

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 647**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

**B29C 41/04** (2006.01)

**B29K 23/00** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

**B29C 41/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2014 PCT/US2014/059450**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15057423**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2014 E 14789454 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3058027**

54 Título: **Mezclas de poliolefinas compatibilizadas**

30 Prioridad:

**15.10.2013 US 201361891245 P**

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

**26.03.2020**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)**

**2040 Dow Center**

**Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**BARRY, RUSSELL P.;**

**HU, YUSHAN;**

**WALTON, KIM L.;**

**MARCHAND, GARY R.;**

**LIPIZHAN, COLIN y**

**LAAKSO, RAYMOND L. JR.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 750 647 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**

Mezclas de poliolefinas compatibilizadas

**Campo**

5 La invención se refiere a mezclas de poliolefinas compatibilizadas y, en particular, a tales mezclas usadas en aplicaciones de rotomoldeo.

**Introducción**

10 El documento WO 2011/163187 se refiere a materiales compuestos de bloques cristalinos y a su uso como compatibilizadores de polímeros. El documento US 2011/313106 se refiere a materiales compuestos de bloques cristalinos y a su uso como compatibilizadores de polímeros. El documento WO 2013/090393 se refiere a materiales compuestos de bloques funcionalizados y a materiales compuestos de bloques cristalinos y a su uso como compatibilizadores de polímeros.

15 El rotomoldeo o moldeo rotacional implica añadir una cantidad de material a un molde, calentar y girar el molde de manera que el material revista las paredes del molde, enfriar el molde para producir un artículo conformado y liberar el artículo. Convencionalmente, las poliolefinas usadas para tales aplicaciones incluyen poli(propileno) y poli(etileno), y en particular MDPE, pero generalmente no las mezclas de estos polímeros incompatibles. Las mezclas de poli(propileno) y poli(etileno) generalmente dan como resultado la separación de fases que causa malas propiedades mecánicas tales como la resistencia al impacto.

**Compendio**

En el primer aspecto de la invención se proporciona una composición que comprende:

- 20 a) uno o más poli(etileno)s;
- b) uno o más poli(propileno)s;
- c) uno o más elastómeros poliolefinicos; y
- d) un material compuesto de bloques cristalinos que comprende tres componentes:
  - 25 i) un polímero cristalino a base de etileno,
  - ii) un polímero cristalino a base de propileno, y
  - iii) un copolímero de bloques que tiene un bloque cristalino a base de etileno y un bloque cristalino de propileno,

30 en donde la composición del componente i) es la misma que el bloque cristalino a base de etileno del copolímero de bloques y la composición del componente ii) es la misma que el bloque cristalino de propileno del copolímero de bloques;

en donde el uno o más elastómeros poliolefinicos incluye un copolímero de bloques olefinicos que tiene un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

35 En otro aspecto de la invención, se proporciona un artículo preparado usando la composición como se describe en la presente memoria. En otro aspecto de la invención, se proporciona un artículo moldeado por rotación preparado usando la composición como se describe en la presente memoria. En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de rotomoldeo realizado mediante el uso de la composición como se describe en la presente memoria.

40 Se pueden llevar a cabo realizaciones proporcionando una composición que incluye uno o más poli(etileno)s, uno o más poli(propileno)s, uno o más elastómeros poliolefinicos, y un material compuesto de bloques cristalinos que tiene los tres componentes siguientes (i) un polímero cristalino a base de etileno (CEP), (ii) un polímero cristalino a base de alfa-olefinas (CAOP), y (iii) un copolímero de bloques que tiene un bloque cristalino de etileno (CEB) y un bloque cristalino de alfa-olefina (CAOB). El CEB del copolímero de bloques es de la misma composición que el CEP en el material compuesto de bloques y el CAOB del copolímero de bloques es de la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloques.

45 **Descripción de las figuras**

La Figura 1 muestra la resistencia al impacto Izod frente al módulo de tracción para los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos Comparativos A-E.

La Figura 2 muestra la morfología TEM (microscopía electrónica de transmisión) para el Ej. B y el Ej. 1.

La Figura 3 muestra la morfología SEM (microscopía electrónica de barrido) de placas moldeadas por compresión en el núcleo. La fase luminosa es PP, la fase HDPE es más oscura y la fase OBC1 es la más oscura.

La Figura 4 muestra caracterizaciones, por microscopía óptica, de formación de burbujas para Ejs 9-11.

### Descripción detallada

- 5 La invención proporciona una composición que comprende uno o más poli(etileno)s, uno o más poli(propileno)s; uno o más elastómeros poliolefinicos; y un material compuesto de bloques cristalinos que comprende tres componentes: (i) un polímero cristalino a base de etileno (CEP), (ii) un polímero cristalino a base de alfa-olefinas (CAOP), y (iii) un copolímero de bloques que tiene un bloque cristalino de etileno (CEB) y un bloque cristalino alfa-olefinico (CAOB). El CEB del copolímero de bloques es de la misma composición que el CEP en el material compuesto de bloques y el CAOB del copolímero de bloques es de la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloques. El uno o más elastómeros poliolefinicos incluyen un copolímero de bloques olefinicos que tiene un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

#### Poli(etileno)

- 15 Cualquier poli(etileno) se puede usar en la invención. Preferiblemente, el poli(etileno) se selecciona de poli(etileno) de densidad ultra-baja (ULDPE), poli(etileno) de baja densidad (LDPE), poli(etileno) lineal de baja densidad (LLDPE), poli(etileno) de densidad media (MDPE), poli(etileno) de alta densidad (HDPE), poli(etileno) de alta densidad de alta resistencia a la fusión (HMS-HDPE), poli(etileno) de ultra-alta densidad (UHDPE) y sus combinaciones. Se discute sobre poli(etileno) ejemplar en las publicaciones Nos. WO 2010/042304, WO 2011/159649, y WO 2013/148035.

- 20 ULDPEs ejemplares están disponibles en The Dow Chemical Company con el nombre comercial ATTANE™, tales como ATTANE™ 4201G, ATTANE™ 4203, y ATTANE™ 4404G. Las resinas de ULDPE se pueden caracterizar por tener una densidad entre 0,89 g/cc a 0,915 g/cc. Los ULDPEs pueden tener un índice de fluidez de 0,5 a 10,0 g/10 min. LDPEs ejemplares están disponibles en The Dow Chemical Company con el nombre comercial de poli(etileno) de baja densidad (LDPE) DOW™, tal como DOW™ LDPE 1321, DOW™ LDPE 50041, y DOW™ LDPE PG 7004. Las resinas de LDPE se pueden caracterizar por tener una densidad de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc. El LDPE puede tener un índice de fluidez de 0,2 a 100,0 g/10 min. LLDPEs ejemplares están disponibles en The Dow Chemical Company con el nombre comercial de poli(etileno) lineal de baja densidad (LLDPE) DOW™, tal como DOW™ LLDPE DFDA-7047 NT7. Las resinas de LLDPE pueden caracterizarse por tener una densidad de 0,915 g/cc a 0,925 g/cc y un polímero sustancialmente lineal (por ejemplo, difieren del LDPE debido a la minimización o exclusión de baja ramificación de cadenas). El LLDPE puede tener un índice de fluidez de 0,2 a 50,0 g/10 min. Los MDPEs están disponibles en The Dow Chemical Company con el nombre comercial de poli(etileno) de densidad media (MDPE) DOW™, tal como DOW™ MDPE 8818, DOW™ DMDA-8962 NT 7, y DOW™ DMDA-8962 NT 7, y DOW™ DMDA-8962 NT 7, y DOW™ DMDA-8962 NT 7. Las resinas de MDPE se pueden caracterizar por tener una densidad de 0,926 g/cc a 0,940 g/cc. Los HDPEs están disponibles en The Dow Chemical Company con el nombre comercial de poli(etileno) de alta densidad (HDPE) DOW™, tal como DOW™ HDPE 25055E y DOW™ HDPE KT 10000 UE, y con el nombre comercial UNIVAL™, tal como UNIVAL™ DMDD-6200 NT 7. Las resinas de HDPE pueden caracterizarse por tener una densidad mayor que 0,940 g/cc (por ejemplo, hasta 0,970 g/cc). Realizaciones ejemplares incluyen el HDPE que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cc y/o mayor que 0,950 g/cc y hasta 0,970 g/cc. Por ejemplo, el componente de poli(etileno) de la composición puede consistir esencialmente en HDPE.

#### Poli(propileno)

- 40 Se puede usar cualquier poli(propileno) en la invención. El poli(propileno) puede estar en forma de un copolímero o un homopolímero. Por ejemplo, el poli(propileno) se selecciona de poli(propileno) de copolímero aleatorio (rcPP), poli(propileno) de copolímero de impacto (hPP + al menos un modificador de impacto elastomérico) (ICPP) o poli(propileno) de alto impacto (HIPP), poli(propileno) de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), poli(propileno) isotáctico (iPP), poli(propileno) sindiotáctico (sPP), y sus combinaciones. Se discute sobre poli(propileno) ejemplar en las publicaciones Nos. WO 2011/159649 y WO 2013/148035. Realizaciones ejemplares incluyen un poli(propileno) homopolímero, por ejemplo, el componente de poli(propileno) de la composición puede consistir esencialmente en poli(propileno) homopolímero.

#### Material compuesto de bloques cristalinos

- 50 La expresión "material compuesto de bloques cristalinos" (CBC) se refiere a polímeros que tienen tres componentes: un polímero cristalino a base de etileno (CEP), un polímero cristalino a base de alfa-olefinas (CAOP), y un copolímero de bloques que tiene un bloque cristalino de etileno (CEB) y un bloque cristalino alfa-olefinico (CAOB), en donde el CEB del copolímero de bloques es de la misma composición que el CEP en el material compuesto de bloques y el CAOB del copolímero de bloques es de la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloques. Además, la separación constitutiva entre la cantidad de CEP y CAOP será esencialmente la misma que la existente entre los correspondientes bloques en el copolímero de bloques. Cuando se producen en un proceso continuo, los materiales compuestos de bloques cristalinos poseen convenientemente un PDI de 1,7 a 15, preferiblemente 1,8 a 10, preferiblemente de 1,8 a 5, más preferiblemente de 1,8 a 3,5. Tales materiales compuestos de bloques cristalinos se describen en, por ejemplo, las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU Nos. 2011-

0313106, 2011-0313108 y 2011-0313108, todas publicadas el 22 de Diciembre de 2011. La expresión “copolímero de bloques” o “copolímero segmentado” se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados “bloques”) unidos de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas (enlazadas covalentemente) de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad polimerizada, en lugar de en forma colgante o injertada. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado en ellos, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tipo de cristalinidad (por ejemplo, poli(etileno) frente a poli(propileno), el tamaño de cristalito atribuible a un polímero de tal composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), regio-regularidad o regio-irregularidad, la cantidad de ramificación, incluida la ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros de bloques de la invención se caracterizan por distribuciones únicas tanto de polidispersidad polimérica (PDI o Mw/Mn) como de distribución de longitudes de bloques, debido, en una realización preferida, al efecto de uno o más agentes transportadores en combinación con el(los) catalizador(es) como se describe más adelante.

CAOB se refiere a bloques muy cristalinos de unidades alfa-olefínicas polimerizadas en los que el monómero está presente en una cantidad superior a 90% en moles, preferiblemente superior a 93 por ciento en moles, más preferiblemente superior a 95 por ciento en moles, y preferiblemente superior a 96 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonomero en los CAOBs es inferior a 10 por ciento en moles, y preferiblemente inferior a 7 por ciento en moles, y más preferiblemente inferior a 5 por ciento en moles, y lo más preferiblemente inferior a 4% en moles. Los CAOBs con cristalinidad de propileno tienen correspondientes puntos de fusión que son 80°C y superiores, preferiblemente 100°C y superiores, más preferiblemente 115°C y superiores, y lo más preferiblemente 120°C y superiores. En algunas realizaciones, los CAOB comprenden todas o sustancialmente todas las unidades de propileno. CEB, por otra parte, se refiere a bloques de unidades de etileno polimerizadas en los que el contenido de comonomero es 10% o menos, preferiblemente entre 0% en moles y 10% en moles, más preferiblemente entre 0% en moles y 7% en moles y lo más preferiblemente entre 0% en moles y 5% en moles. Tales CEB tienen correspondientes puntos de fusión que son preferiblemente 75°C y superiores, más preferiblemente 90°C, y 100°C y superiores.

Preferiblemente, los polímeros de materiales compuestos de bloques cristalinos comprenden propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonomeros. Preferiblemente, los materiales compuestos de bloques comprenden en forma polimerizada propileno y etileno y/o uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), y/o uno o más comonomeros copolimerizables adicionales o comprenden 4-metil-1-penteno y etileno y/o uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), o comprenden 1-buteno y etileno, propileno y/o uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina(C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>) y/o uno o más comonomeros copolimerizables adicionales. Comonomeros adicionales adecuados se seleccionan de diolefinas, olefinas cíclicas, y diolefinas cíclicas, compuestos de vinilo halogenados, y compuestos aromáticos de vinilideno. Preferiblemente, el monómero es propileno y el comonomero es etileno.

