillo. Los ejemplos preferidos del grupo hidrocarbonado son el grupo hidrocarbonado (f1). El grupo que contiene silicio se ilustra mediante el grupo que contiene silicio (f2). Una realización más preferible del grupo fluorenilo es un grupo fluorenilo en el que ni R^6 ni R^{11} son un átomo de hidrógeno; y una especialmente preferible es un grupo fluorenilo en el que R^6 y R^{11} son los mismos átomos distintos de hidrógeno o mismos grupos.

[3] Porción de unión covalente de tipo puente

La porción de cadena principal del enlace que conecta el grupo ciclopentadienilo y el grupo fluorenilo es un enlace covalente divalente de tipo puente que contiene un átomo de carbono o un átomo de silicio. El punto importante en la polimerización es que el átomo puente Y de la porción de tipo puente covalente en la fórmula general (a2) tiene R^{13} y R^{14} , que pueden ser iguales o diferentes entre sí. R^{13} y R^{14} son átomos o grupos seleccionados entre un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y un grupo que contiene silicio, que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y se pueden unir entre sí para formar un anillo. El grupo hidrocarbonado y el grupo que contiene silicio se ilustran mediante el grupo hidrocarbonado (f1) y el grupo que contiene silicio (f2), respectivamente, y grupos en los que un átomo de hidrógeno en tal grupo se sustituye por un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, o

similares.

En un método preferible para la producción del copolímero al azar de propileno/etileno/ α -olefina (B), R^{13} y R^{14} puede ser iguales o diferentes entre sí y cada uno es un grupo arilo o un grupo arilo sustituido. [En la presente memoria, "grupo arilo" es un grupo que consiste únicamente en átomos de carbono aromáticos y átomos de hidrógeno aromáticos (átomos de hidrógeno de tipo sp^2) y "grupo arilo sustituido" se define como un grupo en el que al menos un átomo de hidrógeno aromático (átomo de hidrógeno de tipo sp^2) de un grupo arilo se sustituye por un grupo distinto de hidrógeno]. Cuando se introduce un grupo arilo o un grupo arilo sustituido en el átomo puente (Y), se puede producir eficazmente un polímero de olefina de alto peso molecular.

Los ejemplos del grupo arilo o grupo arilo sustituido incluyen grupos que consisten únicamente de átomos de carbono aromáticos y átomos de hidrógeno aromáticos (átomos de hidrógeno de tipo sp^2) que tienen 6 a 18 átomos de carbono tales como fenilo, naftilo, antrilo, y fenantrilo; y grupos arilo sustituidos en los que uno o más átomos de hidrógeno aromáticos (átomos de hidrógeno de tipo sp^2) es/son reemplazado por un sustituyente, es decir, grupos arilo o alquilo sustituidos con arilo que tienen de 7 a 30 átomos de carbono, tales como tolilo, xililo, metilnaftilo, bifenililo, y terfenililo, grupos fluoroarilo que tienen de 6 a 20 átomos de carbono tales como fluorofenilo y difluorofenilo, grupos cloroarilo que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, tales como clorofenilo y diclorofenilo, grupos bromoarilo que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, tales como bromofenilo y dibromofenilo, grupos yodoarilo que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, tales como yodofenilo y diyodofenilo, grupos cloroalquilarilo que tienen 7 a 40 átomos de carbono, tales como fenilo, grupos (triclorometil)fenilo y bis(triclorometil)fenilo, grupos bromoalquilarilo tienen de 7 a 40 átomos de carbono, tales como (tribromometil)fenilo y bis(tribromometil)fenilo, grupos yodoalquilarilo que tiene de 7 a 40 átomos de carbono tales como (triiodometil)fenilo y bis(triiodometil)fenilo, grupos fluoroalquilarilo que tienen de 7 a 40 átomos de carbono tales como (trifluorometil)fenilo y bis(trifluorometil)fenilo, y similares. Entre los grupos arilo sustituidos, es preferible un grupo fenilo sustituido en el que los sustituyentes se encuentran en la posición meta o la posición para.

R^{13} y R^{14} se seleccionan cada uno preferiblemente entre un grupo alquilo que tiene 1 a 5 átomos de carbono, un grupo fenilo, y un grupo fenilo sustituido que tiene 6 a 10 átomos de carbono, y se selecciona más preferiblemente entre metilo, fenilo, tolilo (=metilfenilo), y (trifluorometil)fenilo.

En el método para producir el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina al azar (B) que se utiliza preferiblemente en la presente invención, cuando R^9 del grupo ciclopentadienilo sustituido es metilo, que se utiliza preferiblemente es un compuesto de metaloceno de tipo puente en el que R^6 y R^7 están unidos entre sí para formar un anillo alifático y R^{10} y R^{11} están unidos entre sí para formar un anillo alifático; y con el fin de producir un polímero con un peso molecular más alto, se utiliza preferiblemente un compuesto de metaloceno de tipo puente en el que tanto R^{13} como R^{14} son grupos arilo sustituido. Cuando R^4 es un grupo etilo, se utiliza preferiblemente un compuesto de metaloceno de tipo puente en el que tanto R^{13} como R^{19} son grupos arilo o grupos arilo sustituidos desde el punto de vista de la producción de un polímero de alto peso molecular. En general, se utiliza preferiblemente un compuesto de metaloceno de tipo puente en el que R^{13} y R^{14} son iguales debido a que tal compuesto de metaloceno de tipo puente se produce fácilmente.

[4] Otras características estructurales del compuesto de metaloceno de tipo puente

En la fórmula general (a2), M es Ti, Zr, o Hf y preferiblemente Zr o Hf. Los Q pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno se selecciona entre un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un dieno neutro, conjugado o no conjugado que tiene no más de 10 átomos de carbono, un ligando aniónico, o un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario. Los ejemplos específicos del átomo de halógeno incluyen flúor, cloro, bromo, y yodo. Los ejemplos específicos del grupo hidrocarbonado incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1-dietilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo, sec-butilo, terc-butilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3-trimetilbutilo, neopentilo, ciclohexilmetilo, ciclohexilo, 1-metil-1-ciclohexilo, y similares. Los ejemplos específicos del dieno conjugado o no conjugado neutro que tiene no más de 10 átomos de carbono incluyen s-cis- o s-trans- η^4 -1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -2,4-hexadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -1,3-pentadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno s-cis- o s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, y similares. Los ejemplos específicos del ligando aniónico incluyen grupos alcoxi tales como metoxi, terc-butoxi, y fenoxi, ligandos carboxilato tales acetato y benzoato, ligandos sulfonato tales como mesilato y tosilato, y similares. Los ejemplos específicos del ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario incluyen compuestos organofosforados tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina, y difenilmetilfosfina y éteres tales como tetrahidrofurano, éter dietílico, dioxano, y 1,2-dimetoxietano. j es un número entero de 1 a 4, y los Q puede ser iguales o diferentes entre sí cuando j es 2 o más.

[5] Ejemplo del compuesto de metaloceno de tipo puente preferible

Los ejemplos específicos del compuesto de metaloceno representado por la fórmula general (a2) se enumeran a

continuación, pero el alcance de la presente invención no está limitado por estos ejemplos:

[illegible]

[illegible]

[illegible]

dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-dimesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 5 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetra-terc-
 10 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-di-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-
 15 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil) circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-difenilfluorenil)circonio,
 20 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-
 dimesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-
 25 1H,8H-diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 tetrametilfluorenil)circonio,
 30 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetra-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-di-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 35 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil) circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 40 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-
 dimesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 45 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-
 1H,8H-diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 50 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetra-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio,
 55 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-difenilfluorenil)circonio,
 60 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(2,7-dimesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)
 circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-propilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil) circonio,

[illegible]

diciclopenta[b,h] fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 5 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetra-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio,
 10 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-difenilfluorenil)circonio,
 15 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-dimesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 20 diciclopenta[b,h] fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 25 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetra-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-di-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 30 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-
 35 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-
 difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-
 dimesitilfluorenil)circonio,
 40 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-
 1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 45 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetra-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 50 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-di-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 55 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-
 60 difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(2,7-
 dimesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-isopropilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-

[illegible]

[illegible]

dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,7-difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,7-dimesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 5 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 10 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetra-terc-
 butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(fluorenil)circonio,
 15 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 20 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,7-difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,7-dimesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)circonio
 dicloruro de, di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil) circonio,
 25 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-n-butilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetra-terc-butilfluorenil)circonio,
 30 dicloruro de dimetilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
 35 dicloruro de dimetilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 40 dicloruro de difenilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmtilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 45 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 50 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 55 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 60 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,

- dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
 5 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
 10 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
 15 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio dicloruro
 de, (etil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
 20 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
 25 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 30 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 35 dicloruro de dimetilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 40 dicloruro de dimetilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil) 2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
 45 dicloruro de difenilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 50 dicloruro de difenilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio
 dicloruro de difenilmetilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
 55 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
 60 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-

difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 5 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 10 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 difenilfluorenil)circonio,
 15 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 20 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 25 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 30 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 35 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 40 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 45 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-
 hexametil-1H,8H-diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-
 tetrametilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 50 difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(1-metilciclohexil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmtilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,
 55 dicloruro de dimetilmtilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-
 dibenzofluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmtilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-
 diciticlopenta[b,h]fluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmtilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
 60 dicloruro de dimetilmtilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 difenilfluorenil)circonio,
 dicloruro de dimetilmtilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 mesitilfluorenil)circonio,
 dicloruro de difenilmtilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-
 dimetilfluorenil)circonio,

- dicloruro de difenilmetilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
- dicloruro de difenilmetilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
- 5 dicloruro de difenilmetilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
- dicloruro de difenilmetilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
- dicloruro de difenilmetilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
- 10 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
- 15 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
- 20 dicloruro de (metil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil) circonio,
- 25 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
- 30 dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil) circonio,
- dicloruro de (metil)(p-tolil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
- 35 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
- 40 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
- 45 dicloruro de (metil)(2-naftil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(octametiloctahidro-dibenzofluorenil)circonio,
- 50 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
- dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio,
- 55 dicloruro de (etil)(fenil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-dimetilfluorenil)circonio,
- 60 dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)-(octametiloctahidrodibenzofluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(1,1,3,6,8,8-hexametil-1H,8H-diciclopenta[b,h]fluorenil)circonio,
- dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(2,3,6,7-

tetrametilfluorenil)circonio, dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-difenilfluorenil)circonio, dicloruro de (metil)(p-trifluorometil)metilen(3-(2-metil-2-adamantil)-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-2,7-mesitilfluorenil)circonio, y similares. (En los compuestos enumerados anteriormente, "octametiloctahidrofluoreno" es un nombre abreviado de "1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzo[b,h]fluoreno").

Los ejemplos del compuesto de metaloceno de tipo puente (a2) también incluyen compuestos en los que el circonio en los compuestos anteriores se reemplaza por hafnio o titanio y compuestos de metaloceno en los que el dicloruro de los compuestos anteriores se reemplaza por difluoruro, dibromuro, diioduro, dimetilo, o metiletilo.

El compuesto de metaloceno de tipo puente (a2) se puede producir por un método públicamente conocido y el método de producción no está especialmente limitado. Tal método de producción públicamente conocido incluye, por ejemplo, el método en el Folleto del documento WO 2001/27124 y Folleto de WO 2004/087775 del presente solicitante.

Los compuestos de metaloceno de tipo puente (a2) como se describe anteriormente se pueden usar solos o combinando dos o más.

Como compuesto de organoaluminóxido (b-1), el compuesto (b-2) que reacciona con el compuesto de metaloceno de tipo puente (a2) para formar un par iónico, y el compuesto de organoaluminio (b-3), se pueden utilizar, por ejemplo, tales compuestos descritos en el folleto del documento WO 2004/087775.

El copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) puede ser producido utilizando el compuesto metálico de transición (a1) o el compuesto de metaloceno de tipo puente (a2) (en lo sucesivo, estos se denominan colectivamente "componente (a)") junto con, por ejemplo, uno o más compuestos (b) seleccionados a partir del compuesto de organoaluminóxido (b-1), el compuesto (b-2) que reacciona con el componente (a) para formar un par iónico, y el compuesto de organoaluminio (b-3).

La temperatura de polimerización de olefinas utilizando el componente (a) está en el intervalo de típicamente -50 a +200°C, preferiblemente de 0 a 200°C, más preferiblemente de 40 a 180°C, y aún más preferiblemente de 40 a 150°C. La presión de polimerización es típicamente de la presión atmosférica a 10 MPa (presión manométrica), y preferiblemente de la presión atmosférica a 5 MPa (presión manométrica). La polimerización puede llevarse a cabo en cualquiera de los procedimientos de forma discontinua, semi-continua, y continua. Es posible llevar a cabo la polimerización en dos o más etapas en diferentes condiciones de reacción.

El peso molecular del polímero a base de olefina resultante se puede ajustar mediante la adición de hidrógeno en el sistema de polimerización o cambiando la temperatura de polimerización. El peso molecular se puede ajustar también cambiando la cantidad del componente (b) que se vaya a utilizar. Cuando se añade hidrógeno, el volumen es adecuadamente de aproximadamente 0,001 a 100 NL por kg de la olefina.

Una realización preferida de polimerización en solución que implica el componente (a) se realiza de la siguiente manera. Normalmente se utiliza un disolvente en la polimerización en solución. Tal disolvente utilizado en la polimerización en solución es típicamente un disolvente hidrocarbonado inerte, preferiblemente un hidrocarburo saturado que tiene un punto de ebullición de 50°C a 200°C a presión atmosférica, que se ilustra específicamente mediante hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; e hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, y metilciclopentano. Aquí, el "disolvente hidrocarbonado inerte" también incluye hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano, y el uso de estos disolventes no está limitado necesariamente.

En la polimerización en solución, el componente (a) se utiliza en una cantidad de normalmente 10^{-9} a 10^{-1} moles y preferiblemente 10^{-8} a 10^{-2} moles por litro del volumen de reacción.

El componente (b-1) se utiliza en una cantidad tal que la razón molar ((b-1)/M) del componente (b-1) con respecto al total de átomos de metal de transición (M) en el componente (a) se vuelve típicamente de 0,01 a 5.000 y preferiblemente de 0,05 a 2.000. El componente (b-2) se utiliza en una cantidad tal que la razón molar ((b-2)/M) de átomos de aluminio en el componente (b-2) con respecto al total del metal de transición (M) en el componente (a) se vuelve típicamente de 1 a 5.000 y preferiblemente de 5 a 1000. El componente (b-3) se utiliza en una cantidad tal que la razón molar ((b-3)/M) del componente (b-3) con respecto al total de átomos de metal de transición (M) en el componente (a) se vuelve típicamente de 0,01 a 10.000 y preferiblemente de 0,05 a 5.000.

El disolvente hidrocarbonado se utiliza generalmente en la polimerización en solución, sin embargo, la α -olefina

puede servir como disolvente. La copolimerización se puede realizar por cualquiera de un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo. En el caso de un procedimiento por lotes, la concentración del compuesto de metaloceno en el sistema de polimerización es típicamente de 0,00005 a 1 mmoles y, preferiblemente de 0,0001 a 0,50 mmoles por litro de volumen de polimerización.