El contenido de comonomero en los polímeros de materiales compuestos de bloques cristalinos se puede medir usando cualquier técnica adecuada, preferiblemente con técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR).

Los materiales compuestos de bloques y los materiales compuestos de bloques cristalinos tienen preferiblemente una T<sub>m</sub> mayor que 100°C, preferiblemente mayor que 120°C, y más preferiblemente mayor que 125°C. Preferiblemente la T<sub>m</sub> está en el intervalo de 100°C a 250°C, más preferiblemente de 120°C a 220°C y también preferiblemente en el intervalo de 125°C a 220°C. Preferiblemente el MFR de los materiales compuestos de bloques y materiales compuestos de bloques cristalinos es de 0,1 a 1000 dg/min, más preferiblemente de 0,1 a 50 dg/min y más preferiblemente de 0,1 a 30 dg/min.

Más preferiblemente, los materiales compuestos de bloques y materiales compuestos de bloques cristalinos tienen un peso molecular medio ponderado (M<sub>w</sub>) de 10.000 a aproximadamente 2.500.000, preferiblemente de 35000 a 1.000.000 y más preferiblemente de 50.000 a aproximadamente 300.000, preferiblemente de 50.000 a aproximadamente 200.000.

Preferiblemente los polímeros de los materiales compuestos de bloques cristalinos de la invención comprenden de 0,5 a 95% en peso de CEP, de 0,5 a 95% en peso de CAOP y de 5 a 99% en peso de copolímero de bloques. Más preferiblemente, los polímeros de los materiales compuestos de bloques cristalinos comprenden de 0,5 a 79% en peso de CEP, de 0,5 a 79% en peso de CAOP y de 20 a 99% en peso de copolímero de bloques y más preferiblemente de 0,5 a 49% en peso de CEP, de 0,5 a 49% en peso de CAOP y de 50 a 99% en peso de copolímero de bloques. Los porcentajes en peso están basados en el peso total de material compuesto de bloques cristalinos. La suma de los porcentajes en peso de CEP, CAOP y copolímero de bloques es igual a 100%.

Preferiblemente, los copolímeros de bloques del material compuesto de bloques cristalinos comprenden de 5 a 95 por ciento en peso de bloques cristalinos de etileno (CEB) y 95 a 5 por ciento en peso de bloques cristalinos alfa-olefínicos (CAOB). Pueden comprender 10% en peso a 90% en peso de CEB y 90% en peso a 10% en peso de CAOB. Más preferiblemente, los copolímeros de bloques comprenden 25 a 75% en peso de CEB y 75 a 25% en peso de CAOB, e incluso más preferiblemente comprenden 30 a 70% en peso de CEB y 70 a 30% en peso de CAOB. Según una realización ejemplar, los copolímeros de bloques incluyen de 40% en peso a 60% en peso de

bloques cristalinos de propileno (por ejemplo, de poli(propileno) isotáctico), y un resto de bloques cristalinos a base de etileno (por ejemplo, de etileno y propileno, en los que al menos el 85% de los mismos es etileno), basado en el peso total de los copolímeros de bloques.

5 En algunas realizaciones, los materiales compuestos de bloques cristalinos tienen un índice de material compuesto de bloques cristalinos (CBCI), como se define más adelante, que es mayor que cero pero menor que aproximadamente 0,4 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3. En otras realizaciones, el CBCI es mayor que aproximadamente 0,4 y hasta aproximadamente 1,0. En algunas realizaciones, el CBCI está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,7 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,6. Además, el CBCI puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,7, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9. En algunas realizaciones, el CBCI está en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,9, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,4. En otras realizaciones, el CBCI está en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,0.

20 El material compuesto de bloques y los polímeros de material compuesto de bloques cristalinos se preparan preferiblemente mediante un procedimiento que comprende poner en contacto un monómero polimerizable por adición, o mezcla de monómeros en condiciones de polimerización por adición, con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente transportador de cadenas, caracterizándose dicho procedimiento por la formación de al menos algunas de las cadenas de polímero en crecimiento en condiciones de procedimiento diferenciadas en dos o más reactores que funcionan en condiciones de polimerización estacionarias, o en dos o más zonas de un reactor que funciona bajo condiciones de polimerización en flujo pistón. La expresión "agente transportador" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de ocasionar intercambio polimérico entre al menos dos sitios catalíticos activos en las condiciones de la polimerización. Es decir, la transferencia de un fragmento polimérico sucede hacia y desde uno o más de los sitios catalíticos activos. A diferencia de un agente transportador, un "agente de transferencia de cadenas" ocasiona la terminación del crecimiento de cadenas poliméricas y equivale a una única transferencia de polímero en crecimiento desde el catalizador al agente de transferencia. En una realización preferida, los materiales compuestos de bloques y materiales compuestos de bloques cristalinos comprenden una fracción de polímero de bloques que posee una distribución más probable de longitudes de bloques.

35 Procedimientos adecuados útiles en la producción de materiales compuestos de bloques y materiales compuestos de bloques cristalinos se pueden encontrar, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. No. 2008/0269412, publicada el 30 de Octubre de 2008. En particular, se realiza convenientemente como una polimerización continua, preferiblemente una polimerización continua en disolución, en la que los componentes catalíticos, monómeros, y opcionalmente el disolvente, adyuvantes, depuradores, y adyuvantes de polimerización se suministran continuamente a uno o más reactores o zonas y el producto polimérico se separa de ellos continuamente. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "continuamente", como se usan en este contexto son aquellos procedimientos en los que hay adiciones intermitentes de sustancias reaccionantes y separación de productos a intervalos regulares o irregulares de manera que, a lo largo del tiempo, el procedimiento global es sustancialmente continuo. El(los) agente(s) transportador(es) se puede(n) añadir en cualquier momento durante la polimerización, que incluye en el primer reactor o zona, en la salida o un poco antes de la salida del primer reactor, o entre el primer reactor o zona y el segundo o cualquier reactor o zona posterior. Debido a la diferencia en monómeros, temperaturas, presiones u otra diferencia en las condiciones de polimerización entre al menos dos de los reactores o zonas conectados en serie, en los diferentes reactores o zonas se forman dentro de la misma molécula segmentos poliméricos de diferente composición tal como contenido de comonómeros, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-regularidad, u otra diferencia química o física. El tamaño de cada segmento o bloque se determina mediante condiciones continuas de reacción polimérica, y preferiblemente es una distribución muy probable de tamaños poliméricos.

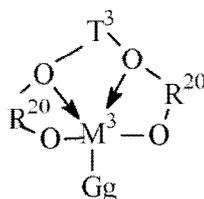
55 Cuando se produce un polímero de bloques que tiene un bloque cristalino de etileno (CEB) y un bloque cristalino alfa-olefínico (CAOB) en dos reactores o zonas, es posible producir el CEB en el primer reactor o zona y el CAOB en el segundo reactor o zona o producir el CAOB en el primer reactor o zona y el CEB en el segundo reactor o zona. Es más conveniente producir CEB en el primer reactor o zona con agente transportador de cadenas añadido de nueva aportación. La presencia de mayores niveles de etileno en el reactor o zona que produce CEB conducirá normalmente a un peso molecular mucho mayor en ese reactor o zona que en la zona o reactor que produce CAOB. El agente transportador de cadenas, de nueva aportación, reducirá el MW (peso molecular) del polímero en el reactor o zona que produce CEB, conduciendo por tanto a un mejor equilibrio global entre la longitud de los segmentos del CEB y CAOB.

60 Cuando funcionan reactores o zonas en serie es necesario mantener diversas condiciones de reacción de manera que un reactor produce CEB y el otro reactor produce CAOB. Se minimiza preferiblemente la transferencia de etileno

desde el primer reactor al segundo reactor (en serie) o desde el segundo reactor de regreso al primer reactor a través de un sistema de reciclaje de disolvente y monómero. Hay muchas operaciones unitarias posibles para separar este etileno, pero como el etileno es más volátil que las alfa-olefinas superiores, un procedimiento simple es separar gran parte del etileno sin reaccionar a través de una etapa rápida reduciendo la presión del efluente del reactor que produce CEB y evaporando rápidamente el etileno. Un enfoque más preferible es evitar operaciones unitarias adicionales y utilizar la mayor reactividad del etileno frente a las alfa-olefinas superiores de modo que la conversión del etileno a través del reactor de CEB se acerque al 100%. La conversión global de monómeros a través de los reactores se puede controlar manteniendo la conversión de alfa-olefinas en un nivel alto (90 a 95%).

Catalizadores y precursores de catalizadores adecuados para usar en la presente invención incluyen complejos metálicos como se describe en el documento WO2005/090426, en particular los descritos comenzando en la página 20, línea 30, hasta la página 53, línea 20, que se incorpora en la presente memoria por referencia. Catalizadores adecuados se describen también en los documentos US 2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7,355,089 B2; o WO 2009/012215.

Catalizadores particularmente preferidos son los de la fórmula siguiente:



en donde:

R<sup>20</sup> es un grupo aromático o aromático sustituido inertemente que contiene de 5 a 20 átomos excluyendo el hidrógeno, o un derivado polivalente del mismo;

T<sup>3</sup> es un grupo hidrocarbilenilo o silano que tiene de 1 a 20 átomos excluyendo el hidrógeno, o un derivado del mismo inertemente sustituido;

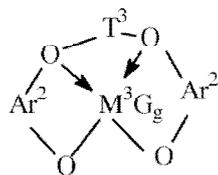
M<sup>3</sup> es un metal del Grupo 4, preferiblemente zirconio o hafnio;

G es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico; preferiblemente un grupo haluro, hidrocarbilo o dihidrocarbamilamida que tiene hasta 20 átomos excluyendo el hidrógeno;

g es un número de 1 a 5 que indica el número de dichos grupos G; y

los enlaces e interacciones donantes de electrones están representados por líneas y flechas respectivamente.

Preferiblemente, tales complejos corresponden a la fórmula:



en donde: T<sup>3</sup> es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos excluyendo el hidrógeno, preferiblemente un grupo alquilenilo (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido o no sustituido; y

Ar<sup>2</sup> independientemente de cada caso es un grupo arileno o un arileno alquil- o aril-sustituido, de 6 a 20 átomos excluyendo el hidrógeno;

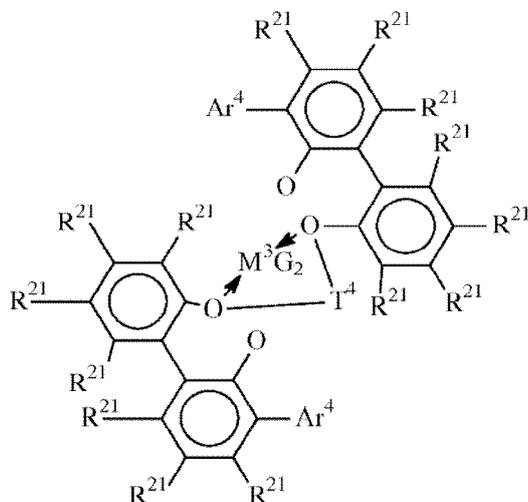
M<sup>3</sup> es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio o zirconio;

G independientemente de cada caso es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;

g es un número de 1 a 5 que indica el número de dichos grupos X; y

las interacciones donantes de electrones están representadas por flechas.

Ejemplos preferidos de complejos metálicos de la fórmula anterior incluyen los compuestos siguientes:



en donde  $M^3$  es Hf o Zr;

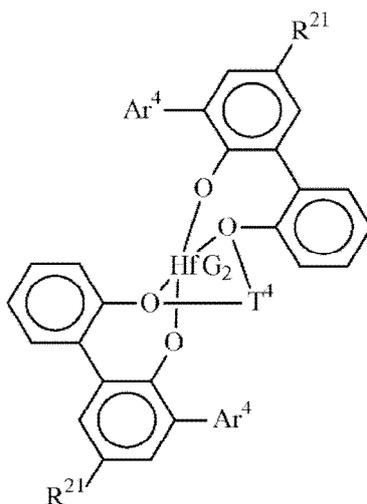
5  $Ar^4$  es arilo de  $C_6-C_{20}$  o derivados del mismo inerte mente sustituidos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracen-5-ilo, y

$T^4$  independientemente de cada caso comprende un grupo alquileo( $C_3-C_6$ ), un grupo cicloalquileo( $C_3-C_6$ ), o un derivado de los mismos inerte mente sustituido;

$R^{21}$  independientemente de cada caso es hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos excluyendo el hidrógeno; y

10 G, independientemente de cada caso es halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos excluyendo el hidrógeno, o 2 grupos G conjuntamente son un derivado divalente de los anteriores grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo.

Especialmente preferidos son los compuestos de la fórmula:



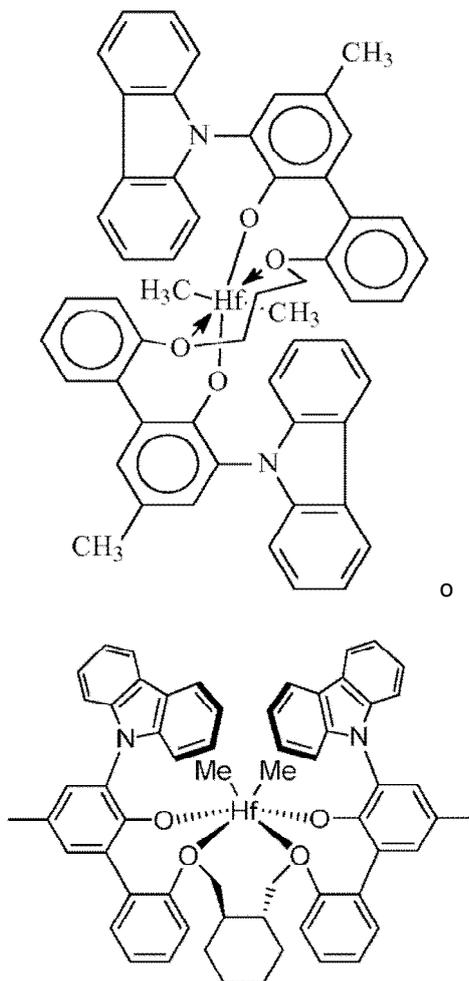
15 en donde  $Ar^4$  es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracen-5-ilo,

$R^{21}$  es hidrógeno, halógeno, o alquilo( $C_1-C_4$ ), especialmente metilo

$T^4$  es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y

G es cloro, metilo o bencilo.

Otros complejos metálicos adecuados son los de la fórmula:



5 Los anteriores complejos de bases de Lewis polivalentes se preparan convenientemente mediante procedimientos estándar de metalación e intercambio de ligandos, que implican una fuente del metal del Grupo 4 y la fuente de ligandos neutros polifuncionales. Además, los complejos se pueden preparar también por medio de un proceso de eliminación de amida e hidrocarbilación que comienza a partir de la correspondiente tetraamida de metal del Grupo 4 y un agente hidrocarbillante, tal como trimetilaluminio. Se pueden usar también otras técnicas. Estos complejos se conocen de las descripciones de, entre otras, las patentes de EE.UU. Nos 6.320.005, 6.103.657, 6.953.764 y las publicaciones internacionales Nos WO 02/38628 y WO 03/40195.

Co-catalizadores adecuados son los descritos en el documento WO2005/090426, en particular, los descritos en la página 54, línea 1, hasta la página 60, línea 12.

15 Agentes transportadores de cadenas adecuados son los descritos en el documento WO2005/090426, en particular, los descritos en la página 19, línea 21 hasta la página 20, línea 12. Agentes transportadores de cadenas particularmente preferidos son los compuestos de dialquilzinc.

#### Elastómeros poliolefinicos

La composición de la invención incluye también uno o más elastómeros poliolefinicos, en donde el uno o más elastómeros poliolefinicos incluyen un copolímero de bloques de olefinas que tiene un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. El elastómero poliolefinico puede incluir un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado. Estos copolímeros se pueden producir con un catalizador de sitio único tal como un catalizador metaloceno o catalizador de geometría restringida, y normalmente tienen un punto de fusión inferior a 105, preferiblemente inferior a 90, más preferiblemente inferior a 85, incluso más preferiblemente inferior a 80 y aún más preferiblemente inferior a 75°C. El punto de fusión se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se describe, por ejemplo, en el documento USP 5.783.638. La  $\alpha$ -olefina es preferiblemente una lineal de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, ramificada o  $\alpha$ -olefina cíclica. Los ejemplos de  $\alpha$ -olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> incluyen propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, y 1-octadeceno. Las  $\alpha$ -olefinas pueden contener

también una estructura cíclica tal como ciclohexano o ciclopentano, dando como resultado una  $\alpha$ -olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil-ciclohexano) y vinil-ciclohexano. Aunque no las  $\alpha$ -olefinas en el sentido clásico del término, para fines de esta invención ciertas olefinas cíclicas, tales como norborneno y olefinas relacionadas, son  $\alpha$ -olefinas y se pueden usar en lugar de algunas o todas las  $\alpha$ -olefinas descritas anteriormente. De modo similar, el estireno y sus olefinas relacionadas (por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno, etc.) son  $\alpha$ -olefinas para los fines de esta invención. Los copolímeros ilustrativos de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificados incluyen etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, y similares. Los terpolímeros ilustrativos incluyen etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno, y etileno/buteno/estireno. Los ejemplos más específicos de interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificados incluyen copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina lineales, homogéneamente ramificados (por ejemplo TAFMER® por Mitsui Petrochemicals Company Limited and EXACT® por Exxon Chemical Company), y los polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales, homogéneamente ramificados (por ejemplo, poli(etileno) AFFINITY® y ENGAGE® disponibles en Dow Chemical Company). Se prefieren especialmente copolímeros de etileno sustancialmente lineales, y se describen más completamente en los documentos USP 5.272.236, 5.278.272 y 5.986.028. Se pueden usar también mezclas de cualesquiera de estos interpolímeros. En el contexto de esta invención, los interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificados no son copolímeros de bloques olefínicos.

#### Copolímero de bloques olefínicos

La expresión "copolímero de bloques olefínicos" o "OBC" significa un copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina e incluye etileno y uno o más comonómeros  $\alpha$ -olefínicos copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan indistintamente en la presente memoria. Cuando se hace referencia a cantidades de "etileno" o "comonómero" en el copolímero, se entiende que esto significa unidades polimerizadas de los mismos. En algunas realizaciones, el copolímero multibloque se puede representar por la fórmula siguiente:



en donde n es al menos 1, preferiblemente un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, o superior, "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, los As y Bs se enlazan de una manera sustancialmente lineal, a diferencia de una manera sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, los bloques A y bloques B están distribuidos al azar a lo largo de la cadena polimérica. En otras palabras, los copolímeros de bloques normalmente no tienen una estructura como sigue.



Aún en otras realizaciones, los copolímeros de bloques no tienen normalmente un tercer tipo de bloque, que comprende un(os) comonómero(s) diferente(s). En otras realizaciones más, cada uno de los bloques A y bloques B tiene monómeros o comonómeros distribuidos sustancialmente al azar dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprende dos o más sub-segmentos (o sub-bloques) de distinta composición, tal como un segmento extremo, que tiene una composición sustancialmente diferente que el resto del bloque.

Preferiblemente, el etileno comprende la fracción molar mayoritaria del copolímero de bloques global, es decir, el etileno comprende al menos 50 por ciento en moles del polímero global. Más preferiblemente, el etileno comprende al menos 60 por ciento en moles, al menos 70 por ciento en moles, o al menos 80 por ciento en moles, con el resto sustancial del polímero global que comprende al menos otro comonómero que es preferiblemente una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques olefínicos puede comprender 50% en moles a 90% en moles de etileno, preferiblemente 60% en moles a 85% en moles, más preferiblemente 65% en moles a 80% en moles. Para muchos copolímeros de bloques de etileno/octeno, la composición preferida comprende un contenido de etileno superior al 80 por ciento en moles del polímero global y un contenido de octeno de 10 a 15, preferiblemente de 15 a 20 por ciento en moles del polímero global.

El copolímero de bloques olefínicos incluye diversas cantidades de segmentos "duros" y "blandos". Segmentos "duros" son bloques de unidades polimerizadas en los que el etileno está presente en una cantidad superior al 95 por ciento en peso, o superior al 98 por ciento en peso basado en el peso del polímero, hasta el 100 por cien en peso. En otras palabras, el contenido de comonómeros (contenido de monómeros distintos del etileno) en los segmentos duros es inferior al 5 por ciento en peso, o inferior al 2 por ciento en peso basado en el peso del polímero, y puede ser tan bajo como cero. En algunas realizaciones, los segmentos duros incluyen todas, o sustancialmente todas, las unidades derivadas del etileno. Segmentos "blandos" son bloques de unidades polimerizadas en los que el contenido de comonómeros (contenido de monómeros distintos del etileno) es superior al 5 por ciento en peso, o superior al 8 por ciento en peso, superior al 10 por ciento en peso, o superior al 15 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido de comonómeros en los segmentos blandos puede ser superior al 20 por ciento en peso, superior al 25 por ciento en peso, superior al 30 por ciento en peso, superior al 35 por ciento en peso, superior al 40 por ciento en peso, superior al 45 por ciento en peso, superior al 50 por ciento en peso, o superior al 60 por ciento en peso y puede ser hasta el 100 por cien en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes en un OBC desde el 1 por ciento en peso hasta el 99 por ciento en peso del peso total del OBC, o desde el 5 por ciento en peso hasta el 95 por ciento, desde el 10 por ciento en peso hasta el 90 por ciento en peso, desde el 15 por ciento en peso hasta el 85 por ciento en peso, desde el 20 por ciento en peso hasta el 80 por ciento en peso, desde el 25 por ciento en peso hasta el 75 por ciento en peso, desde el 30 por ciento en peso hasta el 70 por ciento en peso, desde el 35 por ciento en peso hasta el 65 por ciento en peso, desde el 40 por ciento en peso hasta el 60 por ciento en peso, o desde el 45 por ciento en peso hasta el 55 por ciento en peso del peso total del OBC. En cambio, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso de segmentos blandos y el porcentaje en peso de segmentos duros se puede calcular basándose en los datos obtenidos de DSC o NMR. Tales métodos y cálculos se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 7.608.668, titulada "Interpolímeros de Bloques de Etileno/ $\alpha$ -olefina", presentada el 15 de Marzo de 2006, a nombre de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., y asignada a Dow Global Technologies Inc. En particular, los porcentajes en peso de segmentos duros y blandos y el contenido de comonomeros se pueden determinar como se describe en la columna 57 hasta la columna 63 del documento US 7.608.668.

El copolímero de bloques olefínicos es un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") unidos preferiblemente de una manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de en forma colgante o injertada. En una realización, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, el tamaño de cristalito atribuible a un polímero de tal composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), regio-regularidad o regio-irregularidad, cantidad de ramificación (incluida la ramificación de cadena larga o hiper-ramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. En comparación con los interpolímeros de bloques de la técnica anterior, incluidos los interpolímeros producidos por adición secuencial de monómeros, catalizadores de flujo, o técnicas de polimerización aniónica, el presente OBC se caracteriza por distribuciones únicas de la polidispersidad polimérica (PDI o  $M_w/M_n$  o MWD), distribución de longitudes de bloques, y/o distribución del número de bloques, debido, en una realización, al efecto del(de los) agente(s) de transporte en combinación con catalizadores múltiples usados en su preparación.

En una realización, el OBC se produce en un proceso continuo y posee un índice de polidispersidad, PDI, de 1,7 a 3,5, o de 1,8 a 3, o de 1,8 a 2,5, o de 1,8 a 2,2. Cuando se produce en un proceso por lotes o semi-lotes, el OBC posee un PDI de 1,0 a 3,5, o de 1,3 a 3, o de 1,4 a 2,5, o de 1,4 a 2.

Además, el copolímero de bloques olefínico posee un PDI que se ajusta a una distribución de Schultz-Flory mejor que a una distribución de Poisson. El OBC presente tiene una distribución polidispersa de bloques así como una distribución polidispersa de tamaños de bloques. Esto da como resultado la formación de productos poliméricos que tienen propiedades físicas mejoradas y distinguibles. Los beneficios teóricos de una distribución polidispersa de bloques han sido modelados previamente y discutidos en Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912, y Dobrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107 (21), pp 9234-9238.

En una realización, el presente copolímero de bloques olefínicos posee una distribución más probable de longitudes de bloques. En una realización, el copolímero de bloques olefínicos se define por tener:

(A)  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión,  $T_m$ , en grados Celsius, y una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $T_m$  y  $d$  corresponden a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ y/o}$$

(B)  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión,  $\Delta H$  en J/g, y una cantidad delta,  $\Delta T$ , en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico más alto de DSC y el pico más alto del fraccionamiento analítico de cristalización ("CRYSTAF"), en donde los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  tienen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299 \Delta H + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g}$$

en donde el pico CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos del 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es  $30^\circ\text{C}$ ; y/o

(C) recuperación elástica,  $Re$ , en porcentaje a 300 por cien de deformación y 1 ciclo medido con película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, y tiene una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $Re$  y  $d$  satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina está sustancialmente libre de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ y/o}$$

(D) tiene una fracción molecular que eluye entre  $40^\circ\text{C}$  y  $130^\circ\text{C}$  cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un contenido molar de comonomeros mayor que, o igual a, la cantidad  $(-0,2013) T + 20,07$ , más

preferiblemente superior o igual a la cantidad  $(-0,2013) T + 21,07$ , en donde T es el valor numérico de la temperatura de elución del pico de la fracción TREF, medida en °C; y/o,

(E) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C,  $G'(25^\circ\text{C})$ , y un módulo de almacenamiento a 100°C,  $G'(100^\circ\text{C})$ , en donde la relación de  $G'(25^\circ\text{C})$  a  $G'(100^\circ\text{C})$  está en el intervalo de 1:1 a 9:1.