El tiempo de reacción (tiempo de retención medio en el caso de un método continuo), que varía dependiendo de condiciones tales como la temperatura y la concentración de catalizador de polimerización, es típicamente de 5 minutos a 3 horas y preferiblemente de aproximadamente 10 minutos a 1,5 horas.

(C) Copolímero al azar de etileno/ α -olefina

El copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C), que puede utilizarse en la presente invención, es deseablemente un copolímero de etileno/ α -olefina que contiene de 50 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y 1 a 50% en moles de unidades constitutivas derivadas de un α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (siempre que el total de etileno y α -olefina sea de 100% en moles).

Preferiblemente, el copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C) contiene de 55 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y 1 a 45% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono distintas de etileno (siempre que el total de etileno y α -olefina sea de 100% en moles) y tiene una densidad de 850 a 920 kg/m³ y un MFR (ASTM D1238, 190°C, carga de 2,16 kg) de 0,1 a 20 g/10 min.

Más preferiblemente, el copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C) contiene de 80 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 1 a 20% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono distintas de etileno (siempre que el total de etileno y α -olefina sea de 100% en moles) y tiene una densidad de 870 a 920 kg/m³ y un MFR (ASTM D1238, 190°C, carga de 2,16 kg) de 0,1 a 20 g/10 min.

Cuando estas propiedades se encuentran en tales intervalos preferibles, tiene un equilibrio entre transparencia y resistencia al impacto especialmente excelente.

Más preferiblemente, el copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C) contiene de 80 a 95% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 5 a 20% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono distintas de etileno (siempre que el total de etileno y α -olefina sea de 100% en moles) y tiene una densidad de 870 a 900 kg/m³ y un MFR (ASTM D1238, 190°C, carga de 2,16 kg) de 0,1 a 20 g/10 min.

Especialmente preferiblemente, el copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C) contiene de 82 a 92% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 8 a 18% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (siempre que el total de etileno y α -olefina sea de 100% en moles) y tiene una densidad de 875 a 900 kg/m³ y un MFR (ASTM D1238, 190°C, carga de 2,16 kg) de 0,1 a 10 g/10 min.

En otra realización preferible del copolímero al azar de etileno- α -olefina (C), el contenido de unidades constitutivas derivadas de etileno es mayor de 90% en moles y no mayor de 99% en moles, preferiblemente mayor de 90% en moles y no mayor de 97 mol%, más preferiblemente no menor de 91% en moles y no mayor de 97% en moles; la densidad es mayor de 900 kg/m³ y no mayor de 920 kg/m³, Preferentemente no inferior a 901 kg/m³ y no mayor de 920 kg/m³; y el MFR (ASTM D1238, 190°C, carga de 2,16 kg) es de 0,1 a 20 g/10 min y preferiblemente de 0,1 a 10 g/10 min. Cuando estas propiedades se encuentran en tales intervalos, es excelente el equilibrio entre resistencia al impacto, rigidez, y la transparencia.

Cuando estas propiedades se encuentran en los intervalos preferibles anteriores, tiene un equilibrio entre transparencia y resistencia al impacto especialmente excelente.

La α -olefina que se va a copolimerizar con etileno es una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, y se ilustra específicamente mediante propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1- noneno, 1- deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-hexadodeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 4-metil-1-penteno, y similares. Entre ellas, se prefieren las α -olefinas que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y son más preferidas las alfa-olefinas que tienen 4 a 8 átomos de carbono. Son especialmente preferibles propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Especialmente, estas α -olefinas se utilizan solas o combinando dos o más.

El copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C) puede contener adicionalmente, además de las unidades descritas anteriormente, unidades derivadas de otro monómero polimerizable, siempre que los objetivos de la presente invención no se vean afectados.

Los ejemplos de otro monómero polimerizable incluyen, por ejemplo, compuestos de vinilo tales como estireno,

vinilciclopenteno, vinilciclohexano, y vinilnorborno; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo; ácidos orgánicos insaturados y derivados de los mismos, tales como anhídrido maleico; dienos conjugados tales como butadieno, isopreno, pentadieno, y 2,3-dimetilbutadieno; y polienos no conjugados tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, dicitopentadieno, ciclohexadieno, 5-diciclooctadieno, metilen-norborno, 5-vinilnorborno, 5-etiliden-2-norborno, 5-metilen-2-norborno, 5-isopropiliden-2-norborno, 6-clorometil-5-isopropenil-2-norborno, 2,3-diisopropiliden-5-norborno, 2-etiliden-3-isopropiliden-5-norborno, y 2-propenil-2,2-norbornadieno. En una realización preferida de la presente invención, el copolímero al azar de etileno- α -olefina (C) no contiene ni dieno no conjugado ni polieno no conjugado.

El copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C) puede contener tales unidades adicionales derivadas de otro monómero polimerizable en una cantidad de 10% en moles o menor, preferiblemente 5% en moles o menor, y más preferiblemente 3% en moles o menor, con respecto a 100% moles del total de etileno y α -olefina.

Ejemplos del copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C) incluyen, específicamente, copolímero al azar de etileno/propileno, copolímero al azar de etileno/1-buteno, copolímero al azar de etileno/propileno/1-buteno, copolímero al azar de etileno/propileno/etiliden-norborno, copolímero al azar de etileno/1-buteno/1-octeno, copolímero de etileno/4-metil-1-penteno, copolímero al azar de etileno/1-hexeno, copolímero al azar de etileno/1-octeno, y similares. De éstos, se utilizan particularmente preferiblemente copolímero al azar de etileno/propileno, copolímero al azar de etileno/1-buteno, copolímero al azar de etileno/1-hexeno, copolímero al azar de etileno/1-octeno, y similares. Por encima de todo, se utilizan especialmente preferiblemente copolímero al azar de etileno/1-buteno, copolímero al azar de etileno/1-hexeno, copolímero al azar de etileno/1-octeno, y similares. Se pueden utilizar combinados dos o más de estos copolímeros.

La cristalinidad del copolímero de al azar etileno/ α -olefina (C), que puede utilizarse en la presente invención, es típicamente de 40% o menor, preferiblemente de 0 a 39%, y más preferiblemente de 0 a 35%, medida mediante difracción de rayos X.

El uso del componente (C) en la presente invención mejora particularmente el equilibrio entre la resistencia al impacto y transparencia.

El copolímero al azar de etileno/ α -olefina (C) se puede producir por medio de un método conocido convencional utilizando un catalizador de vanadio, un catalizador de titanio, un catalizador de metaloceno, o similares.

(X) Composición polimérica a base de propileno

La composición polimérica a base de propileno (X) de la presente invención comprende de 40 a 95 partes en peso, preferiblemente de 41 a 95 partes en peso, más preferiblemente de 55 a 95 partes en peso, y aún más preferiblemente más de 50 a 95 partes en peso del polímero a base de propileno (A) y de 60 a 5 partes en peso, preferiblemente de 59 a 5 partes en peso, y más preferiblemente de 50 a 5 partes en peso, y más preferiblemente adicionalmente de 45 a 5 partes en peso del copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) (siempre que el total del componente (A) y el componente (B) sea de 100 partes en peso).

La composición polimérica de propileno en la que la razón del componente (A) y el componente (B) está dentro del intervalo anterior, se prefiere por lo que respecta a tener resistencia al calor, transparencia, resistencia al choque, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y resistencia al impacto particularmente excelentes.

Cuando se requiere flexibilidad, el contenido del componente (A) es típicamente de 40 a 70 partes en peso, preferiblemente de 41 a 70 partes en peso, más preferiblemente de 41 a 65 partes en peso.

(P) Composición polimérica a base de propileno

La composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención comprende de 40 a 95 partes en peso, preferiblemente de 41 a 95 partes en peso, más preferiblemente de 50 a 95 partes en peso, y aún más preferiblemente de 55 a 95 partes en peso de polímero a base de propileno (A), de 60 a 5 partes en peso, preferiblemente de 59 a 5 partes en peso, más preferiblemente de 50 a 5 partes en peso, y, además, preferiblemente de 45 a 5 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B), y el copolímero de etileno/ α -olefina (C) que contiene de 50 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 1 a 50% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en una cantidad de 5 a 95 partes en peso, preferiblemente de 5 a 90 partes en peso, y más preferiblemente de 5 a 70 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del total de

(A) y (B).

La composición polimérica de propileno en la que se prefiere una razón de componentes en el intervalo anterior por lo que respecta a tener resistencia al calor, transparencia, resistencia al choque, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y resistencia al impacto particularmente excelentes, y tener especialmente buen equilibrio entre resistencia al impacto a baja temperatura y transparencia.

Cuando se requiere flexibilidad, el contenido del componente (A) es preferiblemente de 40 a 90 partes en peso, más preferiblemente de 41 a 90 partes en peso, y aún más preferiblemente de 55 a 85 partes en peso; el contenido del componente (B) es preferiblemente de 10 a 60 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 59 partes en peso, y aún más preferiblemente de 15 a 45 partes en peso; y el contenido de componente (C) es preferiblemente de 20 a 90 partes en peso, más preferiblemente de 20 a 85 partes en peso, y aún más preferiblemente de 25 a 85 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del total del componente (A) y el componente (B).

Por otro lado, cuando se requiere rigidez, el contenido del componente (A) es preferiblemente de 60 a 95 partes en peso y más preferiblemente de 70 a 95 partes en peso, el contenido del componente (B) es preferiblemente de 5 a 50 partes en peso y más preferiblemente de 5 a 40 partes en peso, y el contenido del componente (C) es preferiblemente de 5 a 50 partes en peso y más preferiblemente de 5 a 40 partes en peso.

Modificación por injerto

En la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, al menos parte o la totalidad de dicha composición polimérica a base de propileno pueden ser modificadas por injerto con un monómero polar.

En la composición polimérica a base de propileno (P), por ejemplo, parte o la totalidad del componente (A) pueden ser modificadas por injerto, parte o la totalidad del componente (B) pueden ser modificadas por injerto, parte o la totalidad del componente (C) pueden ser modificadas por injerto, parte o la totalidad de cada uno de los componentes (A) y (B) pueden ser modificadas por injerto, parte o la totalidad de cada uno de los componentes (B) y (C) pueden ser modificadas por injerto, parte o la totalidad de cada uno de los componentes (A) y (C) pueden ser modificadas por injerto, parte o la totalidad de cada uno de los componentes (A), (B) y (C) pueden ser modificadas por injerto.

Los ejemplos del monómero polar incluyen compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupos hidroxilo, compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupos amino, compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupos epoxi, compuestos de vinilo aromáticos, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de los mismos, ésteres de vinilo, cloruro de vinilo, carbodiimidas, y similares.

En cuanto al monómero polar, son especialmente preferibles los ácidos carboxílicos insaturados y derivados de los mismos, que se ilustran mediante compuestos insaturados que tienen uno o más grupos carboxilo, ésteres de un compuesto que contiene un grupo carboxilo y un alcohol, compuestos insaturados que tienen uno o más grupos anhídrido carboxílico, y similares. Los ejemplos del grupo insaturado incluyen vinilo, vinileno, grupos hidrocarbonados cíclicos insaturados, y similares.

Los ejemplos de los compuestos específicos incluyen ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico y ácido náutico (nombre de marca: ácido endo-cis-biciclo[2,2,1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico); derivados de los mismos tales como haluros de ácido, amidas, imidas, anhídridos, ésteres, y similares. Los ejemplos específicos de tales derivados incluyen cloruro de maleilo, maleimida, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de glicidilo y similares.

Estos ácidos carboxílicos insaturados y/o sus derivados se pueden utilizar solos o combinando dos o más. De estos, es preferible un ácido dicarboxílico insaturado o su anhídrido, y especialmente se utiliza preferiblemente ácido maleico, ácido náutico, o su anhídrido.

La modificación puede ser realizada mediante polimerización por injerto de un monómero polar sobre un componente que se vaya a modificar. En la polimerización de injerto de un monómero polar en un componente que se vaya a modificar, el monómero polar se usa en una cantidad típicamente 1 a 100 partes en peso y preferiblemente de 5 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del componente a ser modificado. La polimerización por injerto se lleva a cabo típicamente en presencia de un iniciador de radicales.

Como iniciador de radicales, se puede utilizar un peróxido orgánico, un compuesto azoico, o similares.

El iniciador de radicales se puede mezclar directamente con el componente que vaya a ser modificado y el monómero polar, o se puede utilizar después de ser disuelto en una pequeña cantidad de un disolvente orgánico. El

disolvente orgánico se puede utilizar sin limitación específica siempre que se disuelva el iniciador de radicales.

En la polimerización por injerto del monómero polar sobre el componente que se desea modificar, se puede utilizar adicionalmente una sustancia reductora. Cuando se utiliza una sustancia reductora, se injerta una mayor cantidad de monómero polar.

El monómero polar puede ser injertado en el componente que va a ser modificado por medio de un método convencional conocido, por ejemplo, por medio de un método en el que el componente que se va a modificar se disuelve en un disolvente orgánico; el monómero polar, un iniciador de radicales, y similares se añaden a la solución; y la reacción se lleva a cabo de 70 a 200°C, preferiblemente de 80 a 190°C, durante 0,5 a 15 horas, preferiblemente durante 1 a 10 horas.

Alternativamente, se puede producir también una composición polimérica a base de propileno modificada haciendo reaccionar un componente que va a ser modificado con un monómero polar utilizando una extrusora o similar. La reacción se lleva a cabo típicamente a una temperatura no inferior al punto de fusión del componente que va a ser modificado: en concreto, cuando se modifica el componente (B), es deseable llevar a cabo la reacción, por ejemplo, de 120 a 300°C, preferiblemente a 120 a 250°C, típicamente de 0,5 a 10 min; y cuando se modifica el componente que se desea a modificar que incluye el componente (A), es deseable llevar a cabo la reacción, por ejemplo, de 160 a 300°C, preferiblemente de 180 a 250°C, típicamente durante 0,5 a 10 min.

La relación de modificación deseable en el componente modificado resultante (la razón de injerto del monómero polar) es típicamente de 0,1 a 50% en peso, preferiblemente de 0,2 a 30% en peso, y aún más preferiblemente de 0,2 a 10% en peso, siempre que el peso del componente modificado sea de 100% en peso.

La composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención se puede obtener amasando tales componentes modificados, si fuera necesario, junto con uno o más componentes no modificados seleccionados entre el componente (A), el componente (B), y el componente (C).

Por ejemplo, la composición polimérica a base de propileno (P) se puede producir modificando una composición a base de propileno polímero (Y) de la presente invención descrita más adelante o pélets de dicha composición polimérica a base de propileno (Y), amasando después en estado fundido la composición polimérica modificada resultante con una cantidad requerida de un polímero sin modificar (uno o más componentes seleccionados entre el componente (A) y el componente (B)).