5 El copolímero de bloques olefínicos puede tener también:

(F) una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 hasta 1 y una distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , mayor que 1,3; y/o

10 (G) un índice de bloques medio mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$  mayor que 1,3. Se entiende que el copolímero de bloques olefínico puede tener una, algunas, todas, o cualquier combinación de las propiedades (A)-(G). El índice de bloques se puede determinar como se describe con detalle en la patente de EE.UU. No. 7.608.668 incorporada en la presente memoria por referencia para ese fin. Los métodos analíticos para determinar las propiedades (A) a (G) se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 7.608.668, col. 31, línea 26 hasta la col. 35, línea 44.

15 Los monómeros adecuados para usar en la preparación del presente OBC incluyen etileno y uno o más monómeros distintos del etileno polimerizables por adición. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen  $\alpha$ -olefinas de cadena lineal o ramificadas de 3 a 30, preferiblemente 3 a 20, átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferiblemente 3 a 20, átomos  
20 de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di- y poli-olefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidennorborneno, vinil-norborneno, dicitriclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno, y 5,9-dimetil-1,4,8-decatieno; y  
25 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno, y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

El copolímero de bloques olefínicos tiene una densidad de 0,850 g/cc a 0,925 g/cc, o de 0,860 g/cc a 0,88 g/cc o de 0,860 g/cc a 0,879 g/cc. El OBC tiene un valor Shore A de 40 a 70, preferiblemente de 45 a 65 y más preferiblemente de 50 a 65. En una realización, el copolímero de bloques olefínicos tiene un índice de fluidez (MI) de 0,1 g/10 min a 30 g/10, o de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min, o de 0,1 g/10 min a 15 g/10 min, como se mide por la norma  
30 ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg). El copolímero de bloques olefínicos está presente en una cantidad de 1% en peso a 45% en peso, preferiblemente 2% en peso a 30% en peso, más preferiblemente 5% en peso a 25% en peso. Por ejemplo, el intervalo es 10% en peso a 25% en peso y/o 14,5% en peso a 20,5% en peso. La composición puede comprender más de un copolímero de bloques olefínicos. El copolímero de bloques olefínicos puede también estar presente en una cantidad de 1% en peso a 20% en peso. Todos los porcentajes en peso están basados en el peso  
35 total de la composición.

Los OBCs de la invención actual pueden estar también "separados en mesofases", lo que significa que los bloques poliméricos están localmente segregados para formar mesodominios ordenados. La cristalización de los segmentos de etileno en estos sistemas está principalmente limitada a los mesodominios resultantes. Estos mesodominios pueden tomar la forma de esferas, cilindros, laminillas, u otras morfologías conocidas para los copolímeros de  
40 bloques. Tales OBCs y procedimientos para fabricarlos se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 7.947.793. La dimensión más estrecha de un dominio, tal como la perpendicular al plano de las laminillas, es generalmente mayor que aproximadamente 40 nm en los copolímeros de bloques separados en mesofases de la presente invención. Los tamaños de los dominios están normalmente en el intervalo de aproximadamente 40 nm a aproximadamente 300 nm, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 250 nm,  
45 y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 60 nm a aproximadamente 200 nm, medidos según la dimensión más pequeña tal como la perpendicular al plano de las laminillas o el diámetro de esferas o cilindros. Además, los dominios pueden tener dimensiones más pequeñas que son mayores que aproximadamente 60 nm, mayores que aproximadamente 100 nm, y mayores que aproximadamente 150 nm. Los polímeros separados en mesofases comprenden copolímeros de bloques olefínicos en donde la cantidad de comonómero en los segmentos blandos comparada con la presente en los segmentos duros es tal que el copolímero de bloques sufre separación de mesofases en la masa fundida. La cantidad requerida de comonómero se pueden medir en porcentaje en moles y varía con cada comonómero. Se puede realizar un cálculo para cualquier comonómero deseado para determinar la cantidad requerida para lograr la separación en mesofases. El nivel mínimo de incompatibilidad, expresado como XN, para conseguir la separación en mesofases en estos copolímeros de bloques polidispersos está predicho que es  
50  $XN=2,0$  (I.I. Potemkin, S.V. Panyukov, *Phys. Rev. E* 57, 6902 (1998)). Al reconocer que las fluctuaciones normalmente llevan la transición orden-desorden en copolímeros de bloques comerciales a un XN ligeramente superior, se ha usado un valor de  $XN=2,34$  como el mínimo en los cálculos de más adelante. Siguiendo el enfoque de D.J. Lohse, W.W. Graessley, *Polymer Blends Volume 1: Formulation*, ed. D.R. Paul, C.B. Bucknall, 2000, XN se puede convertir en el producto de  $p/v$  y  $M/p$  en donde v es un volumen de referencia, M es el peso molecular medio  
55 numérico de los bloques y p es la densidad de la masa fundida. La densidad de la masa fundida se considera que es

0,78g/cm<sup>3</sup> y un valor típico del peso molecular de los bloques es aproximadamente 25.500 g/mol basado en un dibloque con un peso molecular medio de 51.000 g/mol.  $p/v$  para los casos en que el comonomero es buteno o propileno se determina usando como temperatura 130°C y después realizando una interpolación o extrapolación de los datos proporcionados en la Tabla 8.1 en la referencia por Lohse y Graessley. Para cada tipo de comonomero, se realizó una regresión lineal en porcentaje en moles de comonomero. Para los casos en que el comonomero es octeno, se realizó el mismo procedimiento con los datos de Reichart, G.C. et al. *Macromolecules* (1998), 31, 7886. Se considera que el peso molecular del entrelazado a 413 K (aproximadamente 140°C) es 1,1. Usando estos parámetros, la diferencia mínima en el contenido de comonomero se determina que es, respectivamente, 20,0, 30,8 ó 40,7 por ciento en moles cuando el comonomero es octeno, buteno, o propileno. En algunas realizaciones, la diferencia en el contenido de comonomero es mayor que 18,5 por ciento en moles. En algunos casos, las películas de los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina separados en mesofases reflejan la luz a través de una banda de longitudes de onda en el intervalo entre aproximadamente 200 nm a aproximadamente 1200 nm. Por ejemplo, ciertas películas parecen azules a través de la luz reflejada, pero amarillas a través de la luz transmitida. Otras composiciones reflejan la luz en el intervalo ultravioleta (UV), de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 400 nm, mientras que otras reflejan la luz en el intervalo infrarrojo (IR), de aproximadamente 750 nm a aproximadamente 1000 nm.

En algunas realizaciones, los copolímeros de bloques olefínicos separados en mesofases se caracterizan por un peso molecular medio mayor que 40.000 g/mol, una distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , en el intervalo de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2,8, y una diferencia en porcentaje en moles del contenido de  $\alpha$ -olefinas entre el bloque blando y el bloque duro mayor que aproximadamente 18,5 por ciento en moles. En algunas realizaciones, los OBCs tienen un índice de bloques de 0,1 a 1,0.

En algunas realizaciones, el copolímero de bloques olefínicos tiene una densidad de 0,850 g/cc a 0,925 g/cc, o de 0,860 g/cc a 0,88 g/cc o de 0,860 g/cc a 0,879 g/cc. En algunas realizaciones, el OBC tiene un valor Shore A de 40 a 70, preferiblemente de 45 a 65 y más preferiblemente de 50 a 65. En una realización, el copolímero de bloques olefínicos tiene un índice de fluidez (MI) de 0,1 g/10 min a 30/10, o de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min, o de 0,1 g/10 min a 15 g/10 min, como se mide por la norma ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg). El copolímero de bloques olefínicos está presente en una cantidad de 1% en peso a 45% en peso, preferiblemente 2% en peso a 30% en peso, más preferiblemente 5% en peso a 25% en peso. La composición puede comprender más de un copolímero de bloques olefínicos. El copolímero de bloques olefínicos puede también estar presente en una cantidad de 1% en peso a 20% en peso. Todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición.

Los copolímeros de bloques olefínicos se producen a través de un proceso de transporte de cadenas tal como se describe en la patente de EE.UU. No. 7.858.706. En particular, agentes transportadores de cadenas adecuados e información relacionada se enumeran en la col.16, línea 39 hasta la col. 19, línea 44. Catalizadores adecuados se describen en la col. 19, línea 45 hasta la col. 46, línea 19 y co-catalizadores adecuados en la col. 46, línea 20 hasta la col. 51, línea 28. El procedimiento se describe a lo largo del documento, pero particularmente en la col. 51, línea 29 hasta la col. 54, línea 56. El procedimiento se describe también, por ejemplo, en los siguientes documentos: patentes de EE.UU. Nos. US 7.608.668; US 7.893.166; y US 7.947.793.

Los copolímeros de bloques olefínicos se pueden producir a través de un proceso de transporte de cadenas tal como se describe en la patente de EE.UU. No. 7.858.706. En particular, agentes adecuados de transporte de cadenas e información relacionada se enumeran en la col. 16, línea 39 hasta la col. 19, línea 44. Catalizadores adecuados se describen en la col. 19, línea 45 hasta la col. 46, línea 19 y co-catalizadores adecuados en la col. 46, línea 20 hasta la col. 51 línea 28. El procedimiento se describe a lo largo del documento, pero particularmente en la col. 51, línea 29 hasta la col. 54, línea 56. El procedimiento se describe también, por ejemplo, en los siguientes documentos: patentes de EE.UU. Nos. US 7.608.668; US 7.893.166; y US 7.947.793.

45 Elastómero a base de poli(propileno)

El interpolímero de propileno-alfa-olefina se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. Los interpolímeros de propileno-alfa-olefina incluyen elastómeros a base de propileno (PBE). "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" significa que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida por <sup>13</sup>C NMR mayor que 0,85; alternativamente, mayor que 0,90; en otra alternativa, mayor que 0,92; en otra alternativa, mayor que 0,93. Se conocen bien en la técnica triadas isotácticas y se describen en, por ejemplo, el documento USP 5.504.172 y la publicación internacional No. WO 00/01745, que se refiere a la secuencia isotáctica en términos de una unidad de triadas en la cadena molecular de copolímero determinada mediante espectros de <sup>13</sup>C NMR.

El interpolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 500 gramos por 10 minutos (g/10min), medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (a 230°C/2,16 Kg). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 500 g/10min se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fluidez puede ser de un límite inferior de 0,1 g/10min, 0,2 g/10min, ó 0,5 g/10min a un límite superior de 500 g/10min, 200 g/10 min, 100 g/10min, ó 25 g/10min. Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 200 g/10min; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 a 100 g/10min; o

alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 a 50 g/10min; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,5 a 50 g/10min; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 50 g/10min; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 40 g/10min; o alternativamente, el interpolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 30 g/10min.

El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión (Hf) de al menos 2 Julios/gramo (J/g)) a 30 por ciento en peso (un Hf inferior a 50 J/g). Todos los valores individuales y subintervalos desde 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 J/g) hasta 30 por ciento en peso (un Hf inferior a 50 J/g) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cristalinidad puede ser de un límite inferior de 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 J/g), 2,5 por ciento (un Hf de al menos 4 J/g), o 3 por ciento (un Hf de al menos 5 J/g) a un límite superior de 30 por ciento en peso (un Hf inferior a 50 J/g), 24 por ciento en peso (un Hf inferior a 40 J/g), 15 por ciento en peso (un Hf inferior a 24,8 J/g) o 7 por ciento en peso (un Hf inferior a 11 J/g). Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 J/g) a 24 por ciento en peso (un Hf inferior a 40 J/g); o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 J/g) a 15 por ciento en peso (un Hf inferior a 24,8 J/g); o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 H/g) a 7 por ciento en peso (un Hf inferior a 11 J/g); o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de Hf inferior a 8,3 J/g). La cristalinidad se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se describe en el documento USP 7.199.203. El copolímero de propileno/alfa-olefina comprende unidades derivadas de propileno y unidades poliméricas derivadas de uno o más comonómeros alfa-olefínicos. Comonómeros ejemplares utilizados para fabricar el copolímero de propileno/alfa-olefina son alfa-olefinas de C<sub>2</sub> y C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; por ejemplo, alfa-olefinas de C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>.

El interpolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 1 a 40 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 40 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de comonómeros puede ser de un límite inferior de 1 por ciento en peso, 3 por ciento en peso, 4 por ciento en peso, 5 por ciento en peso, 7 por ciento en peso, o 9 por ciento en peso a un límite superior de 40 por ciento en peso, 35 por ciento en peso, 30 por ciento en peso, 27 por ciento en peso, 20 por ciento en peso, 15 por ciento en peso, 12 por ciento en peso, o 9 por ciento en peso. Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 1 a 35 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 1 a 30 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 3 a 27 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 3 a 20 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 3 a 15 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos.

El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una densidad normalmente inferior a 0,895 g/cm<sup>3</sup>; o alternativamente, inferior a 0,890 g/cm<sup>3</sup>; o alternativamente, inferior a 0,880 g/cm<sup>3</sup>; o alternativamente, inferior a 0,870 g/cm<sup>3</sup>. El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una densidad normalmente superior a 0,855 g/cm<sup>3</sup>; o alternativamente, superior a 0,860 g/cm<sup>3</sup>; o alternativamente, superior a 0,865 g/cm<sup>3</sup>.

El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) normalmente inferior a 120°C; o alternativamente, < 100°C; o alternativamente, < 90°C; o alternativamente, < 80°C; o alternativamente, < 70°C; y un calor de fusión (Hf) normalmente inferior a 70 Julios por gramo (J/g) como se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según se describe en el documento USP 7.199.203.

El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una distribución de pesos moleculares (MWD), definida como el peso molecular medio ponderado dividido por el peso molecular medio numérico (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>), de 3,5 o menos; o 3,0 o menos; o de 1,8 a 3,0.

Tales interpolímeros de propileno/alfa-olefina se describen además en el documento USP 6.960.635 y 6.525.157. Tales interpolímeros de propileno/alfa-olefina están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company, con el nombre comercial VERSIFY, o en ExxonMobil Chemical Company, con el nombre comercial VISTAMAXX.

En una realización, los interpolímeros de propileno/alfa-olefina se caracterizan además por que comprenden (A) entre 60 y menos de 100, preferiblemente entre 80 y 99 y más preferiblemente entre 85 y 99, por ciento en peso de unidades derivadas de propileno, y (B) entre mayor que cero y 40, preferiblemente entre 1 y 20, más preferiblemente entre 4 y 16 e incluso más preferiblemente entre 4 y 15, por ciento en peso de unidades derivadas de al menos uno de etileno y/o una  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; y por que contienen una media de al menos 0,001, preferiblemente una media de al menos 0,005 y más preferiblemente una media de al menos 0,01, de ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos totales. El número máximo de ramificaciones de cadena larga en el copolímero de propileno/alfa-olefina no es crítico, pero normalmente no excede de 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos totales. La expresión

ramificación de cadena larga, como se usa en la presente memoria respecto a los copolímeros de propileno/alfa-olefina, se refiere a una longitud de cadena de al menos un (1) carbono más que una ramificación de cadena corta, y ramificación de cadena corta como se usa en la presente memoria con respecto a los copolímeros de propileno/alfa-olefina se refiere a una longitud de cadena de dos (2) carbonos menos que el número de carbonos en el comonomero. Por ejemplo, un interpolímero de propileno/1-octeno tiene cadenas principales con ramificaciones de cadena larga de al menos siete (7) carbonos de longitud, pero estas cadenas principales también tienen ramificaciones de cadena corta de solo seis (6) carbonos de longitud. Tales copolímeros de propileno/alfa-olefina se describen además con detalle en la publicación de patente de EE.UU. No. 2010-0285253 y en la publicación de patente internacional No. WO 2009/067337.

#### 10 Aditivos

Las composiciones, incluidas las mezclas termoplásticas según la invención pueden contener también antiozonantes o antioxidantes que son conocidos por el químico experto en caucho. Los antiozonantes pueden ser protectores físicos tales como los materiales cerosos que llegan a la superficie y protegen a la pieza del oxígeno u ozono y pueden ser protectores químicos que reaccionan con el oxígeno u ozono. Protectores químicos adecuados incluyen fenoles de estireno, fenol butilado octilado, di(dimetilbencil)fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados de p-cresol y dicitropentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, y sus mezclas. Algunos nombres comerciales representativos de tales productos son antioxidante Wingstay™ S, antioxidante Polystay™ 100, antioxidante Polystay™ 100 AZ, antioxidante Polystay™ 200, antioxidante Wingstay™ L, antioxidante Wingstay™ LHLS, antioxidante Wingstay™ K, antioxidante Wingstay™ 29, antioxidante Wingstay™ SN-1, y antioxidantes Irganox™. En algunas aplicaciones, los antioxidantes y antiozonantes usados serán preferiblemente no generadores de manchas y no migratorios.

Para proporcionar estabilidad adicional frente a la radiación UV, se pueden usar también estabilizantes frente a la luz con aminas impedidas (HALS) y absorbentes del UV. Ejemplos adecuados incluyen Tinuvin™ 123, Tinuvin™ 144, Tinuvin™ 622, Tinuvin™ 765, Tinuvin™ 770, y Tinuvin™ 780, disponibles en Ciba Specialty Chemicals, y Chemisorb™ T944, disponible en Cytex Plastics, Houston TX, USA. Se puede incluir además un ácido de Lewis con un compuesto HALS con el fin de lograr una superior calidad superficial, como se describe en el documento USP 6.051.681.

Para algunas composiciones, se pueden utilizar procedimientos de mezcla adicionales para dispersar previamente los antioxidantes, antiozonantes, negro de humo, absorbentes del UV y/o los estabilizantes frente a la luz para formar un lote maestro, y posteriormente formar mezclas poliméricas a partir de ello.

#### Agentes anti-deformación

Se pueden añadir poliolefinas funcionales polares a composiciones para mitigar la deformación de piezas rotomoldeadas. Tales poliolefinas pueden incluir copolímeros de etileno con comonomeros adecuados tales como anhídrido maleico, acetato de vinilo, ácidos mono- o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, y sus combinaciones, metacrilato de glicidilo, acrilato de etilo, o acrilato de butilo. Los copolímeros de LDPE que contienen ácidos mono- o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados se pueden neutralizar en un proceso posterior a la polimerización con iones metálicos y compuestos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, y metales de transición; y sus combinaciones. Fuentes catiónicas particulares incluyen, pero no se limitan a, iones metálicos y compuestos de litio, sodio, potasio, magnesio, cesio, calcio, bario, manganeso, cobre, zinc, estaño, metales de tierras raras, y sus combinaciones. Las poliolefinas funcionales polares incluyen también poliolefinas derivadas de copolímeros de injerto tales como poli(etileno) o poli(propileno) injertados con anhídrido maleico.

Se pueden añadir también agentes de nucleación o clarificadores a las composiciones para reducir la deformación o aumentar el tiempo de ciclo. Tales agentes de nucleación pueden incluir bis(4-propilbenciliden)-propil-sorbitol tales como MILLAD® NX8000, 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)-sorbitol tales como MILLAD® 3988i, ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico (sal disódica) tales como Hyperform® HPN-68L, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, sal cálcica/estearato de zinc 66/34 tal como Hyperform® HPN-20E.

#### Composiciones

En realizaciones de la invención, el poli(etileno) tiene una densidad de 0,935-0,965 g/cm<sup>3</sup>; I<sub>2</sub> (@ 190°C) 0,5-30 g/10min; y puede ser PE heterogéneo o PE homogéneo y está presente en una cantidad de 20-90% en peso basado en el peso total de la composición; el poli(propileno) tiene un MFR (@ 230°C) de 2-50 g/10min, puede ser homo-PP, RCP e ICP y puede ser PP heterogéneo u homogéneo y está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso basado en el peso total de la composición; el elastómero poliolefinico puede tener un MI (@ 190°C) de 0,20-30 y densidad <0,880 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente <=0,870 g/cm<sup>3</sup> y está presente en una cantidad de 2-20% en peso basado en el peso total de la composición; y el material compuesto de bloques cristalinos tiene un MFR (@ 230°C) de 3-60 g/10 min; densidad de 0,900-0,920 g/cm<sup>3</sup>, el copolímero alfa-olefínico cristalino y bloque correspondiente son C<sub>3</sub> + a-olefina (0-10% en peso; preferiblemente C<sub>2</sub>), el polímero cristalino a base de etileno y bloque correspondiente tienen preferiblemente propileno como comonomero con > 85% en peso derivado de monómero etileno y tienen una separación entre el CAOP y el CEB de 50% en peso, basado en el peso del material compuesto de bloques,

preferiblemente el CBC está presente en la composición en una cantidad de 2-10% en peso basado en el peso total de la composición.

- 5 En una descripción adicional de realizaciones ejemplares, el uno o más poli(etileno)s puede justificar el 25% en peso a 70% en peso (por ejemplo, 30% en peso a 55% en peso, 30% en peso a 45% en peso, 35% en peso a 40% en peso, etc.) del peso total de la composición. El uno o más poli(propileno)s puede justificar el 35% en peso a 70% en peso (40% en peso a 65% en peso, 45% en peso a 60% en peso, 50% en peso a 55% en peso, etc.) del peso total de la composición. El material compuesto de bloques cristalinos puede justificar el 0,5% en peso a 20,0% en peso (1% en peso a 15% en peso, 1% en peso a 10% en peso, 3% en peso a 8% en peso, etc.) del peso total de la composición. El uno o más elastómeros poliolefinicos puede justificar el 0,5% en peso a 20,0% en peso (1% en peso a 15% en peso, 1% en peso a 10% en peso, 3% en peso a 8% en peso, etc.) del peso total de la composición. Esta composición es útil en aplicaciones que incluyen moldeo, y en particular moldeo rotacional o rotomoldeo.

#### Artículos moldeados por rotación

- 15 El rotomoldeo o moldeo rotacional implica añadir una cantidad de material a un molde, calentar y girar el molde de manera que el material revista las paredes del molde, enfriar el molde para producir un artículo conformado y liberar el artículo. A través de rotomoldeo se pueden fabricar artículos huecos de una pieza. Los ejemplos de artículos rotomoldeados incluyen, pero no se limitan a, juguetes, muebles, recipientes, por ejemplo tanques y regaderas, y artículos de deportes, por ejemplo canoas y kayaks.

#### Métodos de los ensayos

##### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- 20 La calorimetría diferencial de barrido se realiza en un DSC Q1000 de TA Instruments dotado de un accesorio de enfriamiento RCS y un muestreador automático. Se usa un flujo de nitrógeno gas de purga de 50 ml/min. La muestra se prensa a una película delgada y se funde en la prensa a aproximadamente 190°C y después se enfría al aire a temperatura ambiente (25°C). Después se cortan aproximadamente 3-10 mg de material, se pesan con exactitud, y se colocan en una bandeja ligera de aluminio (aprox. 50 mg) que se engarza después. La conducta térmica de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura: la muestra se calienta rápidamente a 190°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica previa. La muestra se enfría después a -90°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -90°C durante 3 minutos. La muestra se calienta después a 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento se registran.

- 30 Resonancia magnética nuclear (NMR) de <sup>13</sup>C

##### Preparación de muestras

Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a 0,21 g de muestra en un tubo de NMR de 10 mm. Las muestras se disuelven y homogeneizan calentando el tubo y sus contenidos a 150°C.

- 35 Parámetros de adquisición de datos

- 40 Los datos se recogen usando un espectrómetro Bruker 400 MHz dotado de una CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquieren usando 320 transitorios por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 7,3 s (retardo de 6 s + tiempo de adquisición de 1,3 s), ángulos de giro de 90 grados, y desacoplamiento restringido inverso con una temperatura de muestra de 125°C. Todas las medidas se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Las muestras se homogeneizan inmediatamente antes de la inserción en el cambiador de muestras de NMR calentado (130°C), y se dejan equilibrarse térmicamente en la sonda durante 15 minutos antes de la adquisición de datos.

##### Cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 45 El sistema cromatográfico de permeación en gel consiste en un instrumento de Polymer Laboratories modelo PL-210 o de Polymer Laboratories modelo PL-220. La columna y compartimentos de la cinta transportadora se hacen funcionar a 140°C. Se usan tres columnas Mixed-B de 10 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 ml/minuto.

- 50 El calibrado del conjunto de columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poli(estireno) de estrecha distribución de pesos moleculares con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas "cóctel" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se compran de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poli(estireno) se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente

## ES 2 750 647 T3

para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poli(estireno) se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se procesan primero y en orden de componente de peso molecular más alto decreciente para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de picos de patrones de poli(estireno) se convierten en pesos moleculares de poli(etileno) usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{poli(propileno)}} = 0,645(M_{\text{poli(estireno)}}).$$

Los cálculos de pesos moleculares equivalentes de poli(propileno) se realizan usando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0.

Fraccionamiento rápido por elución con aumento de temperatura (F-TREF)

- 10 En el análisis F-TREF, la composición a analizar se disuelve en orto-diclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura a 30°C (a una velocidad preferida de 0,4°C/min). La columna está dotada de un detector de infrarrojo. Una curva cromatograma de F-TREF se genera después eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente eluyente (o-diclorobenceno) de 30 a 140°C (a una velocidad preferida de 1,5°C/min).