En la composición polimérica a base de propileno (P), el contenido es típicamente 0,001 a 50% en peso, preferiblemente de 0,001 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,001 a 5% en peso, y aún más preferiblemente 0,01 a 3% en peso, con respecto a 100 en peso % de la composición polimérica a base de propileno, al menos, parte de la cual es modificada por injerto con un monómero polar mediante el método anterior. El contenido del monómero polar se controla fácilmente, por ejemplo, seleccionando las condiciones de injerto en consecuencia.

Cuando la composición polimérica a base de propileno de la presente invención es modificada mediante injerto al menos parcialmente con un monómero polar, es excelente en adhesividad y la compatibilidad con otras resinas, y en ocasiones se puede mejorar la humectabilidad de la superficie de los artículos moldeados obtenidos a partir de la composición polimérica a base de propileno.

Además, cuando la composición es modificada al menos parcialmente por injerto, se pueden conferir adicionalmente compatibilidad o adhesividad con otros materiales, sin deteriorar el rendimiento característico de la composición polimérica a base de propileno de la presente invención, tal como la transparencia, la resistencia al impacto a baja temperatura, las propiedades mecánicas (rigidez o flexibilidad), la resistencia al calor y similares.

Además, si el contenido de un monómero polar, por ejemplo, un ácido carboxílico insaturado y/o su derivado, se encuentra dentro del intervalo anterior, la composición de poliolefina de la presente invención presenta una alta fuerza de adherencia a una resina que contiene un grupo polar (por ejemplo, poliéster, poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida, PMMA, policarbonato, etc.).

La composición polimérica a base de propileno, modificada por injerto al menos parcialmente de la presente invención se puede combinar con otro polímero, por ejemplo, una resina termoplástica o un elastómero, siempre y cuando las propiedades de la composición polimérica modificada no se vean afectadas. Tal otro polímero se puede mezclar durante la modificación por injerto o después de la modificación.

A la composición polimérica a base de propileno al menos parcialmente modificada por injerto de la presente invención, se le puede añadir un estabilizador de procedimiento conocido, un estabilizador resistente al calor, un agente preventivo contra el envejecimiento térmico, un agente de relleno, o similares, siempre y cuando las propiedades de la composición polimérica modificado no se vean afectadas. Los ejemplos de estos componentes

incluyen, por ejemplo, los mismos componentes que se describen en la sección de componentes opcionales. En la presente invención, en particular con el fin de conferir adherencia, se prefiere añadir un denominado agente adherente. Los ejemplos del agente adherente, que es un material que confiere adherencia, incluyen derivados de colofonia, resinas de terpeno, resinas de petróleo, y sus derivados hidrogenados. Entre ellos, son preferibles las resinas de terpeno hidrogenadas y las resinas de petróleo hidrogenadas. En la composición polimérica a base de propileno que está al menos parcialmente modificada por injerto, la razón preferida es de 5 a 30% en peso del agente adherente a 70 a 95% en peso del total de los componentes (A) y (B).

Componentes opcionales

La composición polimérica basada en propileno (P) de la presente invención también puede contener otro polímero (excluyendo el polímero a base de propileno (A) y el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina que tiene de 4 a 20 copolímero de átomos de carbono (B), y el copolímero de etileno/ α -olefina (C)) cuando sea necesario, siempre que los objetivos de la presente invención no se vean afectados.

En ese caso, la cantidad de mezcla no está limitada específicamente, pero es preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total del polímero a base de propileno (A) y el copolímero de copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B). En este caso, una realización es una composición polimérica a base de propileno que no contiene polímero a base de estireno.

Hay una realización en la que la composición polimérica a base de propileno (P) no contiene ningún otro polímero (excluyendo el polímero a base de propileno (A), el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono (B), y el copolímero de etileno/ α -olefina (C)) y el componente polímero de la composición (P) está compuesto del componente (A), el componente (B), y el componente (C). En este caso, la composición polimérica tiene una transparencia especialmente excelente.

En la composición polimérica a base de propileno de la presente invención, puede añadirse un aditivo tal como un estabilizador de la intemperie, un estabilizador de resistencia al calor, un agente antiestático, un agente de prevención de deslizamiento, un agente antibloqueo, un agente antiempañamiento, un agente de nucleación, un lubricante, un pigmento, un colorante, un plastificante, un agente antienviejecimiento, un absorbente de ácido clorhídrico, y un antioxidante, siempre que los objetivos de la presente invención no se vean afectados.

La composición polimérica a base de propileno de la presente invención puede contener un agente de nucleación (también referido como agente de nucleación cristalina o agente de nucleación clarificante), que es un componente opcional específico con el fin de conferir una mayor transparencia. Los ejemplos del agente de nucleación utilizados aquí incluyen agentes de nucleación de tipo dibencilidensorbitol, agentes de nucleación de tipo éster de fosfato, agentes de nucleación de tipo colofonia, agentes de nucleación a base de sal de metal de tipo benzoato, y similares. La cantidad en la combinación no está limitada específicamente, pero es preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 1 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total del componente (A), el componente (B), y el componente (C) en composición polimérica a base de propileno (P).

En una realización preferida de la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, se observa una estructura de fases separadas en una porción central de una lámina moldeada a presión de 1 mm de espesor obtenida a partir de la misma y teñida con ácido ruténico, con un microscopio electrónico de transmisión (MET). En este caso, se forma típicamente una estructura de fases separadas que comprende una fase que contiene el componente (A) y una fase que contiene el componente (B).

Más preferiblemente, la estructura de fases separadas es una estructura mar-isla en la que el componente (A) forma una matriz y el componente (B) forma un dominio. Cuando la composición polimérica a base de propileno (P) tiene una estructura mar-isla, el tamaño medio de partícula de dispersión del dominio es de 0,1 a 10 μm y preferiblemente de 0,1 μm a 5 μm . Por ejemplo, la Fig. 1 muestra esta estructura. En la presente invención, se prefiere la composición polimérica a base de propileno (P) con tal estructura, ya que tiene un equilibrio entre resistencia al impacto y transparencia excelente.

En la presente invención, la composición puede formar una estructura de fases separadas en la que el componente (A) y el componente (B) se separan y forman una estructura co-continua. Por ejemplo, la Fig. 2 muestra esta estructura.

En la presente invención, la composición polimérica a base de propileno (P) con estas estructuras de fases separadas es preferible por lo que respecta a tener un equilibrio excelente entre resistencia al impacto y transparencia.

En la observación de si se produce una separación de fases, se preparó una lámina prensada de la siguiente manera: Usando una máquina hidráulica de moldeo a presión en caliente cuya temperatura se ha fijado en 200°C, la

composición se calienta previamente durante 5 minutos, se moldea para proporcionar una lámina en 1 minuto bajo 10 MPa, y se enfría a 20°C durante 3 minutos bajo 10 MPa para preparar una muestra de lámina que tiene un espesor predeterminado.

- 5 Se corta una sección de aproximadamente 100 nm de la parte central de dicha lámina prensada utilizando un microtomo. La sección se tiñe con ácido ruténico y se observa con un microscopio electrónico de transmisión (MET en lo sucesivo) con un aumento adecuado de 100 a 100.000.

10 En la imagen observada, la aparición de separación de fases en la composición de la presente invención puede ser confirmada por la existencia de fase más teñida y fase menos teñida distinguiblemente presentes.

En contraste, cuando la composición de la presente invención no tiene una estructura de fases separadas, la imagen observada no muestra ningún límite distinguible entre fase más teñida y fase menos teñida. Por ejemplo, la Fig. 3 muestra esta estructura.

15 Cuando la composición de la presente invención tiene una estructura mar-isla, que el componente (A) es una matriz se confirma por el hecho de que la porción más teñida y la porción menos teñida están presentes por separado, donde la porción menos teñida es una matriz. En otras palabras, que el componente (A) es una matriz se ve apoyado por el hecho de que se observa una estructura lamelar compuesta de capas cristalinas y capas amorfas en la porción menos teñida con un aumento de aproximadamente 100.000. Que el componente (B) es un dominio se confirma por el hecho de que la porción más teñida es un dominio. El tamaño medio de partículas de dispersión del dominio se determina a partir del promedio en número del tamaño de partícula de dispersión de dominio observado después de la binarización de la imagen capturada con un MET. En la binarización de la imagen capturada, las líneas divisorias entre el dominio y la matriz o las líneas divisorias de las fases individuales en la estructura co-continua capturadas en la observación anterior se copian manualmente a una película transparente mediante la superposición de la película transparente sobre la imagen, y el dibujo de las líneas divisorias copiadas en la película se utiliza para la binarización.

30 Cuando el polímero a base de propileno de la presente invención tiene una estructura de fases separadas, por ejemplo, en el caso en el que estas fases forman una estructura co-continua (por ejemplo, Polymer Experiment New Edition 6, Polymer Structure 2(Shin-koubunsizikkengaku 6 Koubunsi no kouzou(2)), página 64, líneas 20-23 (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.)), también se observan porciones más teñidas y porciones menos teñidas, y las porciones menos teñidas están preparadas a partir del componente (A) y las porciones más teñidas están preparadas a partir del componente (B). Que el componente (A) forma porciones menos teñidas se apoya en el hecho de que una estructura lamelar está compuesta de sustancia cristalina y sustancia amorfa en la parte menos teñida cuando se aumenta aproximadamente 100.000 veces.

35 Los análisis de formación de imágenes se describen en Capítulo 4 de Polymer Experiment New Edition 6, Polymer Structure 2, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd..

40 Las imágenes se analizaron a continuación de la siguiente manera. En concreto, la composición se moldeó para proporcionar una lámina de 2 mm de espesor a 100 kp/cm² utilizando una máquina hidráulica de moldeo por presión en caliente cuya temperatura se había fijado a 200°C y la lámina se enfrió presionando por debajo de 100 kp/cm² utilizando otra máquina hidráulica de moldeo por presión en caliente cuya temperatura se había fijado a 20°C para preparar una muestra. Se cortó una sección de aproximadamente 100 nm de la parte central de la lámina prensada utilizando un microtomo. La sección se tiñó con ácido ruténico y observó en un microscopio electrónico de transmisión (en adelante, referido como MET).

50 Por el hecho de que la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención tiene transparencia, resistencia al impacto, y propiedades mecánicas (flexibilidad, rigidez o similares) excelentes, se supone que una de las razones es que los componentes específicos son utilizados como componente (A) y componente (B). Cuando se utilizan tales componentes específicos, por ejemplo, cuando solo el componente (A) y el componente (B) son amasados en estado fundido y moldeados a presión para proporcionar una lámina de 1 mm de espesor, se puede observar una estructura de fases separadas en la porción central de la lámina teñida con ácido ruténico sobre un microscopio electrónico de transmisión (MET). En este caso, se forma típicamente una estructura de fases separadas que consiste en una fase que contiene el componente (A) y una fase que contiene el componente (B). No es necesario decir que, en la composición de la presente invención que contiene adicionalmente el componente (C), es difícil distinguir si el componente (B) está separado del componente (A) y es compatible con el componente (C). Sin embargo, el hecho de que el componente (A) y el componente (B) sean componentes específicos, por ejemplo, una combinación de componentes específicos, tal que una mezcla del componente (A) y el componente (B) forma no una sola fase sino fases separadas, puede contribuir, al menos en parte, a la mejora en el equilibrio de transparencia, resistencia al impacto, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y resistencia al calor.

La composición polimérica a base de propileno de la presente invención tiene particularmente transparencia,

resistencia al impacto, propiedades mecánicas y resistencia al calor excelentes. Por ejemplo, para la composición polimérica a base de propileno de la presente invención que tiene un módulo de elasticidad no inferior a 700 MPa (preferiblemente no mayor de 2500 MPa), la opacidad interna es preferiblemente de 70% o menor, y más preferiblemente de 60% o menor. Para la composición polimérica a base de propileno de la presente invención, el límite inferior de opacidad interna no está específicamente limitado, pero por ejemplo, es 5% o mayor, y preferiblemente 20% o mayor. Cuando se utiliza un agente de nucleación (también referido como agente de nucleación cristalina o agente de nucleación clarificante), la opacidad interna puede ser controlada a 50% o menor, y aún más preferiblemente 40% o menor. El límite inferior de opacidad interna no está limitado específicamente, es pero 5% o mayor, y preferiblemente 10% o mayor.

Si el módulo de elasticidad es de 700 MPa o mayor, se utiliza una muestra de 2 mm de espesor obtenida mediante moldeo por inyección para la medición de la opacidad interna como se describe más adelante.

Para la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención que tiene un módulo de elasticidad no inferior a 700 MPa y preferiblemente no mayor de 2.500 MPa, la resistencia al choque Izod a 0°C, que es un indicador de la resistencia al choque, es preferiblemente de 30 J/m o mayor, más preferiblemente de 35 J/m o mayor, aún más preferiblemente de 40 J/m o mayor, más preferiblemente de 100 J/m o mayor, y especialmente preferiblemente de 200 J/m o mayor. El límite superior de la resistencia al choque Izod no está limitado específicamente, pero "SR (Sin Rotura)" es el límite superior y típicamente 900 J/m o menor, por ejemplo, 500 J/m o menor.

Para la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención que tiene un módulo de elasticidad no inferior a 700 MPa y preferiblemente no mayor de 2500 MPa, el punto de reblandecimiento (°C), que es un indicador de la resistencia al calor y se determina por TMA, es preferiblemente de 140°C o mayor, y más preferiblemente de 145°C o mayor. El límite superior del punto de reblandecimiento no está específicamente limitado, pero por lo general es de 170°C o inferior.

Para la composición polimérica a base de propileno de la presente invención, cuyo módulo de elasticidad es no menor de 50 MPa y menor de 700 MPa, preferiblemente no mayor de 699 MPa, la opacidad interna es preferiblemente de 70% o menor, y más preferiblemente 60% o menor. Para la composición polimérica a base de propileno de la presente invención, el límite inferior de opacidad interna no está limitado específicamente, pero es típicamente de 5% o mayor, por ejemplo, 20% o mayor. Cuando se utiliza un agente de nucleación cristalina, la opacidad interna puede ser controlada a 50% o menor, y más preferiblemente 40% o menor. El límite inferior de opacidad interna no está limitado específicamente, pero es de 5% o mayor, y preferiblemente de 10% o mayor.

Si el módulo de elasticidad es no menor de 50 MPa y menor de 700 MPa, se utiliza una lámina prensada de 1 mm de espesor para la medición de la opacidad interna como se describe más adelante.

Para la resistencia al impacto, la resistencia al choque Izod a 0°C es preferiblemente de 500 J/m o mayor, y más preferiblemente de 600 J/m o mayor. El límite superior de la resistencia al impacto Izod no está específicamente limitado, pero por lo general "SR (Sin Rotura)" es el límite superior. Si una muestra no se rompe en absoluto después de la prueba de impacto Izod, ésta se clasifica como Sin Rotura.

En cuanto a la resistencia al calor, el punto de reblandecimiento (°C) determinada mediante TMA es preferiblemente 135°C o superior, y más preferiblemente 140°C o superior. El límite superior del punto de reblandecimiento no está específicamente limitado, pero por lo general es de 170°C o inferior.