Cromatografía líquida a alta temperatura (HTLC)

La HTLC se realiza según los métodos descritos en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. No. 2010-0093964 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. No. 2011-152499. Las muestras se analizan mediante la metodología descrita a continuación.

- 20 Un cromatógrafo SEC de alta temperatura Waters GPCV2000 se reconfiguró para construir la instrumentación HT-2DLC. Se conectaron dos bombas Shimadzu LC-20AD a la válvula inyectora en el GPCV2000 a través de un mezclador binario. La primera columna de HPLC de primera dimensión (D1) se conectó entre el inyector y una válvula interruptora de 10 puertos (Valco Inc). La columna SEC de segunda dimensión (D2) se conectó entre la válvula de 10 puertos y los detectores LS (Varian Inc), IR (concentración y composición), RI (índice de refracción), e IV (viscosidad intrínseca). El detector RI e IV se construyeron en el GPCV2000. El detector IR5 fue proporcionado por PolymerChar, Valencia, España.

Columnas: La columna D1 fue una columna de grafito Hypercarb de alta temperatura (2,1 x 100 mm) comprada de Thermo Scientific. La columna D2 fue una columna PLRapid-H comprada de Varian (10 x 100 mm).

- 30 Reactivos: Triclorobenceno (TCB) de grado HPLC se compró de Fisher Scientific. 1-Decanol y decano se compraron de Aldrich. También se compró de Aldrich 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (Ionol).

Preparación de muestras: 0,01-0,15 g de muestra de poliolefina se colocaron en un vial de muestreador automático Waters de 10 mL. Después se añadieron al vial 7 mL de 1-decanol o decano con 200 ppm de Ionol. Tras burbujear helio al vial de la muestra durante aproximadamente 1 min, el vial de la muestra se colocó en un agitador calentado con temperatura fijada en 160°C. La disolución se preparó agitando el vial a la temperatura durante 2 horas. Después se transfirió el vial al muestreador automático para inyección. Téngase en cuenta que el volumen real de la disolución fue más de 7 mL debido a la expansión térmica del disolvente.

- 40 HT-2DLC: El caudal D1 fue 0,01 mL/min. La composición de la fase móvil fue 100% del eluyente débil (1-decanol o decano) durante los primeros 10 min de la ejecución. La composición se aumentó después al 60% de eluyente fuerte (TCB) en 489 min. Los datos se recogieron durante 489 min como la duración del cromatograma sin procesar. La válvula de 10 puertos se interrumpió cada tres minutos, produciendo 489/3 = 163 cromatogramas SEC. Se usó un gradiente posterior a la ejecución después del tiempo de adquisición de datos de 489 min para limpiar y equilibrar la columna para la próxima ejecución.

Etapas de limpieza:

1. 490 min: flujo = 0,01 min; // Mantener el caudal constante de 0,01 mL/min de 0 – 490 min.
2. 491 min: flujo = 0,20 min; // Aumentar el caudal a 0,20 mL/min.
3. 492 min: %B = 100; // Aumentar la composición de la fase móvil a 100% de TCB.
4. 502 min: %B = 100; // Lavar la columna usando 2 mL de TCB.

Etapas de equilibrio:

5. 503 min: %B = 0; // Cambiar la composición de la fase móvil a 100% de 1-decanol o decano
6. 513 min: %B = 0; // Equilibrar la columna usando 2 mL de eluyente débil

## ES 2 750 647 T3

7. 514 min: flujo = 0,2 ml/min; // Mantener el flujo constante de 0,2 mL/min desde 491 – 514 min
8. 515 min: flujo = 0,01 mL/min; // Bajar el caudal a 0,01 mL/min.

Después de la etapa 8, el caudal y la composición de la fase móvil fueron iguales que las condiciones iniciales del gradiente de ejecución.

- 5 El caudal D2 fue 2,51 mL/min. Se instalaron dos bucles de 60 µL en la válvula interruptora de 10 puertos. 30 µL del eluyente de la columna D1 se cargaron en la columna SEC con cada cambio interruptor de la válvula.

Las señales de IR, LS15 (señal de dispersión de la luz a 15°, LS90 (señal de dispersión de la luz a 90°), e IV (viscosidad intrínseca) se recogieron mediante un EZChrom a través de una caja SS420X de conversión analógica a digital. Los cromatogramas se exportaron en formato ASCII y se importaron en un software MATLAB casero para reducción de datos. Usar una apropiada curva de calibrado de la composición polimérica y volumen de retención, de polímeros que son de naturaleza similar del bloque duro y bloque blando contenidos en el material compuesto de bloques que está siendo analizado. Los polímeros de calibrado deben ser estrechos en composición (tanto en peso molecular como composición química) y abarcar un intervalo razonable de pesos moleculares para cubrir la composición de interés durante el análisis. El análisis de los datos sin procesar se calculó como sigue. El cromatograma HPLC de la primera dimensión se reconstruyó representando la señal IR de cada corte (a partir del cromatograma SEC IR total del corte) como una función del volumen de elución. El IR frente al volumen de elución de D1 se normalizó por la señal IR total para obtener la gráfica de la fracción en peso frente al volumen de elución D1. La relación metilo/medida IR se obtuvo a partir de los cromatogramas reconstruidos de la medida IR y metilo IR. La relación se convirtió en composición usando una curva de calibrado de % en peso de PP (por NMR) frente a metilo/medida obtenidos de los experimentos SEC. El MW (peso molecular) se obtuvo a partir de los cromatogramas reconstruidos de la medida IR y de LS. La relación se convirtió en MW tras el calibrado de los detectores IR y LS usando un patrón de PE.

El % en peso de PP aislado se mide como el área que corresponde a la composición del bloque duro basada en el pico aislado y el volumen de retención como se determina mediante una curva de calibrado de la composición.

- 25 Estimación del índice de material compuesto de bloques cristalinos (CBCI)

Los materiales compuestos de bloques cristalinos que tienen CAOP y CAOB compuestos por poli(propileno) cristalino y CEP y CEB compuestos por poli(etileno) cristalino no se pueden fraccionar por medios convencionales. Las técnicas basadas en fraccionamiento por disolventes o temperatura, por ejemplo, usando fraccionamiento por xileno, separación por disolvente/no disolvente, fraccionamiento por elución con elevación de temperatura, y fraccionamiento por elución de cristalización no son capaces de resolver el copolímero de bloques porque el CEB y CAOB cocrystalizan con el CEP y CAOP, respectivamente. Sin embargo, usando un método tal como cromatografía líquida a alta temperatura que separa cadenas poliméricas usando una combinación de un disolvente/no disolvente mixto y una columna de grafito, las especies poliméricas cristalinas tales como poli(propileno) y poli(etileno) se pueden separar uno de otro y del copolímero de bloques.

Para materiales compuestos de bloques cristalinos, la cantidad de PP aislado es menor que si el polímero fuese una mezcla simple de iPP homopolímero (en este ejemplo el CAOP) y poli(etileno) (en este caso el CEP). En consecuencia, la fracción de poli(etileno) contiene una cantidad apreciable de propileno que de otro modo no estaría presente si el polímero fuese simplemente una mezcla de iPP y poli(etileno). Para justificar este "propileno extra", se puede realizar un cálculo de balance de masa para estimar un índice de material compuesto de bloques cristalinos a partir de la cantidad de las fracciones del poli(propileno) y poli(etileno) y el % en peso de propileno presente en cada una de las fracciones que se separan por HTLC. Los polímeros contenidos dentro del material compuesto de bloques cristalinos incluyen dibloque de iPP-PE, iPP no enlazado, y PE no enlazado en donde los componentes individuales de PP o PE pueden contener una cantidad minoritaria de etileno o propileno, respectivamente.

Composición de los materiales compuestos de bloques cristalinos

45 Una suma del % en peso de propileno de cada componente en el polímero según la ecuación 1 da como resultado el % en peso total de propileno (del polímero global). Se puede usar la ecuación de balance de masa para cuantificar la cantidad del iPP y PE presentes en el copolímero de dibloques. La ecuación del balance de masa se puede usar también para cuantificar la cantidad de iPP y PP en una mezcla binaria o extendida a una mezcla ternaria, o de n componentes. Para el material compuesto de bloques cristalinos, la cantidad total de iPP o PE está contenida dentro de los bloques presentes en los polímeros de dibloques e iPP y PE no enlazados.

$$\% \text{pesoC3}_{\text{global}} = \text{peso}_{\text{PP}}(\% \text{pesoC3}_{\text{PP}}) + \text{peso}_{\text{PE}}(\% \text{pesoC3}_{\text{PE}})$$

Ec. 1

en donde

$w_{\text{PP}}$  = fracción en peso de PP en el polímero

$w_{\text{PE}}$  = fracción en peso de PE en el polímero

%pesoC3<sub>PP</sub> = porcentaje en peso de propileno en el componente o bloque de PP

%pesoC3<sub>PE</sub> = porcentaje en peso de propileno en el componente o bloque de PE

5 Téngase en cuenta que el % en peso total de propileno (C3) se mide preferiblemente por NMR de <sup>13</sup>C o alguna otra medida de composición que representa la cantidad total de C3 presente en todo el polímero. El % en peso de propileno en el bloque de iPP (%pesoC3<sub>PP</sub>) se fija en 100 o si de otro modo se conoce a partir de su punto de fusión por DSC, medida por NMR, u otra estimación de la composición, ese valor se puede poner en su lugar. De modo similar, el % en peso de propileno en el bloque de PE (%pesoC3<sub>PE</sub>) se fija en 100 o si de otro modo se conoce a partir de su punto de fusión por DSC, medida por NMR, u otra estimación de la composición, ese valor se puede poner en su lugar.

10 Cálculo de la relación de PP a PE en el material compuesto de bloques cristalinos

Sobre la base de la ecuación 1, la fracción total en peso de PP presente en el polímero se puede calcular usando la ecuación 2 a partir del balance de masa del C3 total medido en el polímero. Alternativamente, se puede estimar también a partir de un balance de masa del consumo de monómero y comonómero durante la polimerización. En total, esto representa la cantidad de PP y PE presente en el polímero independientemente de si está presente en los componentes no enlazados o en el copolímero de dibloques. Para una mezcla convencional, la fracción en peso de PP y fracción en peso de PE corresponde a la cantidad individual de polímero PP y PE presente. Para el material compuesto de bloques cristalinos, se asume que la relación de la fracción en peso de PP a PE corresponde también a la relación media de bloques entre PP y PE presentes en este copolímero de bloques estadístico.

$$W_{PP} = \frac{\%pesoC3_{total} - \%pesoC3_{PE}}{\%pesoC3_{PP} - \%pesoC3_{PE}} \quad \text{Ec. 2}$$

20 en donde

W<sub>PP</sub> = fracción en peso de PP presente el polímero global

%pesoC3<sub>PP</sub> = porcentaje en peso de propileno en el componente o bloque de PP

%pesoC3<sub>PE</sub> = porcentaje en peso de propileno en el componente o bloque de PE

Estimación de la cantidad de dibloque en el material compuesto de bloques cristalinos

25 Aplicando las ecuaciones 3 a 5, la cantidad del PP aislado que se mide por análisis de HTLC se usa para determinar la cantidad de poli(propileno) presente en el copolímero de dibloques. La cantidad aislada o separada primero en el análisis por HTLC representa el "PP no enlazado" y su composición es representativa del bloque duro de PP presente en el copolímero de dibloques. Sustituyendo el % en peso total de C3 del polímero global en el miembro izquierdo de la ecuación 3, y la fracción en peso de PP (aislado a partir de HTLC) y la fracción en peso de PE (separado por HTLC) en el miembro derecho de la ecuación 3, el % en peso de C3 en la fracción de PE se puede calcular usando las ecuaciones 4 y 5. La fracción de PE se describe como la fracción separada del PP no enlazado y contiene el PE de dibloques y no enlazado. La composición del PP aislado se asume que es la misma que el % en peso de propileno en el bloque de iPP como se ha descrito previamente.

$$\%pesoC3_{total} = W_{PP \text{ aislado}}(\%pesoC3_{PP}) + W_{fracción PE}(\%pesoC3_{fracción PE}) \quad \text{Ec. 3}$$

$$35 \quad \%pesoC3_{fracción PE} = \frac{\%pesoC3_{total} - W_{PP \text{ aislado}}(\%pesoC3_{PP})}{W_{fracción PE}} \quad \text{Ec. 4}$$

$$W_{fracción PE} = 1 - W_{PP \text{ aislado}} \quad \text{Ec. 5}$$

en donde

W<sub>PPaislado</sub> = fracción en peso de PP aislado por HTLC

40 W<sub>fracción PE</sub> = fracción en peso de PE separado por HTLC, que contiene el dibloque y PE no enlazado

%pesoC3<sub>PP</sub> = % en peso de propileno en el PP; que es también la misma cantidad de propileno presente en el bloque de PP y en el PP no enlazado

%pesoC3<sub>fracción PE</sub> = % en peso de propileno en la fracción de PE que se separó por HTLC

%pesoC3<sub>total</sub> = % en peso total de propileno en el polímero global

45 La cantidad de % en peso de C3 en la fracción de poli(etileno) de HTLC representa la cantidad de propileno presente en la fracción del copolímero de bloques que está por encima de la cantidad presente en el "poli(etileno) no

enlazado”.