La opacidad interna se midió utilizando una lámina prensada de 1 mm de espesor o una muestra moldeada por inyección de 2 mm de espesor de acuerdo con JIS K7105 con un medidor de opacidad digital de NDH-20D fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. (medio: alcohol bencílico). La muestra para la medición de la turbidez interna se preparó de la siguiente manera.

La lámina moldeada por inyección se moldeó utilizando una máquina de moldeo por inyección IS-55 fabricada por Toshiba Corporation bajo las condiciones de que la temperatura de la resina era de 200°C, la presión de inyección era de 1000 kp/cm² y la temperatura del molde era de 40°C. Se preparó una placa rectangular con un espesor de 2 mm, una longitud de 120 mm, y una anchura de 130 mm.

La lámina prensada para la medición de turbidez interna se prepara de la siguiente manera: la composición se precalentó durante 5 minutos y se moldeó para proporcionar una lámina en 1 minuto bajo 10 MPa utilizando una máquina hidráulica de moldeo a presión en caliente cuya temperatura se había fijado en 200°C y la lámina se enfrió durante 3 minutos a 20°C bajo 10 MPa para preparar una muestra en forma de lámina con un espesor predeterminado.

Para la medición de módulo de elasticidad, se troqueló una muestra Dumbbell JIS Núm. 3 a partir de una lámina prensada de 1 mm de espesor de acuerdo con JIS K6301. El módulo de elasticidad se midió utilizando, por ejemplo,

un Instron 1123 Tensile Tester fabricado por Instron Corporation, con una distancia de extensión de 30 mm a una velocidad de tracción de 30 mm/min a 23°C, y un valor medio obtenido a partir de tres rondas.

- 5 La lámina prensada para la medición de módulo de elasticidad se prepara de la siguiente manera. La composición se calienta previamente durante 5 minutos y se moldea para proporcionar una lámina en 1 minuto bajo 10 MPa utilizando una máquina hidráulica de moldeo a presión en caliente cuya temperatura se ha fijado a 200°C y la lámina se enfría durante 3 minutos a 20°C bajo 10 MPa para preparar una muestra en forma de lámina que tiene un espesor predeterminado.
- 10 La resistencia al choque Izod se midió a 0°C utilizando una muestra con dimensiones de 12,7 mm (anchura) x 3,2 mm (grosor) x 64 mm (longitud) que se obtuvo troquelando una lámina prensada de 3 mm de espesor y provista de una muesca sobre la misma mediante mecanizado. Se adoptó un valor medio obtenido de tres rondas.
- 15 La lámina prensada para la medición de la resistencia al choque Izod se prepara de la siguiente manera. La composición se calienta previamente durante 7 minutos y se moldea para proporcionar una lámina en 1 minuto bajo 10 MPa utilizando una máquina hidráulica de moldeo a presión en caliente cuya temperatura se ha fijado a 200°C y, posteriormente, la lámina se enfría durante 3 minutos a 20°C a 10 MPa para preparar una muestra en forma de lámina que tiene un espesor predeterminado.
- 20 Para la resistencia al calor, se determinó el punto de reblandecimiento (°C) a partir de una curva de TMA registrada con una muestra de una lámina prensada de 1 mm de espesor mientras se presiona con un penetrador plano de 1,8-mm de diámetro a una presión de prensado de 2 kp/cm² y calentando a 5°C/min, de acuerdo con JIS K7196.
- 25 La lámina prensada para TMA se prepara de la siguiente manera. La composición se calienta previamente durante 5 minutos y se moldea para proporcionar una lámina en 1 minuto a 10 MPa utilizando una máquina hidráulica de moldeo a presión en caliente cuya temperatura se ha fijado en 200°C y, posteriormente, la lámina se enfría durante 3 minutos a 20°C a 10 MPa para preparar una muestra en forma de lámina que tiene un espesor predeterminado.
- 30 Método para la producción de la composición polimérica a base de propileno
- 35 La composición polimérica a base de propileno (P) como se mencionó anteriormente se puede producir mediante el uso de diversos métodos bien conocidos, por ejemplo, un método de mezcla de los componentes dentro del intervalo anterior por medio de un método de polimerización de múltiples etapas o mediante el uso de una máquina mezcladora tal como una mezcladora Henschel, una mezcladora en V, una mezcladora de cinta, una mezcladora de tambor, y una amasadora extrusora. La composición puede ser producida mediante amasado en estado fundido de los componentes premezclados con una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, una amasadora, una mezcladora Banbury, o similar, seguido de granulación o pulverización del material amasado en estado fundido.
- 40 La composición polimérica a base de propileno de la presente invención descrita anteriormente (en lo sucesivo puede ser denominada "la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita") se puede utilizar ampliamente en aplicaciones convencionalmente conocidas de poliolefinas; en particular, se puede utilizar formando, por ejemplo, láminas, películas no orientadas u orientadas, filamentos, u otras diversas formas de artículos moldeados. El artículo moldeado obtenido mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno
- 45 descrita anteriormente contiene, al menos en parte, la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita; es decir, la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita se puede utilizar al menos en parte del artículo moldeado, o puede ser utilizado en el conjunto del artículo moldeado. Como artículo moldeado, en parte del cual se utiliza la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente, se pueden mencionar un producto laminado de múltiples capas. Los ejemplos específicos del producto laminado de capas
- 50 múltiples incluyen productos laminados tales como películas y láminas de múltiples capas, envases de múltiples capas, tubos de múltiples capas, y películas de revestimiento de múltiples capas que contiene como componente constitutivo una pintura a base de agua, en la que al menos una capa comprende la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita.
- 55 Los ejemplos del artículo moldeado incluyen, en concreto, artículos moldeados obtenidos por medio de métodos de moldeo por calor conocidos públicamente, tales como moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por inflación, moldeo por soplado, moldeo por extrusión y soplado, moldeo por inyección y soplado, moldeo por presión, moldeo por vacío, moldeo por calandrado, moldeo de espuma, moldeo de sinterizado rotacional de polvo. En lo sucesivo, el artículo moldeado se explicará con varios ejemplos.
- 60 Cuando el artículo moldeado relacionado con la presente invención es, por ejemplo, un artículo moldeado por extrusión, no existe ninguna limitación en su aplicación y forma del producto; que se ilustra mediante láminas, películas (no orientadas), tuberías, mangueras, revestimientos de cables eléctricos, tubos, y similares. Son particularmente preferidos las láminas (material de revestimiento), películas, tubos, catéteres, monofilamentos, telas

no tejidas, y similares.

Cuando la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente se moldea por extrusión, se pueden adoptar extrusoras y condiciones de moldeo conocidos convencionalmente, y la masa fundida de la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita se puede moldear para proporcionar una forma deseada por extrusión a través de dados determinados utilizando, por ejemplo, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora amasadora, una extrusora de pistón, una extrusora de engranaje, o similar.

Se puede obtener una película orientada mediante la elaboración de una lámina o una película (no orientada) extruida descrita anteriormente por medio de métodos conocidos públicamente, tal como el método de rama tensora (orientación longitudinal-transversal o transversal-longitudinal), el método de orientación biaxial simultánea, y el método de orientación uniaxial.

En la elaboración de la lámina o la película no orientada, la coeficiente de estiramiento es generalmente de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 en la orientación biaxial, y de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 en la orientación uniaxial. Se prefiere para obtener una película orientada de 1 a 500 micras de espesor, preferiblemente de aproximadamente 5 a 200 micras de espesor mediante estiramiento.

En cuanto a los artículos moldeados en forma de película, también se pueden producir películas de inflación. Durante el moldeo por inflación, no es probable que se desarrolle estrechamiento por contracción.

Los artículos moldeados en forma de lámina o en forma de película obtenidos mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente están menos cargados electrostáticamente y tienen rigidez excelente tal como módulo de elasticidad, resistencia al calor, estirabilidad, resistencia al impacto, resistencia al envejecimiento, transparencia, translucidez, lustre, rigidez, resistencia a la humedad, y propiedad de barrera a los gases. Se pueden utilizar ampliamente como películas de embalaje o similares. El artículo moldeado en forma de película y en forma de lámina obtenido mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno mencionada anteriormente puede ser un artículo moldeado de múltiples capas que tiene al menos una capa de la composición polimérica a base de propileno anteriormente mencionada.

Los artículos moldeados en forma de filamento se pueden producir, por ejemplo, mediante la extrusión de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente, que se funde, a través de una tobera de hilatura. El filamento así obtenido se puede estirar adicionalmente. En este caso, el filamento se estira de modo que las moléculas se puedan orientar a lo largo de al menos un eje del filamento, y el coeficiente de estiramiento deseable es generalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10. El filamento preparado a partir de la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita está menos cargado electrostáticamente y tiene transparencia, rigidez, resistencia al calor, resistencia al impacto, y propiedad de estiramiento excelentes. Las telas no tejidas se pueden producir, específicamente, mediante el método de extrusión por centrifugado o el método de soplado en estado fundido.

Los artículos moldeados por inyección se pueden producir mediante moldeo por inyección de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente en varias formas en condiciones conocidas públicamente, utilizando una máquina de moldeo por inyección convencional. Los artículos moldeados por inyección obtenidos mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente están menos cargados electrostáticamente y tienen transparencia, rigidez, resistencia al calor, resistencia al impacto, brillo superficial, resistencia química, resistencia al desgaste, y similares excelentes; por lo tanto, se utilizan ampliamente en molduras interiores de automóviles, componentes exteriores de automóviles, carcasas para electrodomésticos, contenedores y otros.

Los artículos moldeados por soplado se pueden producir mediante moldeo por soplado de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente en condiciones conocidas públicamente, utilizando una máquina de moldeo por soplado convencional. El artículo moldeado por soplado preparado a partir de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente puede ser un artículo de múltiples capas que contiene al menos una capa preparada a partir de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente.

Por ejemplo, en el moldeo por extrusión y soplado, se puede producir un artículo moldeado hueco mediante la extrusión de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente a través de una matriz en un estado fundido a una temperatura de la resina de 100°C a 300°C para formar un parísón tubular, que se mantiene en un molde con una forma deseada y posteriormente se ajusta al molde a una temperatura de resina de 130°C a 300°C soplando aire a su interior. La razón de soplado es deseablemente 1,5 a 5 en la dirección transversal.

En el moldeo por inyección y soplado, se puede producir un artículo moldeado hueco mediante la inyección de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente en un molde de parísón a una temperatura de resina de 100°C a 300°C para formar un parísón, que mantiene en un molde con una forma deseada y

posteriormente se ajusta al molde a una temperatura de resina de 120°C a 300°C soplando aire a su interior. La razón de soplado es deseablemente de 1,1 a 1,8 en la dirección longitudinal y de 1,3 a 2,5 en la dirección transversal.

- 5 El artículo moldeado por soplado obtenido mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente tiene transparencia, rigidez o flexibilidad, resistencia al calor, resistencia al impacto, y resistencia a la humedad excelente.

- 10 Los ejemplos del artículo moldeado a presión incluyen un artículo moldeado obtenido por estampación del molde. Por ejemplo, cuando se moldean a presión un material base y un material de revestimiento a la vez para proporcionar un material compuesto monolítico (moldeo por estampación), la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente se puede utilizar para la formación del material base.

- 15 Dicho artículo moldeado obtenido mediante moldeo de estampado incluye, en concreto, componentes interiores de automóviles tales como molduras de puertas, molduras para el parachoques trasero, guarniciones posteriores de láminas, y paneles de instrumentación.

- 20 Los artículos moldeados a presión obtenidos mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno descrita anteriormente están menos cargadas electrostáticamente y tienen rigidez o flexibilidad, resistencia al calor, transparencia, resistencia al impacto, resistencia al envejecimiento, brillo de la superficie, resistencia química, resistencia al desgaste, y similares excelentes.

- 25 Se puede obtener un artículo de espuma moldeado obtenido mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita con una alta razón de formación de espuma y tiene una buena capacidad de moldeo por inyección, alta rigidez y alta resistencia del material.

- 30 Utilizando la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita, se pueden producir artículos moldeados a vacío, tales como material de revestimiento del interior del automóvil, tales como paneles de instrumentos y molduras de puertas. Tales artículos moldeados están menos cargadas electrostáticamente y tienen flexibilidad, resistencia al calor, resistencia al impacto, resistencia al envejecimiento, brillo de la superficie, resistencia química, resistencia al desgaste, y similares excelentes.

- 35 Mediante el uso de la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita, se pueden producir artículos moldeados mediante sinterizado rotacional de polvo tales como componentes de automóviles, componentes de electrodomésticos, juguetes y artículos diversos. Tales artículos moldeados están menos cargados electrostáticamente y tienen flexibilidad, resistencia al calor, resistencia al impacto, resistencia al envejecimiento, brillo de la superficie, resistencia química, resistencia al desgaste, y similares excelentes.

- 40 Los ejemplos del artículo moldeado de la presente invención incluyen los artículos laminados que contienen al menos una capa preparada a partir de la composición polimérica a base de propileno anteriormente mencionada.

- La composición polimérica a base de propileno de la presente invención es adecuada para, por ejemplo, recipientes o tela no tejida. Los ejemplos del recipiente incluyen recipientes para el almacenamiento en congelador, recipientes de alimentos, tales como bolsas flexibles esterilizables, y recipientes en forma de botella.

- 45 Como se describió anteriormente, la composición polimérica a base de propileno de la presente invención puede ser ampliamente utilizada para aplicaciones tales como materiales para interiores/exteriores de automóviles, botellas de bebidas, fundas para ropa, materiales para envasado de alimentos, recipientes de alimentos, envases flexibles esterilizables, sustituto para PET, tuberías, sustratos transparentes, selladores, y artículos laminados.

- 50 (Artículo laminado de múltiples capas)

- 55 La composición polimérica a base de propileno de la presente invención que está al menos parcialmente modificada por injerto se utiliza adecuadamente como una capa adhesiva de un artículo laminado. La resina de la capa de resina termoplástica que constituye el artículo laminado se ilustra mediante poliéster, poliamida, PMMA, poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno/alcohol de vinílico, y nailon. De estas, se utilizan preferiblemente poliéster y copolímero de etileno/alcohol vinílico.

- 60 Los ejemplos del poliéster incluyen poliésteres aromáticos tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, y copolímero de isoftalato/tereftalato de polietileno, y poliésteres alifáticos tales como poli(ácido glicólico) y poli(ácido láctico).

El copolímero de etileno/alcohol vinílico es deseablemente un copolímero en el que el contenido de unidades derivadas de etileno es de 20 a 50% en moles y preferiblemente de 25 a 48% en moles, que puede ser producido por saponificación del copolímero de etileno/acetato de vinilo correspondiente mediante un método convencional.

Ejemplos de otros materiales que constituyen el artículo laminado incluyen papel, madera, metal, y similares. De estos, es especialmente preferible un metal. Aunque el metal tiene suficiente fuerza de adherencia, incluso sin tratamiento, su superficie puede estar provista de adhesivo a base de uretano o similar, como cebador o puede ser sometida a tratamiento químico o similar.

El artículo laminado de la presente invención puede producirse por diversos métodos conocidos. Por ejemplo, se puede producir por métodos de coextrusión conocidos públicamente tales como moldeo por inflación, moldeo por vaciado, moldeo por tubos, y recubrimiento por extrusión. Alternativamente, se puede producir formando películas o láminas de una sola capa o de múltiples capas, seguido por laminación en seco de las películas o láminas formadas con calentamiento.

El artículo laminado de la presente invención se puede utilizar adecuadamente como material para materiales de interiores/exteriores de automóviles, botellas de bebidas, fundas para ropa, materiales de envasado de alimentos, contenedores de alimentos, envases flexibles esterilizables, tubos, sustratos transparentes, selladores, y similares.

(Y) Pélet preparado a partir de la composición a base de polímero de propileno

El pélet de la presente invención comprende una composición polimérica a base de propileno (Y) que comprende

de 1 a 70 partes en peso de un polímero a base de propileno (A) y de 99 a 30 partes en peso de un copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) que contiene de 84 a 50% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15 a 30% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1 a 20% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono (siempre que el total de dicho componente (A) y dicho componente (B) sea de 100 partes en peso).

Como materia prima en la producción de la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, se puede usar no sólo un pélet que comprende la composición polimérica a base de propileno (Y), sino también, por ejemplo, un pélet que comprende una composición polimérica a base de propileno (Q), que comprende

de 1 a 70 partes en peso de un polímero a base de propileno (A) y de 99 a 30 partes en peso de un copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) que contiene de 89 a 50% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 10 a 30% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1 a 20% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono (siempre que el total de dicho componente (a) y dicho componente (B) sea de 100 partes en peso).

En la composición polimérica a base de propileno (Y) y la composición polimérica a base de propileno (Q), se prefiere que

la T_m del polímero a base de propileno descrito anteriormente (A) sea no menor de 120°C y no mayor de 170°C, medida mediante DSC, y que el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) contenga de 84,0 a 60,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 10,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y tiene un valor B definido anteriormente de no menos de 0,9 y no más de 1,5; también se prefiere que la T_m del polímero a base de propileno (A) sea no menor de 120°C y no mayor de 170°C, medida mediante DSC, y que el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) contenga de 84,0 a 63,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 10,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y tiene un valor B definido anteriormente de no menos de 0,9 y no más de 1,5.

Como polímero a base de propileno (A) utilizado en el pélet que comprende la composición polimérica a base de propileno (Y) de la presente invención, se puede citar el mismo polímero a base de propileno que se utiliza en la composición polimérica a base de propileno (P). Los aspectos preferidos para el modo de enlace, el tipo y contenido de unidades constitutivas derivadas de la α -olefina excepto unidades constitutivas derivadas de propileno, la fracción de péntada isotáctica, T_m, Δ H, MFR, etc., el método de producción, y similares, son todos iguales a los del polímero a base de propileno (A) utilizado en la composición polimérica a base de propileno (P).

Como polímero a base de propileno (A) utilizado en el pélet que comprende la composición polimérica a base de propileno (Q) de la presente invención, se puede citar el mismo polímero a base de propileno que se utiliza en la composición polimérica a base de propileno (P). Los aspectos preferidos para el modo de enlace, el tipo y contenido de unidades constitutivas derivadas de la α -olefina excepto las unidades constitutivas derivadas de propileno, la fracción de péntada isotáctica, T_m, Δ H, MFR, etc., el método de producción, y similares, son todos los mismos que los del polímero a base de propileno (a) utilizado en la composición polimérica a base de propileno (P).

Como copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) utilizado en el pélet que comprende la composición polimérica a base de propileno (Y) de la presente invención, se puede citar el mismo copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) que se utiliza en la composición polimérica a base de propileno (P). Por ejemplo, con respecto a la razón de unidades constitutivas en el copolímero, el contenido de la unidad constitutiva derivada de propileno es de 84 a 50% en moles, el contenido de unidades constitutivas derivadas de etileno es de 15 a 30% en moles, y el contenido de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 1 a 20% en moles. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 16 a 50% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Como copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) utilizado en el pélet que comprende la composición polimérica a base de propileno (Q) de la presente invención, se pueden citar el mismo copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) que se ha utilizado en la composición polimérica a base de propileno (P). Por ejemplo, con respecto a la razón de unidades constitutivas en el copolímero, el contenido de unidades constitutivas derivadas de propileno es de 89 a 50% en moles, el contenido de unidades constitutivas derivadas de etileno es de 10 a 30% en moles, y el contenido de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 1 a 20% en moles. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 11 a 50% en moles y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Tanto en el pélet que comprende la composición polimérica basada en propileno (Y) y el pélet que comprende la composición polimérica a base de propileno (Q), más preferiblemente, el componente (B) contiene de 60,0 a 84,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 10,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es 16,0% en moles a 40,0% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Aún más preferiblemente, el componente (B) contiene de 63,0 a 84,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 7,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 16,0% en moles a 37,0% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Aún más preferiblemente todavía, el componente (B) contiene de 65,0 a 83,5% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,5 a 28,0 de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 7,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 16,5% en moles a 35,0% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Especialmente preferiblemente, el componente (B) contiene de 68,0 a 81,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 16,0 a 25,0 de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 3,0 a 7,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Aquí, el total de unidades constitutivas derivadas de etileno y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 19,0% en moles a 32,0% en moles, y el total de unidades constitutivas derivadas de propileno, unidades constitutivas derivadas de etileno, y unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono es de 100% en moles.

Para el copolímero (B) utilizado en el pélet de la presente invención, los aspectos preferidos para el tipo y contenido de unidades constitutivas en el copolímero, el valor mm, MFR, $[\eta]$, opacidad interna, M100, resistencia a la tracción en la rotura, cristalinidad, punto de fusión, Tg, Mw/Mn, etc., y método de producción, y similares son todos los mismos que los del polímero a base de propileno (B) utilizado en la composición polimérica a base de propileno (P).

El pélet de la presente invención comprende la composición polimérica a base de propileno (Y) que contiene de 1 a 70 partes en peso, preferiblemente de 1 a 65 partes en peso, y más preferiblemente de 1 a 40 partes en peso del componente (A), y de 99 a 30 partes en peso, preferiblemente de 99 a 35 partes en peso, y más preferiblemente de 99 a 60 partes en peso del componente (B) (con la condición de que el total del componente (a) y el componente (B)

es de 100 partes por peso).

En la producción de la composición polimérica a base de propileno (P) de la presente invención, se puede utilizar un gránulo que comprende la composición polimérica a base de propileno (Q), que contiene de 1 a 65 partes en peso, preferiblemente de 1 a 40 partes en peso de el componente (a), y de 99 a 35 partes en peso, preferiblemente de 99 a 60 partes en peso del componente (B) (con la condición de que el total del componente (a) y el componente (B) es de 100 partes en peso) .

La forma de los pélets es, por ejemplo, esférica, cilíndrica, lenticular, cúbica, o similares. Los pélets con tal forma se pueden producir por medio de un método de granulación conocido; por ejemplo, el componente (A) y el componente (B) se mezclan homogéneamente en un estado fundido y la mezcla se extruye con una extrusora y se cortan mediante la técnica de corte en caliente o corte de hebra para obtener pélets esféricos, cilíndricos, o lenticulares. En este caso, el procedimiento de corte se puede realizar ya sea en agua o en un flujo de gas tal como aire. Cuando se utiliza una extrusora equipada con un dispositivo capaz de formar una hebra en la que las capas exterior e interior están elaboradas de diferentes polímeros para preparar un filamento de dos capas con el componente (A) en la capa exterior y el componente (B) en la capa interior, seguido del corte de la hebra, la adherencia mutua se puede reducir más eficazmente. Se pueden obtener pélets cúbicos, por ejemplo, mediante un método en el que la composición polimérica es mezclada homogéneamente y a continuación formada para proporcionar una lámina mediante un rodillo o similar, seguido de la granulación con una máquina de peletización para lámina. En cuanto al tamaño, la longitud de la porción más larga del pélet es preferiblemente no mayor de 3 cm. Con pélets de tamaño por encima de este intervalo, el error de medición puede aumentar.

Las superficies de los pélets pueden estar provistas de uno o más tipos de polvo seleccionados entre carbonato de calcio, sulfato de bario, sílice, talco, ácido esteárico, y el polvo de poliolefina. Se prefiere este tratamiento, ya que la adherencia mutua se puede suprimir adicionalmente o fenómeno de formación de puentes de los gránulos se puede reducir en la extracción de un silo. La cantidad de un agente de espolvoreo que vaya a ser aplicada se puede ajustar dependiendo del tamaño y la forma de los gránulos, y es típicamente de 0,05 a 3 partes en peso por pélet de composición de resina.

Se puede añadir un aditivo tal como un estabilizador a la intemperie, un estabilizador resistente al calor, un agente antiestático, un agente de prevención del deslizamiento, un agente antibloqueo, un agente antiempañamiento, un agente de nucleación, un lubricante, un pigmento, un colorante, un plastificante, un agente antienviejecimiento, un absorbente de ácido clorhídrico, y un antioxidante, cuando sea necesario, siempre que no se vean afectados los objetivos de la presente invención. La composición polimérica a base de propileno de la presente invención puede contener otro polímero (excepto el polímero a base de propileno (A) y el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B)), siempre que no se vea afectado el objetivo de la presente invención. En una realización de la presente invención, la composición polimérica a base de propileno no contiene polímero a base de estireno. En otra realización, la composición polimérica de propileno no contiene ni otro elastómero ni otra resina. En una realización preferible de la presente invención, la composición polimérica de propileno no contiene polímeros distintos del componente (A) o el componente (B). En este caso, la transparencia es especialmente excelente.

Como método preferido para obtener el pélet, se pueden mencionar un método de amasado del componente (A) y el componente (B) a una temperatura mayor que el máximo de los picos de temperatura (T_m) del componente (A), medida con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) y, por ejemplo, inferior a 280°C.

El pélet de la presente invención se puede usar como modificador para polímeros termoplásticos y preferiblemente como modificador para polímeros de poliolefinas.

El polímero que se desea modificar no está específicamente limitado, pero es preferible un polímero de poliolefina. Los ejemplos de la resina de poliolefina incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad, LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), polímero de polipropileno, poli-4-metil-1-penteno, y similares. Es preferible una resina de polipropileno. En este caso, el polímero de polipropileno es cristalino y, o bien un homopolímero de propileno o un copolímero al azar o de bloques de propileno y una pequeña cantidad de una α -olefina y/o etileno.

La T_m de polímero de polipropileno utilizado aquí es preferiblemente no inferior a 120°C y no mayor de 170°C, medida mediante DSC. El polímero de polipropileno se ilustra mediante el mismo material que el componente (A). Los aspectos preferidos para el modo de enlace, el tipo y contenido de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina excepto unidades constitutivas derivadas de propileno, la fracción de péntada isotáctica, T_m , ΔH , MFR, etc., el método de producción, y similares, son todos los mismos que los del polímero a base de propileno (A) utilizado en la composición polimérica a base de propileno (P).

El componente (A) contenido en el pélet de la presente invención y el polímero que va a ser modificado pueden ser de la misma naturaleza.

Se puede obtener una composición polimérica modificada amasando un polímero que ser modificado, por ejemplo un polímero de poliolefina, el modificador a base de poliolefina de la presente invención, y un aditivo opcional descrito en la sección de composición polimérica a base de propileno. En el amasado, se prefiere amasar el pélet de la presente invención y el polímero que va a ser modificado en un estado fundido. La cantidad de modificador que se añade es de 3 a 95% en peso, preferiblemente de 10 a 80% en peso, y aún más preferiblemente de 30 a 70% en peso. Cuando la cantidad está dentro de este intervalo, la composición polimérica modificada está suficientemente modificada para tener una buena fluidez, excelente moldeabilidad, alta resistencia, y excelente resistencia al calor.

Puesto que el pélet de la presente invención tiene una propiedad antibloqueo excelente, puede modificar otros polímeros con una alta productividad. Además, puede proporcionar composiciones poliméricas con transparencia, resistencia al impacto a baja temperatura, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.) y resistencia al calor excelentes; esto es valioso para un modificador de polímeros. Tiene un efecto modificador especialmente grande en el polímero a base de propileno (A) utilizado en la composición polimérica a base de propileno anteriormente descrita.

La composición (P) de la presente invención se puede obtener también mediante amasado del pélet de la presente invención, una cantidad requerida de componente (A), una cantidad requerida del copolímero de etileno/ α -olefina (C), otros polímeros opcionales (excluyendo el polímero a base de propileno (A), el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono (B), y el copolímero de etileno/ α -olefina (C)), y el aditivo opcional anterior.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describe específicamente con referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no está limitada por estos ejemplos.

Método de medición de las propiedades

[Viscosidad intrínseca $[\eta]$]

La viscosidad intrínseca se midió en 135°C utilizando decalina como disolvente. Es decir, se disolvieron aproximadamente 20 mg de un polímero pesado en forma de polvo, pélet, o bloque de resina en 15 ml de decalina y se midió la viscosidad específica η_{sp} de la solución de decalina en un baño de aceite a 135°C. Después de diluir la solución de decalina mediante la adición de 5 ml de decalina, se midió la viscosidad específica η_{sp} de la misma manera. La operación de dilución se repitió dos veces más y valor η_{sp}/C se extrapoló a la concentración (C) de cero para obtener la viscosidad intrínseca (véase la siguiente ecuación).

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

[Distribución de peso molecular (Mw/Mn)]

La distribución del peso molecular (Mw/Mn) se midió de la siguiente manera mediante el uso de un cromatógrafo de penetración en gel, Alliance Modelo GPC-2000 fabricado por Waters Corporation. Se utilizaron dos columnas GNH6-HT de gel TSK y dos columnas GNH6-HTL de gel TSK (cada una 7,5 mm de diámetro x 300 mm de longitud), la temperatura de la columna se fijó a 140°C, la fase móvil fue de o-diclorobenceno (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que contenía 0,025% en peso de BHT (Takeda Pharmaceutical Company Limited) como antioxidante, la velocidad de flujo fue de 1,0 ml/min, la concentración de la muestra fue 15 mg/10 ml, el volumen de inyección de muestra fue de 500 μ l, y se utilizó un refractómetro diferencial como detector. Se utilizaron poliestirenos patrón fabricados por Toso Corporation, Ltd. para $M_w < 1000$ y $M_w > 4 \times 10^6$ y se utilizaron los fabricados por Pressure Company para $1.000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$.

[Contenido de etileno, propileno y α -olefina en el polímero]

El contenido de etileno, propileno, y una α -olefina se cuantificó de la siguiente manera con un espectrómetro de RMN JNM Modelo GX-500 fabricado por JEOL Ltd. Se preparó una solución disolviendo 0,35 g de una muestra en 2,0 ml de hexaclorobutadieno con calefacción y se filtró a través de un filtro de vidrio (G2), y se añadieron 0,5 ml de benceno deuterado al producto filtrado, y la solución se colocó en un tubo de RMN de 10 mm de diámetro interno. El espectro de RMN C^{13} se registró a 120°C con tiempos de acumulación no menores de 10.000. El contenido de etileno, propileno y α -olefina se determinó en función del espectro de RMN C^{13} obtenido.

[Punto de fusión (Tm) y calor de fusión (ΔH) del componente (A)]

Se cargaron aproximadamente 5 mg de una muestra pesada se cargó en un DSC Pyris1 o DSC7 fabricados por PerkinElmer, Inc., bajo una atmósfera de nitrógeno y la muestra se calentó a 200°C, se mantuvo a 200°C durante 10 minutos, se enfrió a 30°C a 10°C/min, se mantuvo a 30°C durante 5 minutos. La muestra se calentó a continuación a

200°C a 10°C/min para calcular el punto de fusión sobre la base de la parte superior del pico del cristal de fusión y el calor de fusión sobre la base del valor de integración del pico.

[Temperatura de transición vítrea (Tg) y punto de fusión (Tm) del componente (B)]

Se colocaron aproximadamente 5 mg de una muestra pesada en una bandeja de aluminio para DSC, y la temperatura de la muestra se elevó a 200°C a 100°C/min, se mantuvo a 200°C durante 5 minutos, se bajó a -150°C a 10°C/min con un DSC fabricado por Seiko Instruments Inc. A continuación, la temperatura se elevó a 200°C a 10°C/min para obtener una curva endotérmica, a partir de la cual se determinaron Tg y Tm.

[Método de preparación de la lámina prensada para mediciones]

La composición se moldeó por debajo de 10 MPa para proporcionar una lámina prensada con una máquina hidráulica de prensado en caliente fabricada por Shinto Metal Industries, Ltd., cuya temperatura se había fijado a 200°C. En el caso de una lámina de 0,5 a 3 mm de espesor (forma espaciadora: capaz de tomar 4 láminas de 80 mm cuadrados y de 0,5 a 3 mm de espesor de una placa de 240 mm de lado y 2 mm de espesor), se preparó una muestra de ensayo precalentando la composición durante 5 a 7 minutos y presionando durante 1 a 2 minutos a 10 MPa, seguido de enfriamiento de la lámina por debajo de 10 MPa durante aproximadamente 5 minutos con otra máquina hidráulica de prensado en caliente fabricada por Shinto metal Industries, Ltd., cuya temperatura se había fijado a 20°C. Se utilizó una placa de latón de 5 mm de espesor como placa caliente. Se utilizó una muestra preparada por medio del método anterior para evaluar las propiedades.

[El módulo de elasticidad, M100, TS (resistencia a la tracción hasta la rotura), EL (elongación por tracción hasta la rotura)]

De conformidad con JIS K6301, se troqueló una muestra Dumbbell JIS Núm. 3 a partir de una lámina prensada de 1 mm de grosor para utilizarlo como muestra de ensayo. Las propiedades de la muestra se midieron a una distancia de extensión de 30 mm y una velocidad de tracción de 30 mm/min a 23°C.

[Resistencia al choque Izod]

De acuerdo con la norma ASTM D-256, se troqueló una muestra con dimensiones de 12,7 mm (anchura) x 3,2 mm (grosor) x 64 mm (longitud) a partir de una lámina prensada de 3 mm espesor y provista de una muesca mediante mecanizado, y se midió la resistencia al impacto Izod a 0°C con esta muestra.

[Punto de reblandecimiento medido mediante TMA]

El punto de reblandecimiento (°C) se determinó a partir de una curva de TMA con una muestra de lámina prensada de 1 mm de espesor, mientras se aplicaba una presión de 2 kp/cm² en un indentador plano de 1,8 mm de diámetro y calentamiento a 5°C/min de acuerdo con JIS K7196.

Método de preparación de las muestras para la opacidad interna

La muestra de ensayo se moldeó utilizando una máquina de moldeo por inyección IS-55 fabricada por Toshiba Corporation a una temperatura de resina de 200°C, bajo una presión de inyección de 1000 kp/cm², a una temperatura del molde de 40°C. Se preparó una placa rectangular con un espesor de 2 mm, una longitud de 120 mm, y una anchura de 130 mm.

[Opacidad interna (%)]

La opacidad interna se midió mediante el uso de una lámina prensada de 1 mm de espesor o una muestra moldeada por inyección de 2 mm de espesor con un medidor de opacidad digital NDH-20D fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. de acuerdo con JIS K7105. Para una composición con un módulo de elasticidad inferior a 700 MPa, dicha se utilizó lámina prensada de 1 mm de espesor para la medición de la opacidad interna, mientras que para una composición con un módulo de elasticidad no inferior a 700 MPa, se utilizó dicha placa rectangular moldeada por inyección de 2 mm de espesor.

[Opacidad interna (%) después de recocido a 120°C]

La lámina prensada de 1 mm de espesor o la muestra moldeadas por inyección de 2 mm de espesor utilizadas para la medición de la turbidez interna se recocieron en un horno a 120°C durante 30 minutos y a continuación se midió la opacidad interna por medio de un medidor de opacidad digital "NDH-20D" fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

[Medición de la fracción de péntada isotáctica (mmmm) y la fracción de tríada isotáctica (mmm)]

Se midió el espectro de RMN C^{13} (patrón de tetrametilsilano) de una solución en hexaclorobutadieno de una muestra y se determinó la proporción (%) del área de los picos observados de 21,0 a 21,9 ppm basándose en el área total de los picos observados de 19,5 a 21,9 ppm (100%).

[Método de preparación de la muestra para la formación de bloques de pélets]

El polímero a base de propileno (A), el copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B), 0,1 partes en peso de fosfato de tri(2,4-di-*t*-butilfenilo) como antioxidante secundario, 0,1 partes en peso de 3-(4'-hidroxi-3',5'-di-*t*-butilfenil)propionato de *n*-octadecilo como estabilizador resistente al calor, y 0,05 partes en peso de estearato de calcio como absorbente de ácido clorhídrico se mezclaron y la mezcla se amasó utilizando una extrusora de doble husillo BT-30 (30 mm de diámetro, L/D = 46, rotación en la misma dirección) fabricada por Plabor Co, Ltd. a una temperatura preajustada de 200°C con una velocidad de extrusión de resina de 60 g/min a una revolución de 200 rpm para preparar pélets.

[Ensayo de formación de bloques de pélets]

Se colocan 120 g de dichos pélets en una bolsa de plástico con un cierre de cremallera de tamaño de 120 mm x 85 mm x 0,04 mm. La cremallera de la bolsa se cerró y se aplicó a la bolsa una carga de 5 kg en una atmósfera a 50°C durante 3 días. La cremallera se abrió para examinar visualmente la formación de bloques de pélets. Los criterios de evaluación fueron los siguientes:

AA: Cuando se abre la cremallera y la bolsa de plástico se inclina, los gránulos salen formar bloques entre sí.

BB: Cuando se abre la cremallera y la bolsa de plástico se inclina, sale una masa de 3 a 10 gránulos adheridos entre sí.

CC: Cuando se abre la cremallera y la bolsa de plástico se inclina, no salen gránulos porque forman bloques entre sí.

Ejemplo de síntesis 1

Síntesis de dicloruro de difenilmetilen(3-*terc*-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)circonio

(1) Síntesis de (3-*terc*-butil-5-metil-ciclopentadienil)(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)difenilmetano

Un matraz de 200 ml de tres bocas, equipado con una barra de agitación magnética y un grifo de tres vías fue suficientemente purgado con nitrógeno, y a continuación se disolvió 2,53 g (9,10 mmoles) de 2,7-di-*terc*-butilfluoreno en 70 ml de éter dietílico deshidratado en una atmósfera de nitrógeno. A esta solución se le añadieron 6,4 ml de una solución en hexano de *n*-butil-litio (1,56 M: 9,98 mmoles) gota a gota gradualmente en un baño de hielo, y la solución resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A la solución de reacción se le añadió una solución preparada disolviendo 3,01 g (10,0 mmoles) de 3-*terc*-butil-1-metil-6,6-difenilfulveno en 40 ml de éter dietílico deshidratado, y la solución se agitó a reflujo durante 7 días. La mezcla de reacción se vertió en 100 ml de ácido clorhídrico (1 N), se añadió éter dietílico para separar una capa orgánica, y la capa orgánica se lavó con una solución acuosa saturada de hidrogenocarbonato de sodio y salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El agente secante se separó mediante filtración y el disolvente se separó mediante destilación del producto filtrado a presión reducida para obtener un líquido de color pardo rojizo, que se purificó mediante cromatografía en columna utilizando 180 g de gel de sílice (disolvente de desarrollo: *n*-hexano). El disolvente de desarrollo se separó por destilación a presión reducida, y el residuo se recrystalizó en metanol y se secó a presión reducida para proporcionar 1,65 g (2,85 mmoles) del compuesto diana en forma de un sólido de color amarillo pálido (rendimiento: 31%).

(2) Síntesis de difenilmetilen(3-*terc*-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)circonio

Un matraz de Schlenk de 50 ml equipado con una barra de agitación magnética y un grifo de tres vías fue suficientemente purgado con nitrógeno y, a continuación se disolvieron 0,502 g de (3-*terc*-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)difenilmetano (0,868 mmoles) en 30 ml de éter dietílico deshidratado en una atmósfera de nitrógeno. A esta solución se le añadieron 1,40 ml de una solución en hexano de *n*-butil-litio (1,56 M: 2,18 mmoles) gota a gota gradualmente en un baño de hielo, y el producto resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente se separó por destilación a presión reducida y el sólido de color naranja resultante se lavó con pentano deshidratado y se secó a presión reducida para obtener un sólido de color naranja. A este sólido se le añadieron 30 ml de éter dietílico deshidratado, la solución se enfrió suficientemente en un baño de hielo seco/metanol, y aquí se añadieron 0,206 g de tetracloruro de circonio (0,882 mmoles). Después la mezcla se agitó durante 2 días mientras se calentaba gradualmente a la temperatura ambiente, el disolvente se separó por destilación a presión reducida. La mezcla de reacción se movió a una caja de guantes y re-suspendió con hexano

deshidratado. La suspensión resultante se filtró a través de un filtro de vidrio lleno de tierra de diatomeas. El producto filtrado se concentró para proporcionar un sólido, y el sólido se lavó con una pequeña cantidad de tolueno deshidratado y se secó a presión reducida para obtener 140 mg (0,189 mmoles) del compuesto diana en forma de un sólido de color rosa (rendimiento: 22%). El sólido se identificó basándose en el RMN ^1H y el espectro masas FD. Los resultados de medición se muestran a continuación.

Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , Patrón de TMS): δ /ppm 0,99 (s, 9H), 1,09 (s, 9H), 1,12 (s, 9H), 1,91 (s, 3H), 5,65 (d, 1H), 6,14 (d, 1H), 6,23 (m, 1H), 7,03 (m, 1H), 7,18-7,46 (m, 6H), 7,54-7,69 (m, 2H), 7,80-7,83 (m, 1H), 7,95-8,02 (m, 2H)

Espectro de masas FD. $M/z = 738 (M^+)$

Ejemplo de síntesis 2

Síntesis de dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-etilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio

(1) 1-etil-3-terc-butilciclopentadieno

Un matraz de tres bocas de 300 ml equipado con una barra de agitación magnética y un grifo de tres vías se cargó con 200 ml de éter dietílico deshidratado y 52 ml (154 mmoles) de una solución en éter dietílico 3,0 M de bromuro de etilmagnesio en una atmósfera de nitrógeno. A la solución se añadió gota a gota 17,8 g (129 mmoles) de 3-terc-butilciclopentenona a lo largo de 1 hora en un baño de hielo. Después de agitar a temperatura ambiente durante 20 horas, la solución de reacción se vertió en 100 ml de ácido clorhídrico 2N. La capa orgánica se separó y la capa acuosa se sometió a extracción con 50 ml de éter dos veces. La capa orgánica combinada se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico dos veces, con agua dos veces, y con salmuera saturada dos veces. Después de secar sobre sulfato de magnesio, el disolvente se separó por destilación. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna para obtener 20,2 g (pureza GC: 75%) de líquido transparente de color amarillo pálido. El rendimiento fue de 78%. La identificación se llevó a cabo mediante el espectro de RMN ^1H . Los resultados de medición se muestran a continuación.

Espectro de RMN ^1H (270 MHz, CDCl_3 , Patrón de TMS): δ 6,19 + 6,05 + 5,81 + 5,77 (m + m + m + m, 2H), 2,91 + 2,85 (m + m, 2H), 2,48-2,27 (m, 2H), 1,15 - 1,8 (s + s + m, 12H)

(2) Síntesis de 3-terc-butil-1-etil-6,6-difenilfulveno

Un matraz de 300 ml de tres bocas, equipado con una barra de agitación magnética y un grifo de tres vías, se cargó con 5,11 g (23,9 mmoles) de 1-etil-3-terc-butilciclopentadieno (pureza GC 75%) y 150 ml de THF en atmósfera de nitrógeno. Se añadieron a la solución, gota a gota y lentamente, 16 ml de una solución en hexano de n-butil-litio (1,56 M: 25,2 mmoles) en un baño de hielo seco/metanol, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. Al líquido de reacción resultante se le añadieron 3,1 ml (28,8 mmoles) de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y a continuación 5,3 g (28,8 mmoles) de benzofenona y la solución se agitó a reflujo durante 48 horas. La solución de reacción se vertió en 100 ml de ácido clorhídrico 2N. La capa orgánica se separó y la capa acuosa se sometió a extracción con 50 ml de hexano dos veces. La capa orgánica combinada se lavó con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio saturado, agua, y salmuera saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio, el disolvente se separó por destilación. El residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener 4,2 g de un sólido de color naranja. El rendimiento fue de 56%. La identificación se llevó a cabo mediante el espectro de RMN ^1H . Los resultados de medición se muestran a continuación.

Espectro de RMN ^1H (270 MHz, CDCl_3 , Patrón de TMS): δ 7,2-7,4 (m, 10H), 6,3 (m, 1H), 5,7 (m, 1H), 1,70 + 1,85 (q, 2H), 1,15 (s, 9H), 0,85 (t, 3H)

(3) Síntesis de difenilmetilen(3-terc-butil-5-etilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenilo)

Un matraz de 200 ml de tres bocas, equipado con una barra de agitación magnética y un grifo de tres vías fue suficientemente purgado con nitrógeno, y a continuación se disolvieron 3,8 g (13,7 mmoles) de 2,7-di-terc-butilfluoreno en 80 ml de éter dietílico deshidratado en una atmósfera de nitrógeno. A esta solución se le añadieron 9,2 ml de una solución en hexano de n-butil-litio (1,56 M: 14,3 mmoles) gradualmente y gota a gota en un baño de hielo, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 100 horas. A la solución de reacción resultante se le añadieron 4,5 g (14,3 mmoles) de 3-terc-butil-1-etil-6,6-difenilfulveno y la solución se agitó a reflujo durante 30 horas. Después la solución de reacción se vertió en 100 ml de ácido clorhídrico 2 N en un baño de hielo, se añadió éter dietílico, la capa orgánica se separó, y la capa acuosa se sometió a extracción con 50 ml de éter dietílico dos veces. La capa orgánica combinada se lavó con una solución de hidrógeno carbonato de sodio saturado acuoso, agua, y salmuera saturada, se secó sobre sulfato de magnesio, y se evaporó hasta. El residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener 4,2 g de sólido blanco. El rendimiento fue de 53%. La identificación se llevó a cabo mediante espectrometría de masas FD-(FD-MS). El resultado de la medición se muestra a continuación.

FD-MS: m/z = 592 (M⁺)

(4) Síntesis de difenilmetilen(3-terc-butil-5-etilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio

- 5 Un matraz de Schlenk de 100 ml equipado con un chip agitador magnético y un grifo de tres vías fue suficientemente purgado con nitrógeno y a continuación se disolvieron 1,0 g (1,68 mmoles) de difenilmetilen (3-terc-butil-5-etilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil) en 40 ml de éter dietílico deshidratado en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron a esta solución, gota a gota y gradualmente, 2,2 ml de una solución en hexano de n-butil-litio (1,56 M: 3,4 mmoles) en un baño de hielo, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 28 horas. La solución de reacción fue suficientemente enfriada en un baño de hielo seco/metanol y después se añadieron 0,39 g (1,68 mmoles) de tetracloruro de circonio. Después la solución se agitó durante 48 horas mientras se calentaba gradualmente a la temperatura ambiente, el disolvente se separó por destilación a presión reducida. La mezcla de reacción se volvió a suspender con hexano y la suspensión se filtró a través de un filtro de vidrio lleno de tierra de diatomeas. El sólido de color pardo en el filtro se sometió a extracción con una pequeña cantidad de diclorometano y se filtró. La solución de hexano y la solución de diclorometano se evaporaron bajo presión reducida, y los sólidos de color naranja oscuro se lavaron con una pequeña cantidad de pentano y éter dietílico, respectivamente, y se secaron a presión reducida para obtener 140 mg (0,186 mmoles) del compuesto objetivo en forma de un sólido de color naranja. La identificación se llevó a cabo mediante RMN H¹ y espectro masas FD. Los resultados de medición se muestran a continuación.
- 10 Espectro de RMN H¹ (270 MHz, CDCl₃, Patrón de TMS): δ 7,90-8,07 (m, 5H), 7,75 (m, 1H), 7,15-7,60 (m, 8H), 6,93 (m, 1H), 6,15-6,25 (m, 2H), 5,6 (d, 1H), 2,05 + 2,25 (q, 2H), 0,95-1,15 (s + t + s, 30H)

FD-MS: m/z = 752 (M⁺)

25 Ejemplo de Polimerización 1

(Síntesis de copolímero de propileno/etileno/buteno) (B-1)

- 30 Un recipiente de polimerización de 4000 ml que había sido suficientemente purgado con nitrógeno, se cargó con 1834 ml de hexano seco, 100 g de 1-buteno y triisobutilaluminio (1,0 mmoles) a temperatura ambiente, y a continuación la temperatura en el recipiente de polimerización se aumentó a 55°C y se introdujo propileno de manera que la presión en el sistema se elevó a 0,58 MPa y posteriormente se introdujo etileno para ajustar la presión en el sistema a 0,75 MPa. A continuación, al recipiente de polimerización se le añadió una solución de tolueno en la que se pusieron en contacto 0,001 mmoles de dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-etilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio sintetizado en el Ejemplo de Síntesis 2 con 0,3 mmoles (con respecto al aluminio) de metilaluminoxano (fabricado por Tosoh Finechem Corporation). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 20 minutos mientras la temperatura interna se mantenía a 55°C y se suministró etileno para mantener la presión en el sistema a 0,75 MPa. Después, se añadieron 20 ml de metanol para terminar la polimerización. Después se liberó la presión, un polímero precipitó de la solución de polimerización en 4 L de metanol y se secó a vacío a 130°C durante 12 horas. El polímero resultante pesó 137,7 g y tuvo un MFR de 0,6 (g/10 min). Las propiedades medidas para el polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

Se obtuvo una cantidad requerida de polímero repitiendo esta operación y se amasó en estado fundido para su utilización en los Ejemplos siguientes.

45 Ejemplo de Polimerización 2

(Síntesis de copolímero de propileno/etileno/buteno) (B-2)

- 50 Un recipiente de polimerización de 4000 ml que había sido suficientemente purgado con nitrógeno, se cargó con 1834 ml de hexano seco, 110 g de 1-buteno y triisobutilaluminio (1,0 mmoles) a temperatura ambiente. La temperatura interna en el recipiente se aumentó a 55°C y se introdujo propileno de manera que la presión en el sistema aumentó a 0,58 MPa y posteriormente se introdujo etileno para ajustar la presión en el sistema a 0,75 MPa. A continuación, al recipiente de polimerización se le añadió una solución de tolueno en la que se pusieron en contacto 0,001 mmoles de dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-etilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio sintetizado en el Ejemplo de Síntesis 2 con 0,3 mmoles (con respecto al aluminio) de metilaluminoxano (fabricado por Tosoh Finechem Corporation). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 25 minutos mientras la temperatura interna se mantenía a 55°C y se suministró etileno para mantener la presión en el sistema a 0,75 MPa. Después, se añadieron 20 ml de metanol para terminar la polimerización. Después se liberó la presión, un polímero precipitó de la solución de polimerización en 4 L de metanol y se secó a vacío a 130°C durante 12 horas. El polímero resultante pesó 120,2 g y tuvo un MFR de 0,7 (g/10 min). Las propiedades medidas para el polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

Se obtuvo una cantidad requerida de polímero repitiendo esta operación y se amasó en estado fundido para su

utilización en los Ejemplos siguientes.

Ejemplo de Polimerización 3

5 (Síntesis de copolímero de propileno/etileno/buteno) (B-3)

Un recipiente de polimerización de 4000 ml que había sido suficientemente purgado con nitrógeno, se cargó con 1834 ml de hexano seco, 120 g de 1-buteno y triisobutilaluminio (1,0 mmoles) a temperatura ambiente. La temperatura interna en el recipiente de polimerización se aumentó a 55°C y se introdujo propileno de manera que la presión en el sistema se elevó a 0,56 MPa y posteriormente se introdujo etileno para ajustar la presión en el sistema a 0,75 MPa. A continuación, al recipiente de polimerización se añadió una solución de tolueno en la que se pusieron en contacto 0,001 mmoles de dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-etilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio sintetizado en el Ejemplo de síntesis 2 con 0,3 mmoles (con respecto al aluminio) de metilaluminoxano (fabricado por Tosoh Finechem Corporation). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 20 minutos mientras la temperatura interna se mantenía a 55°C y se suministró etileno para mantener la presión en el sistema a 0,75 MPa. Después, se añadieron 20 ml de metanol para terminar la polimerización. Después se liberó la presión, un polímero precipitó de la solución de polimerización en 4 L de metanol y se secó a vacío a 130°C durante 12 horas. El polímero resultante pesó 137,7 g y tuvo un MFR de 0,6 (g/10 min). Las propiedades medidas para el polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

Se obtuvo una cantidad requerida de polímero repitiendo esta operación y se amasó en estado fundido para su utilización en los Ejemplos siguientes.

Ejemplo de Polimerización 4

25 (Síntesis de copolímero de propileno/etileno/buteno) (B-4)

Un recipiente de polimerización de 4000 ml que había sido suficientemente purgado con nitrógeno, se cargó con 1834 ml de hexano seco, 120 g de 1-buteno y triisobutilaluminio (1,0 mmoles) a temperatura ambiente. La temperatura interna en el recipiente de polimerización se aumentó a 60°C y se introdujo propileno de manera que la presión en el sistema se aumentó a 0,56 MPa y posteriormente se introdujo etileno para ajustar la presión en el sistema a 0,75 MPa. A continuación, al recipiente de polimerización se le añadió una solución de tolueno en la que se pusieron en contacto 0,001 mmoles de dicloruro de difenilmetilen(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio sintetizado en el Ejemplo de Síntesis 1 con 0,3 mmoles (con respecto al aluminio) de metilaluminoxano (fabricado por Tosoh Finechem Corporation). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 20 minutos mientras la temperatura interna se mantenía a 60°C y se suministró etileno para mantener la presión en el sistema a 0,75 MPa. Después, se añadieron 20 ml de metanol para terminar la polimerización. Después se liberó la presión, un polímero precipitó de la solución de polimerización en 4 L de metanol y se secó a vacío a 130°C durante 12 horas. El polímero resultante pesó 102,5 g y tuvo un MFR de 7,1 (g/10 min). Las propiedades medidas para el polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

Se obtuvo una cantidad requerida de polímero repitiendo esta operación y se amasó en estado fundido para su utilización en los Ejemplos siguientes.

Tabla 1

		Polímero a base de propileno (A)				Polímero de propileno/etileno/α-olefina (B)				Polímero de etileno/ α-olefina		
		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(C-1)	(C-2)	(C-3)
Composición	(A) Unidad de propileno	100,0	100,0	95,2	93,4	80,4	74,9	76,4	68,0	0,0	0,0	0,0
	(B) Unidad de Etileno	0,0	0,0	3,3	6,6	17,0	18,5	13,0	13,0	90,0	85,5	85,5
	(C) Unidad de α-olefina	0,0	0,0	1,5	0,0	2,6	6,6	10,6	19,0	10,0	14,5	14,5
valor B		-	-	-	-	1,1	1,0	1,1	1,1			
mmmm		96,6	98,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mm		-	-	-	-	92,0	91,2	91,8	92,1	-	-	-
MFR		24,9	55,3	7,3	0,5	0,6	0,7	0,6	7,0	3,9	4,0	0,5
Mw/Mn		-	-	-	-	2,1	2,1	2,2	2,1	-	-	-
Punto de fusión Tm		161,0	166,0	138,5	137,2	-	-	-	-	71,8	56,1	56,1
ΔH		110	128	76	65	-	-	-	-	55	37	37
Tg		-	-	-	-	-28,8	-30,0	-28,8	-29,0	-46,9	-52,8	-51,8
Módulo de tracción		1485	1937	814	770	15	7	20	3	42,1	31,1	28,8
M100		-	-	18,0	15,0	2,2	0,9	2,6	0,8	5,2	4,4	4,5
EL		11	5	910	1091	960	1104	903	1050	1038	1148	983
TS		39,0	44,1	25,0	23,5	23,0	7,5	21,4	0,8	32,7	37,5	45,6
Opacidad interna (1mmt)		89	78	71	67	2	1	2	2	5	5	4

Los detalles de los polímeros a base de propileno (A-1) a (A-4) y los polímeros a base de etileno/ α -olefina (C-1) a (C-3) de la Tabla 1 son los siguientes.

- (A-1): Primer Polypro J106 (Fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.)
- (A-2): Primer Polypro J139 (Fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.)
- (A-3): Primer Polypro F327 (Fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.)
- (A-4): Primer Polypro B241 (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.)
- (C-1): Tafmer A4085 (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.)
- (C-2): Tafmer A4070 (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.)
- (C-3): Tafmer A0585X (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.)

Ejemplo P1

Se combinaron 88 partes en peso de polímero de propileno (A-1) (MFR: 25 g/10 min) y 12 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-1) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 1 (100 partes en peso en total) con 0,1 partes en peso de fosfato de tri(2,4-di-t-butilfenilo) como antioxidante secundario, 0,1 partes en peso de 3-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato de n-octadecilo como estabilizador resistente al calor, y 0,05 partes en peso de estearato de calcio como absorbente de ácido clorhídrico. Adicionalmente, se combinaron allí 18 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-1) y 0,3 partes en peso (con respecto a dicha composición) de un agente de nucleación de tipo éster fosfato (ADK STAB NA-21, fabricado por Asahi Denka Co., Ltd.), y el producto resultante se amasó utilizando una extrusora de doble husillo BT-30 (30 mm de diámetro, L/D = 46, rotación en la misma dirección) fabricada por Plabor Co., Ltd. bajo las condiciones de una temperatura preajustada de 200°C, una velocidad de extrusión de resina de 60 g/min, y una revolución de 200 rpm para obtener una composición polimérica a base de propileno. Las propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene un equilibrio excelente entre transparencia, resistencia al impacto y rigidez.

Ejemplo P2

Se combinaron 88 partes en peso de polímero a base de propileno (A-2) (MFR: 55 g/10 min) y 12 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-2) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 2 (100 partes en peso en total) con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1. Adicionalmente, se combinaron allí 18 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-1) y 0,3 partes en peso (con respecto a dicha composición) de un agente de nucleación de tipo éster fosfato (ADK STAB NA-21, fabricado por Asahi Denka Co., Ltd.), y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene un equilibrio excelente entre transparencia, resistencia al impacto y rigidez.

Ejemplo P3

Se combinaron 88 partes en peso de un polímero a base de propileno (A-2) (MFR: 55 g/10 min) y 12 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-2) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 2 (100 partes en peso en total) con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1. Adicionalmente, se combinaron allí 25 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-2) y 0,3 partes en peso (con respecto a dicha composición) de un agente de nucleación de tipo éster fosfato (ADK STAB NA-21, fabricado por Asahi Denka Co., Ltd.), y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene un equilibrio excelente entre transparencia, resistencia al impacto y rigidez.

Ejemplo P4

Se combinaron 37 partes en peso de polímero a base de propileno (A-3) (MFR: 7,3 g/10 min), 37 partes en peso de polímero a base de propileno (A-4) (MFR: 0,5 g/10 min), y 26 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-2) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 2 (100 partes en peso en total) y 25 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-3), y, de la misma manera que en el Ejemplo P1, el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor y el absorbente de ácido clorhídrico, y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene un equilibrio excelente entre transparencia, resistencia al impacto y flexibilidad.

Ejemplo P5

Se combinaron 33 partes en peso de polímero a base de propileno (A-3) (MFR: 7,3 g/10 min), 33 partes en peso de

polímero a base de propileno (A-4) (MFR: 0,5 g/10 min), 26 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-2) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 2 (100 partes en peso en total) y 67 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-3), y, de la misma manera que en el Ejemplo P1, el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor y el absorbente de ácido clorhídrico, y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene un equilibrio excelente entre transparencia, resistencia al impacto y flexibilidad.

Ejemplo Comparativo P1

Las propiedades del polímero a base de propileno (A-3) (MFR: 7,3 g/10 min) se muestran en la Tabla 5. Tiene una resistencia al impacto y transparencia inferiores.

Ejemplo Comparativo P2

Se combinaron 100 partes en peso de polímero a base de propileno (A-1) (MFR: 25 g/10 min), 20 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-1) y 0,3 partes en peso (con respecto a dicha composición) de un agente de nucleación de tipo éster fosfato (ADK STAB NA-21, fabricado por Asahi Denka Co., Ltd.), y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene una transparencia inferior.

Ejemplo Comparativo P3

Se combinaron 95 partes en peso de polímero a base de propileno (A-2) (MFR: 55 g/10 min) y 5 partes en peso de propileno/etileno de copolímero/buteno (B-3) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 2 (100 partes en peso en total) con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1. Adicionalmente, se combinaron allí 5 partes en peso de copolímero de etileno-buteno (C-2) y 0,3 partes en peso (con relación a dicha composición) de un agente de nucleación de tipo éster fosfato (ADK STAB NA-21, fabricado por Asahi Denka Co., Ltd.), y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene transparencia y resistencia al impacto inferiores.

Ejemplo Comparativo P4

Se combinaron 100 partes en peso de polímero a base de propileno (A-4) (MFR: 0,5 g/10 min) y 67 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-3), y, de la misma manera que en el Ejemplo P1, el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor y el absorbente de ácido clorhídrico, y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene una transparencia inferior.

Ejemplo Comparativo P5

Se combinaron 70 partes en peso de base de propileno polímero (A-4) (MFR: 0,5 g/10 min), 30 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-4) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 4 (100 partes en peso en total) con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1, y el producto resultante se amasó mediante una extrusora de doble husillo a 200°C para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5. La composición tiene una resistencia al impacto inferior.

Tabla 5

		Ejemplos					Ejemplos comparativos				
		P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5
Polímero (A)		(A-1)	(A-2)	(A-2)	(A-3)/(A-4)	(A-3)/(A-4)	(A-3)	(A-2)	(A-2)	(A-4)	(A-4)
Copolímero (B)		(B-1)	(B-2)	(B-2)	(B-2)	(B-2)	-	-	(B-3)	-	(B-4)
Copolímero (C)		(C-1)	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-3)	-	(C-1)	(C-2)	(C-3)	-
Razón (% en peso)		88	88	88	(37/37)	(33/33)	100	100	95	100	70
(A)/(B) o (C)		/12/88	/12/88	/12/25	/26/25	/34/67	/0/0	/0/20	/5/5	/0/67	/30/0
Módulo de tracción	(MPa)	1115	1300	1001	249	142	814	1562	1720	450	370
Izod (0°C)	(J/m)	37	45	375	822	S.R.	19	35	22	880	177
Opacidad interna (1mmt)	(%)	-	-	-	37	37			-	92	59
Opacidad interna (2mmt)	(%)	35	45	48	-	-	73	93	82	-	-
Opacidad interna después de recocido a 120°C	(%)	-	-	-	38	38			-	92	62
Opacidad interna después de recocido a 120°C	(%)	38	42	50	-	-	75	93	85	-	-
Temperatura de Penetración de la sonda (TMA)	(°C)	166	167	167	138	138	135	167	167	141	141
Composición	(A) Unidad de propileno	78,7	78,2	72,3	67,7	47,4	95,2	74,6	92,7	50,3	83,5
	(B) Unidad de Etileno	19,1	19,3	24,5	27,1	44,5	3,3	22,9	5,9	43,0	9,1
	(C) Unidad de α -olefina	2,2	2,5	3,2	5,2	8,1	1,5	2,5	1,4	6,7	7,4

Ejemplo de Producción P1

Se combinaron 20 partes en peso de polímero a base de propileno (A-2) (MFR: 55 g/10 min), 80 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-2) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 2 (100 partes en peso en total) con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1, y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener un pélet de composición polimérica a base de propileno (B-5). Los resultados del ensayo de formación de bloque para el pélet se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo de Producción P2

Se combinaron 20 partes en peso de base de propileno polímero (A-3) (MFR: 7,3 g/10 min), 80 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-2) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 2 (100 partes en peso en total) con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1, y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener un pélet de composición polimérica a base de propileno (B-6). Los resultados del ensayo de formación de bloque para el pélet se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo de Producción Comparativo P1

Se combinaron 100 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-2) obtenido en el Ejemplo de polimerización 2 con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1, y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener un pélet de composición polimérica a base de propileno. Los resultados del ensayo de formación de bloque para el pélet se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

	Ejemplos de producción		Ejemplo de Producción Comp.
	P1	P2	P1
Polímero (A)	(A-2)	(A-3)	-
Copolímero (B)	(B-2)	(B-2)	(B-2)
Razón (% en peso) (A)/(B) o (C)	20/80	20/80	0/100
Ensayo de formación de bloque de los pélets	AA	AA	CC
	(B-5)	(B-6)	-

Ejemplo P6

Se combinaron 85 partes en peso de polímero a base de propileno (A-2) (MFR: 55 g/10 min), 15 partes en peso de pélet de composición polimérica a base de propileno (B-5) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 (100 partes en peso en total), y copolímero de etileno-buteno (C-1) con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1. Adicionalmente, se combinaron allí 0,3 partes en peso (con respecto a dicha composición) de un agente de nucleación de tipo éster fosfato (ADK STAB NA-21, fabricado por Asahi Denka Co., Ltd.), y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 7. La composición exhibe propiedades similares a las del Ejemplo P2.

Ejemplo P7

Se combinaron 31 partes en peso de polímero a base de propileno (A-3) (MFR: 7,3 g/10 min), 38 partes en peso de polímero a base de propileno (A-4) (MFR: 0,5 g/10 min), 31 partes en peso de base de pélet de composición polimérica a base de propileno (B-6) obtenido en el Ejemplo de Producción 2 (100 partes en peso en total), y 25 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-3) con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1, y el producto resultante se amasó en las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Sus propiedades se muestran en la Tabla 7. La composición exhibe propiedades similares a las del Ejemplo P4.

Ejemplo P8

Se combinaron 37 partes en peso de polímero a base de propileno (A-3) (MFR: 7,3 g/10 min), 37 partes en peso de

polímero a base de propileno (A-4) (MFR: 0,5 g/10 min), 26 partes en peso de copolímero de propileno/etileno/buteno (B-2) obtenido en el Ejemplo de Polimerización 2 (100 partes en peso en total), y 25 partes en peso de copolímero de etileno/buteno (C-4) [EVOLUE SP0510 (MFR (190°C, 2 kg de carga) = 1,0 g/10 min), densidad = 905 kg/m³, co-monómero = 1-hexeno], fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.] con el antioxidante secundario, el estabilizador resistente al calor, y el absorbente de ácido clorhídrico de la misma manera que en el Ejemplo P1, y el producto resultante se amasó bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo P1 para obtener una composición polimérica a base de propileno. Las propiedades de la composición polimérica a base de propileno fueron las siguientes.

Módulo de elasticidad: 275 MPa
Izod (0°C): 851 J/m
Opacidad interna: 37%
Opacidad interna después del recocido: 38%
Penetración de la sonda de temperatura (TMA): 138°C

Tabla 7

			Ejemplos	
			P6	P7
Polímero (A)			(A-2)	(A-3)/(A-4)
Copolímero (B)			(B-5)	(B-6)
Copolímero (C)			(C-1)	(C-3)
Razón (% en peso): (A)/(B) o (C)			85/15/18	(31/38)/31/ 25
Módulo de tracción	(MPa)		128	233
Izod (0°C)	(J/m)		43	833
Opacidad interna (1mm)	(%)		-	36
Opacidad interna (2mm)	(%)		44	-
Opacidad interna después de recocido a 120°C	(%)		-	37
Opacidad interna después de recocido a 120°C	(%)		45	-
Temperatura de Penetración (TMA)	(°C)		166	138
Composición	(A) Unidad de propileno	(% en moles)	78,2	67,7
	(B) Unidad de etileno	(% en moles)	19,3	27,1
	(C) Unidad de α -olefina	(% en moles)	2,5	5,2

Una comparación entre los Ejemplos P1 a 5 y el Ejemplo Comparativo P3 muestra particularmente que, entre la presente invención, es más preferible la composición polimérica a base de polietileno (P) que contiene

de 41 a 95 partes en peso del polímero a base de propileno (A),
de 59 a 5 partes en peso (siempre que el total de (A) y (B) sea de 100 partes en peso) del copolímero de propileno/etileno/ α -olefina (B) que contiene de 84,0 a 50,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y 1,0 a 10,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y el copolímero de etileno/ α -olefina (C) que contiene de 50 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 1 a 50% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (siempre que el total de etileno y la α -olefina sea de 100% en moles) en una cantidad de 5 a 95 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total de (A) y (B).

Aplicabilidad industrial

La composición polimérica a base de polipropileno de la presente invención tiene transparencia, resistencia al impacto a baja temperatura, y propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.) excelentes y también tiene resistencia al calor excelente. El artículo moldeado de la presente invención tiene transparencia, resistencia al impacto a baja temperatura, flexibilidad, y similares excelentes, y también tiene una resistencia al calor excelente.

- 5 El pélet de la presente invención tiene una conformabilidad excelente porque comprende una composición específica polímero a base de propileno. Además, cuando el pélet se utiliza como modificador para polímeros termoplásticos, la composición de resina resultante tiene transparencia, resistencia al impacto, propiedades mecánicas, (flexibilidad o rigidez, etc.), y resistencia al calor excelentes. De acuerdo con el método para producir composiciones poliméricas termoplásticas de la presente invención, se puede producir con alta productividad una composición polimérica termoplástica con transparencia, resistencia al impacto, propiedades mecánicas (flexibilidad o rigidez, etc.), y resistencia al calor excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica a base de propileno (P) que comprende:

- 5 de 41 a 95 partes en peso de un polímero a base de propileno (A) que tiene una T_m medida mediante DSC de no menos de 120°C y no más de 170°C, y
de 59 a 5 partes en peso (siempre que el total de (A) y (B) sea de 100 partes en peso) de un copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B) que contiene de 84,0 a 60,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0-30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 10,0% en
10 moles de unidades constitutivas derivadas de una α-olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, tiene una fracción de tríadas isotácticas (mm) determinada a partir de RMN C¹³ de no menos de 85% y tiene un valor B, que se define más adelante, de no menos de 0,9 y no más de 1,5, y
un copolímero de etileno/α-olefina (C) que contiene de 50 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 1 a 50% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α-olefina que tiene
15 de 3 a 20 átomos de carbono (siempre que el total de etileno y la α-olefina sea de 100% en moles) en una cantidad de 5 a 95 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del total de (A) y (B);

$$B = M_{OE} / (2M_O \cdot M_E)$$

- 20 en donde M_{OE} es la fracción molar del total de secuencias de díadas de propileno-etileno y α-olefina que tienen secuencias de díadas de etileno de 4 o más átomos de carbono con respecto a todas las secuencias de díadas, M_O es el total de las fracciones molares de propileno y de la α-olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, y M_E es la fracción molar de etileno.

- 25 2. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B) es un copolímero de propileno/etileno/α-olefina que contiene de 84,0 a 63,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de propileno, de 15,0 a 30,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno, y de 1,0 a 7,0% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α-olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y tiene un valor B de no menos de 0,9 y no más de 1,5.

- 30 3. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el polímero a base de propileno (A) es un polímero a base de propileno isotáctico.

- 35 4. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el MFR (ASTM D1238, 230°C, carga de 2,16 kg) del polímero a base de propileno (A) está en el intervalo de 0,01 a 400 g/10 min.

- 40 5. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B) es un copolímero que tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n, M_w: peso molecular medio ponderal, M_n: peso molecular medio numérico, tanto con respecto a el poliestireno) medida mediante GPC no mayor de 3,5.

- 45 6. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B) es un copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) medida mediante DSC no mayor de 0°C.

7. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B) es un copolímero del cual el punto de fusión es no mayor de 100°C o no se observa cuando se mide mediante DSC.

- 50 8. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que tiene un módulo de elasticidad de no menos de 700 MPa, una opacidad interna no mayor de 70%, una resistencia al impacto Izod a 0°C de no menos de 30 J/m, y un punto de reblandecimiento determinado mediante TMA de no menos de 140°C.

- 55 9. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que tiene un módulo de elasticidad de no menos de 50 MPa y menos de 700 MPa, una opacidad interna no mayor de 70%, una resistencia al impacto Izod a 0°C de no menos de 500 J/m, y un punto de reblandecimiento determinado mediante TMA de no menos de 135°C.

- 60 10. Una composición (P) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el copolímero de etileno/α-olefina (C) es un copolímero que contiene de 55 a 99% en moles de unidades constitutivas derivadas de etileno y de 1 a 45% en moles de unidades constitutivas derivadas de una α-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (siempre que el total del etileno y la α-olefina sea de 100% en moles) y tiene una densidad de 850 a 920 kg/m³ y un MFR (ASTM D1238, 190°C, carga de 2,16 kg) de 0,1 a 20 g/10 min.

11. Un procedimiento para producir una composición polimérica termoplástica, que comprende el amasado en estado fundido de un modificador que es un gránulo que comprende una composición polimérica a base de propileno (Y) que comprende

- 5 de 1 a 70 partes en peso de un polímero a base de propileno (A) según se define en la reivindicación 1, y de 99 a 30 partes en peso (siempre que el total del componente (A) y del componente (B) sea de 100 partes en peso) de un copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B) como se define en la reivindicación 1 o la reivindicación 2
- 10 una cantidad requerida de polímero a base de propileno (A), y una cantidad requerida del copolímero de etileno/α-olefina (C) como se define en la reivindicación 1, y cuando sea necesario, el otro polímero (excluyendo el polímero a base de propileno (A), el copolímero de propileno/etileno/α-olefina (B), y el copolímero de etileno/α-olefina (C)), y cuando sea necesario, el aditivo, para producir la composición polimérica a base de propileno (P) como se define en la reivindicación 1.
- 15 12. El uso de una composición polimérica a base de propileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en la producción de un artículo moldeado.

Fig. 1

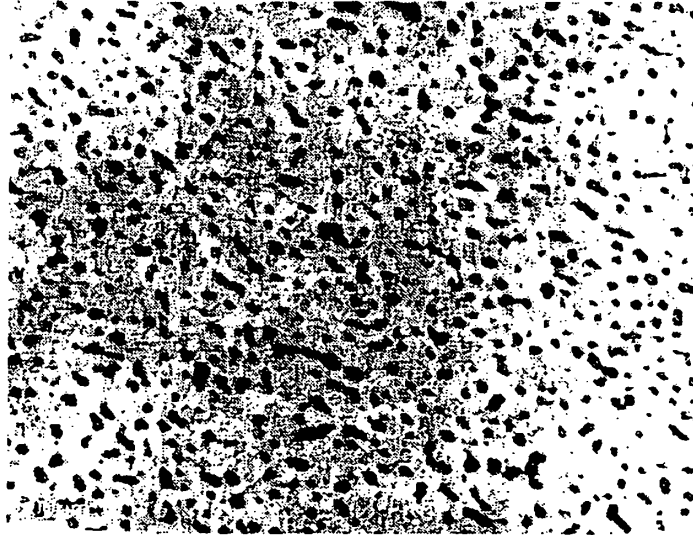


Fig. 2



Fig. 3