5 Para justificar el propileno “adicional” presente en la fracción de poli(etileno), el único modo de tener PP presente en esta fracción es que la cadena de polímero de PP debe estar conectada a la cadena de polímero de PE (de lo contrario, se habría aislado con la fracción de PP separada por HTLC). Por tanto, el bloque de PP permanece adsorbido con el bloque de PE hasta que se separa la fracción de PE.

La cantidad de PP presente en el dibloque se calcula usando la ecuación 6.

$$W_{\text{dibloquePP}} = \frac{\% \text{pesoC3}_{\text{fracción PE}} - \% \text{pesoC3}_{\text{PE}}}{\% \text{pesoC3}_{\text{PP}} - \% \text{pesoC3}_{\text{PE}}} \quad \text{Ec. 6}$$

en donde

10  $\% \text{pesoC3}_{\text{fracciónPE}}$  = % en peso de propileno en la fracción de PE que fue separado por HTLC (Ecuación 4)

$\% \text{pesoC3}_{\text{PP}}$  = % en peso de propileno en el componente o bloque de PP (definido previamente)

$\% \text{pesoC3}_{\text{PE}}$  = % en peso de propileno en el componente o bloque de PE (definido previamente)

$W_{\text{dibloquePP}}$  = fracción en peso de PP en el dibloque separado con la fracción de PE por HTLC

15 La cantidad del dibloque presente en esta fracción de PE se puede calcular asumiendo que la relación del bloque de PP al bloque de PE es la misma que la relación total de PP a PE presente en el polímero global. Por ejemplo, si la relación total de PP a PE es 1:1 en el polímero global, entonces se asume que la relación de PP a PE en el dibloque es también 1:1. Por tanto, la fracción en peso de dibloque presente en la fracción de PE sería la fracción en peso de PP en el dibloque ( $W_{\text{dibloquePP}}$ ) multiplicada por dos. Otro modo para calcular esto es dividiendo la fracción en peso de PP en el dibloque ( $W_{\text{dibloquePP}}$ ) por la fracción en peso de PP en el polímero global (ecuación 2).

20 Para calcular además la cantidad de dibloque presente en el polímero global, la cantidad calculada de dibloque en la fracción de PE se multiplica por la fracción en peso de la fracción de PE medida por HTLC.

25 Para calcular el índice de material compuesto de bloques cristalinos, la cantidad de copolímero de bloques se determina mediante la ecuación 7. Para calcular el CBCI, la fracción en peso de dibloque en la fracción de PE calculada usando la ecuación 6 se divide por la fracción en peso total de PP (calculada en la ecuación 2) y después se multiplica por la fracción en peso de la fracción de PE. El valor del CBCI puede variar de 0 a 1, en donde 1 sería igual a 100% de dibloque y cero sería para un material tal como una mezcla tradicional o copolímero al azar.

$$\text{CBCI} = \frac{W_{\text{dibloquePP}}}{W_{\text{PP}}} \cdot W_{\text{fracción PE}} \quad \text{Ec. 6}$$

en donde

30  $W_{\text{dibloquePP}}$  = fracción en peso de PP en el dibloque separado con la fracción de PE por HTLC (Ecuación 6)

$W_{\text{PP}}$  = fracción en peso de PP en el polímero

$W_{\text{fracciónPE}}$  = fracción en peso de PE separado por HTLC, que contiene el dibloque y PE no enlazado (Ecuación 5)

35 Por ejemplo, si un polímero de iPP-PE contiene un total de 62,5% en peso de C3 y se fabrica en condiciones para producir un polímero de PE con 10% en peso de C3 y un polímero de iPP que contiene 97,5% en peso de C3, las fracciones en peso de PE y PP son 0,400 y 0,600, respectivamente (calculadas usando la Ecuación 2). Como el porcentaje de PE es 40,0% en peso y el de iPP es 60,0% en peso, la relación relativa de los bloques de PE:PP se expresa como 1:1,5.

40 Por tanto, si el experto en la técnica realiza una separación por HTLC del polímero y aísla 28% en peso de PP y 72% en peso de la fracción de PE, esto sería un resultado inesperado y conduciría a la conclusión de que una fracción de copolímero de bloques estaba presente. Si el contenido de C3 de la fracción de PE ( $\% \text{pesoC3}_{\text{fracciónPE}}$ ) se calcula posteriormente que es 48,9% en peso de C3 a partir de las ecuaciones 4 y 5, la fracción de PE que contiene el propileno adicional tiene 0,556 de fracción en peso de polímero de PE y 0,444 de fracción en peso de polímero de PP ( $W_{\text{dibloquePP}}$ , calculado usando la Ecuación 6).

45 Como la fracción de PE contiene 0,444 de fracción en peso de PP, éste estaría unido a una adicional fracción en peso de 0,293 de polímero PE basada en la relación de bloques iPP:PE de 1,5:1. Por tanto, la fracción en peso de dibloque presente en la fracción de PE es 0,741; el cálculo adicional de la fracción en peso de dibloque presente en el polímero global es 0,533. Para todo el polímero, la composición se describe como 53,3% en peso de dibloque de iPP-PE, 28% en peso de polímero PP, y 18,7% de polímero PE. El índice de material compuesto de bloques cristalinos (CBCI) es la calculada fracción en peso de dibloque presente en el polímero global. Para el ejemplo

descrito anteriormente, el CBCI para el material compuesto de bloques cristalinos es 0,533.

5 El índice de material compuesto de bloques cristalinos (CBCI) proporciona una estimación de la cantidad de copolímero de bloques dentro del material compuesto de bloques cristalinos asumiendo que la relación de CEB a CAOB dentro del dibloque es la misma que la relación de etileno cristalino a alfa-olefina cristalina en el material compuesto de bloques cristalinos total. Esta asunción es válida para estos copolímeros de bloques olefínicos estadísticos basada en el conocimiento de la cinética de catálisis individual y el mecanismo de polimerización para la formación de los dibloques a través de la catálisis de transporte de cadenas como se describe en la memoria descriptiva.

10 El cálculo del CBCI está basado en la observación analítica de que la cantidad de CAOP libre es inferior a la cantidad total de CAOP que se produjo en la polimerización. El resto del CAOP está enlazado al CEB para formar el copolímero de dibloques. Como la fracción de PE separada por HTLC contiene tanto el CEP como el polímero de dibloques, la cantidad observada de propileno para esta fracción está por encima de la del CEP. Esta diferencia se puede usar para calcular el CBCI.

15 Basándose solamente en las observaciones analíticas sin conocimiento previo de la estadística de polimerización, se pueden calcular las cantidades mínima y máxima de copolímero de bloques presente en un polímero, distinguiéndose por tanto un material compuesto de bloques cristalinos de un simple copolímero o mezcla de copolímeros.

20 El límite superior en la cantidad de copolímero de bloques presente dentro de un compuesto de bloques cristalinos,  $W_{DBMax}$ , se obtiene sustrayendo de uno la fracción de PP no enlazado medido por HTLC como en la ecuación 8. Este máximo asume que la fracción de PE de HTLC es completamente dibloque y que todo el etileno cristalino está enlazado a PP cristalino con ningún PE no enlazado. El único material en el CBC que no es dibloque es esa parte de PP separado a través de HTLC.

$$W_{DBMax} = 1 - W_{PPaislado} \quad \text{Ec. 8}$$

25 [1] El límite inferior de la cantidad de copolímero de bloques presente dentro de un material compuesto de bloques cristalinos,  $W_{DBMin}$ , corresponde a la situación en donde poco a ningún PE está enlazado a PP. Este límite inferior se obtiene sustrayendo la cantidad de PP no enlazado medido por HTLC de la cantidad total de PP en la muestra como se muestra en la ecuación 9.

[2]

$$W_{DBMin} = W_{PP} - W_{PPaislado} \quad \text{Ec. 9}$$

30 [3] Además, el índice de material compuesto de bloques cristalinos caerá entre estos dos valores:  $W_{DBMin} < \text{CBCI} \leq W_{DBMax}$ .

35 [4] Basado en el mecanismo de polimerización para la producción de materiales compuestos de bloques cristalinos, el CBCI representa la mejor estimación de la fracción real de copolímero de dibloques en el material compuesto. Para muestras de polímeros desconocidos, se puede usar  $W_{DBMin}$  para determinar si un material es un material compuesto de bloques cristalinos. Considerar la aplicación de este análisis a homopolímeros, copolímeros o mezclas. Para una mezcla física de PE y PP, la fracción en peso total de PP debe ser igual a la del % en peso de PP de HTLC y el límite inferior en el contenido de dibloques, Ecuación 9, es cero. Si el análisis se aplica a una muestra de PP que no contiene PE, tanto la fracción en peso de PP como la cantidad de PP obtenida de HTLC son 100% y nuevamente el límite inferior en el contenido de dibloques, Ecuación 9, es cero. Finalmente, si este análisis se aplica a una muestra de PE que no contiene PP, entonces tanto la fracción en peso de PP como la fracción en peso de PP recuperado a través de HTLC son cero y el límite inferior en dibloques, Ecuación 9, es cero. Como el límite inferior en el contenido de dibloques no es mayor que cero en cualquiera de estos tres casos, estos materiales no son materiales compuestos de bloques cristalinos.

#### Moldeo por compresión

45 A menos que se indique de otro modo, las placas que se usaron para el Ensayo de microtracción se prepararon mediante moldeo por compresión usando una prensa de Tetrahedron. El polímero se prefundió a 190°C durante 1 minuto a 2.268 kg (5 klb) y después se prensó durante 5 minutos a 13.608 kg (30 klb) y después se enfrió rápidamente en baño de agua con hielo. Alguno se enfrió a 5°C min-1 entre platos enfriados usando agua circulante bajo 13.608 kg (30 klb). El espesor nominal de placa fue 2,9 mm. Las placas moldeadas por compresión se usaron para los ensayos de microtracción y de impacto Izod.

#### Ensayos de tracción

Se midió el comportamiento por esfuerzo-deformación en tensión uniaxial usando muestras de microtracción ASTM D1708. La longitud de referencia de las muestras es 22 mm y las muestras se extendieron con un Instron al 554% min-1 a 23°C. La resistencia a la tracción y alargamiento en rotura se registraron para una media de 5 muestras. La

## ES 2 750 647 T3

conducta adicional por esfuerzo-deformación en tensión uniaxial se midió usando moldeo por compresión ASTM D638 a 5,08 cm/min (2 pulgadas/min).

### Impacto Izod

- 5 Los ensayos de impacto Izod haciendo muesca se realizaron en muestras moldeadas por compresión. Se cortaron muestras de las mismas placas usadas para tener las dimensiones 63,5 mm x 12,7 mm x 2,9 mm. Se hicieron muescas a las muestras usando un muescador para producir una profundidad de muesca de 2,54 +/- 0,05 mm según la norma ASTM D256. Se probaron cinco especímenes de cada muestra a 23°C y 0°C.

### Módulo de flexión

- 10 Se midieron los módulos secantes de flexión al 1 ó 2% según la normal ASTM D-790. Las muestras se preparan mediante moldeo por inyección de barras de tracción (aprox. 165 mm x 19 mm x 3 mm) y se acondicionan durante al menos 40 horas a temperatura ambiente.

### Dardo

El impacto de dardo instrumentado se midió usando una muestra de 6 cm X 6 cm X 2 mm en un probador de impacto de dardo de caída CEAST. La velocidad del golpe se fijó a 4,3 m/s con una carga de 25 kg.

- 15 Charpy

Los ensayos de impacto Charpy con muescas se realizaron según la norma ISO 294-1 tipo B.

### Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR)

- 20 La ESCR se midió según la norma ASTM D 1693 en Igepal™ al 10% y 100% a 50°C. Las placas de polímero se prepararon mediante moldeo por compresión según la norma ASTM D 4703 usando una prensa de Tetrahedron. La temperatura de moldeo por compresión es 190°C y el espesor nominal de las placas es 0,19 cm (0,075 pulgadas). Los resultados se dan en horas al quinto, o percentil 50, fallo, f50, de 10 muestras.

### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

- 25 Las muestras moldeadas por inyección y moldeadas por compresión se examinaron con TEM. Se recortaron muestras de modo que se pudieron recoger secciones cerca del núcleo de las piezas. Las muestras recortadas se criopulieron antes de la tinción separando las secciones de los bloques a -60°C para prevenir el manchado de las fases elásticas. Los bloques criopulidos se tiñeron con la fase vapor de una disolución acuosa de tetróxido de rutenio al 2% durante 3 horas a temperatura ambiente. La disolución de tinción se preparó pesando 0,2 g de cloruro de rutenio (III) hidratado ( $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) en una botella de vidrio con una tapa de rosca y añadiendo al frasco 10 mL de hipoclorito sódico acuoso al 5,25%. Las muestras se colocaron en el frasco de vidrio usando un portaobjetos de vidrio con cinta de doble cara. El portaobjetos se colocó en la botella para suspender los bloques aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) por encima de la disolución de tinción. Secciones de aproximadamente 90 nanómetros de espesor se recogieron a temperatura ambiente usando un cuchillo de diamante en un microtomo Leica EM UC6 y se colocaron en rejillas TEM vírgenes de malla 600 para observación. Para recogida de imágenes, las imágenes de TEM se recogieron en un JEOL JEM-1230 con funcionamiento a voltaje acelerador de 100 kV y se recogieron en cámaras digitales Gatan-791 y 794.

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

- 40 Para el estudio por SEM de alta resolución, se cortaron pequeños trozos de las placas. Las muestras se montaron en un soporte de muestras y se recortaron a -100°C usando cuchillo de corte de diamante con un Leica EM FC7. Posteriormente las muestras se tiñeron en vapor de  $\text{RuO}_4$  durante la noche. Tras enjuagar y secar, las muestras de bloques se pulieron además usando el microtomo con un cuchillo de diamante a temperatura ambiente. Las imágenes de SEM de las muestras de bloques se obtuvieron con un NOVA nanoSEM 600 (FEI, Eindhoven, Holanda) con funcionamiento en modo de alto vacío con 3 kV y spot 4. Las imágenes se adquirieron usando un detector electrónico de retro-reflexión vCD en contraste inverso. El contraste en la muestra teñida con  $\text{RuO}_4$  se creó mediante diferentes grados de absorción de la tinción con metal pesado en el material.

- 45 Microscopía óptica (OM)

- 50 Las placas moldeadas por rotación se seccionaron usando un plano de madera en la dirección del espesor. La sección de corte se desenrolló y se adhirió a los portaobjetos del microscopio por medio de una cinta de doble cara. Una región de interés (ROI) de la sección transversal que medía aproximadamente 2 pulgadas (5,08 cm) se revistió con iridio durante 30 segundos, usando un revestidor turbo plasma "Emitech K575X" para hacer a las muestras reflectantes bajo luz iluminada. La sección transversal de moldeo revestida se iluminó con una luz reflejada y se usó un microscopio estéreo Leica MZ-16 a baja amplificación (escala de 2 mm) para capturar imágenes digitales de los defectos de tipo burbuja usando una cámara digital Nikon DMX y software "ACTI".

## ES 2 750 647 T3

La densidad se mide según la norma ASTM D 792.

El índice de fluidez (MFR) o I<sub>2</sub> de las muestras se mide usando la norma ASTM D 1238, condición 230°C, 2,16 kg. El índice de fluidez (MI) se mide usando la norma ASTM D 1238, condición 190°C, 2,16 kg. El índice de fluidez (MFR) o I<sub>10</sub> de las muestras se mide usando la norma ASTM D1238, condición 230°C, 10 kg. El índice de fluidez (MI) se mide usando la norma ASTM D 1238, condición 190°C, 10 kg.

### Ejemplos

Materiales compuestos de bloques cristalinos

El material compuesto de bloques cristalinos de los presentes Ejemplos se indica por CBC1 y CBC2. Se preparan usando dos reactores continuos de tanque agitados (CSTR) conectados en serie. El primer reactor fue aproximadamente de 54,6 L (12 galones) de volumen, mientras que el segundo reactor fue aproximadamente de 118,2 L (26 galones). Cada reactor está hidráulicamente lleno y se fija para funcionar en condiciones estacionarias. Los monómeros, hidrógeno, catalizador-1, co-catalizador-1, co-catalizador-2 y CSA-1 se suministran al primer reactor según las condiciones de procedimiento esbozadas en la Tabla A. Los contenidos del primer reactor como se describen en la Tabla A fluyen a un segundo reactor en serie. Al segundo reactor se añaden monómeros, disolvente, hidrógeno, catalizador-1, co-catalizador-1, y opcionalmente co-catalizador-2, adicionales.

Catalizador-1 ([[rel-2',2''-[(1R,2R)-1,2-ciclohexanodiilbis(metilenoxi-κO)] bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1'-bifenil]-2-olato-κO]](2-)]dimetil-hafnio) y co-catalizador-1, una mezcla de sales de metil-di-alquil(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>)-amonio de tetrakis(pentafluorofenil)borato, preparado por reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HC1 y Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], sustancialmente como se describe en el documento USP 5.919.983, Ej. 2., se compran de Boulder Scientific y se usan sin purificación adicional.

CSA-1 (dietilzinc o DEZ) y co-catalizador-2 (metilalumoxano modificado (MMAO)) se compraron de Akzo Nobel y se usaron sin purificación adicional. El disolvente para las reacciones de polimerización es una mezcla de hidrocarburos (ISOPAR®E) obtenible de ExxonMobil Chemical Company y purificado a través de lechos de tamices moleculares 13-X antes de usar.

Tabla A. Condiciones de proceso en reactor para producir materiales compuestos de bloques cristalinos

Material	CBC1		CBC2	
	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor
Temp. de control del reactor (°C)	140	135	141	135
Alimentación de disolvente (kg/hr) ((lb/hr))	96,2 (212)	111,1 (245)	109,8 (242)	111,1 (245)
Alimentación de propileno (kg/hr) ((lb/hr))	2,48 (5,46)	22,4 (49,3)	2,47 (5,44)	22,1 (48,76)
Alimentación de etileno (kg/hr) ((lb/hr))	21,4 (47,1)	0,0	21,3 (47,0)	0,0
Alimentación de hidrógeno SCCM)	9,6	9,9	9,5	0,0
Conc. de etileno en reactor (g/L)	3,84	--	4,41	--
Conc. de propileno en reactor (g/L)	--	2,00	--	2,26
Eficiencia del catalizador (gPoli/gM) *1,0E6	0,86	0,025	0,706	0,075
Flujo de catalizador (kg/hr) ((lb/hr))	0,89 (1,96)	0,97 (2,14)	0,21 (0,47)	0,81 (1,78)
Conc. de catalizador	30	900	150	500

## ES 2 750 647 T3

(ppm)				
Flujo de co-catalizador-1 (kg/hr) ((lb/hr))	0,67 (1,47)	0,98 (2,16)	0,64 (1,41)	0,51 (1,12)
Conc. co-catalizador-1 (ppm)	400	7500	500	8000
Flujo de co-catalizador-2 (kg/hr) ((lb/hr))	0	0,14 (0,30)	0,54 (1,18)	0,34 (0,75)
Conc. co-catalizador-2 (ppm)	0	2686	1993	1993
Flujo de DEZ (kg/hr) ((lb/hr))	0,88 (1,94)	0	0,86 (1,89)	0
Conc. de DEZ (ppm)	30000	0	30000	0

Tabla B – Propiedades físicas de materiales compuestos de bloques cristalinos

Ejemplo	MFR (230°C/2,16 kg)	%peso de PP de la separación por HTLC	Mw Kg/mol	Mw/Mn	%peso total de C <sub>2</sub>	Tm (°C) Pico 1 (Pico2)	Tc (°C)	Entalpía de fusión (J/g)
CBC1	7,0	14,2	128	4,0	46,9	132 (108)	91	97
CBC2	7,5	19,4	109	2,8	48,3	129 (108)	91	91

Tabla C. Cálculo del índice de material compuesto de bloques cristalinos

Muestra	%peso de iPP	%peso de EP	%peso de C <sub>2</sub> en EP	Índice de material compuesto de bloques cristalinos
CBC1	50	50	90	0,707
CBC2	50	50	90	0,633

### Materiales

Tabla 1 Descripción de materiales

Material	Descripción
CBC1	50/50 EP/iPP, 90% en peso de C2 en EP, MFR 7,0
CBC2	50/50 EP/iPP, 90% en peso de C2 en EP, MFR 7,5
PP1	PP homopolímero, DH375, Densidad = 0,900 g/cm <sup>3</sup> , MFR = 4,0 g/10min (@230°C, 2,16 kg), Braskem
PP2	PP homopolímero, DH542,01, Densidad = 0,900 g/cm <sup>3</sup> , MFR = 12 g/10min (@230°C, 2,16 kg), Braskem
PP3	PP homopolímero, PD702, Densidad = 0,900 g/cm <sup>3</sup> , MFR = 35 g/10min (@230°C, 2,16 kg), LyondellBasell Industries
PP4	PP homopolímero usando catalizador metaloceno, Achieve 1605, Densidad = 0,900 g/cm <sup>3</sup> , MFR = 32 g/10min (@230°C, 2,16 kg), ExxonMobil Chemical
HDPE1	HDPE DMDA 6400, Densidad = 0,961 g/cm <sup>3</sup> , MI = 0,8 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
HDPE2	HDPE DMDA 8907, Densidad = 0,952 g/cm <sup>3</sup> , MI = 6,7 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
HDPE3	HDPE DMDA 8920, Densidad = 0,956 g/cm <sup>3</sup> , MI = 20 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
HDPE4	HDPE DMDA 8007, Densidad = 0,965 g/cm <sup>3</sup> , MI = 8,25 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company

## ES 2 750 647 T3

	Company
MDPE1	DOWLEX™ 2432E, Densidad = 0,939 g/cm <sup>3</sup> , MI = 7 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
MDPE2	DMDA 3135, Densidad = 0,938 g/cm <sup>3</sup> , MI = 3,5 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
POE1	ENGAGE™ 8100; Densidad = 0,870 g/cc, MI = 1 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
POE2	ENGAGE™ 8842; Densidad = 0,857 g/cc, MI = 1 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
OBC1	Copolímero de bloques de etileno octeno INFUSE™ 9077, Densidad = 0,870 g/cc, MI = 0,5 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
OBC2	INFUSE™ 9100; copolímero de bloques de etileno octeno, Densidad = 0,877 g/cm <sup>3</sup> , MI = 1,0 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
OBC3	INFUSE™ 9500; copolímero de bloques de etileno octeno, Densidad = 0,877 g/cm <sup>3</sup> , MI = 5,0 g/10min (@190°C), The Dow Chemical Company
PBE1	VERSIFY™ 2400; Densidad = 0,858 g/cm <sup>3</sup> , MFR = 2,0 g/10min (@232°C, 2,16 kg), The Dow Chemical Company
AO1	Antioxidante, Irganox B225, BASF
AO2	Antioxidante, Irgastab FS042, CAS #: 143925-92-2, BASF

Ejemplos 3-4, comparativos 1-2, A-F

### Métodos

- 5 Las formulaciones de las mezclas se combinaron usando un mezclador Haake Rheomix que gira a 50 RPM, de acuerdo con las composiciones mostradas en la Tabla 2. El mezclador se precalienta a 190°C. La mezcla se mantiene durante 5 minutos después de asegurar el pistón.

Tabla 2

Combinación de composiciones

Ej.	PP1	HDPE1	CBC1	POE1	PBE1	OBC1	OBC2	AO1
A	60	40	--	--	--	--	--	0,2
B	54	36	--	10	--	--	--	0,2
C	54	36	--	--	10	--	--	0,2
D	54	36	--	--	--	--	10	0,2
E	54	36	--	--	--	10	--	0,2
F	54	36	10	--	--	--	--	0,2
1*	54	36	5	5	--	--	--	0,2
2*	54	36	5	--	5	--	--	0,2
3	54	36	5	--	--	--	5	0,2
4	54	36	5	--	--	5	--	0,2

\* Este Ejemplo no está dentro del alcance de la invención reivindicada actualmente

### 10 Resultados

- 15 El conjunto de datos para estudiar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las propiedades mecánicas se tabula en la Tabla 3 y se muestra en la Figura 2. Los Ejemplos 1 a 4 proporcionan mejor equilibrio de resistencia al impacto/módulo frente a los ejemplos comparativos A a F. Por ejemplo, cada uno de los Ejemplos 1 a 4 proporciona un buen alargamiento en rotura (tal como al menos 12%), un buen módulo de tracción (tal como al menos 896,3 MPa (130000 psi) posiblemente con un límite superior de 6894,8 MPa (1000000 psi)), una buena tenacidad (tal como al menos 0,68 Nm (6,0 pulgadas\*lbf) posiblemente con un límite superior de 11,3 Nm (100 pulgadas\*lbf), un buen límite elástico (tal como al menos 26,2 MPa (3800 psi) posiblemente con un límite superior de 68,9 MPa (10000 psi), un buen impacto Izod @ 23°C (tal como al menos 10 KJ/m<sup>2</sup> posiblemente con un límite superior de 1000 KJ/m<sup>2</sup>), y un buen impacto Izod @ 0°C (tal como al menos 10 KJ/m<sup>2</sup> posiblemente con un límite superior de 1000 KJ/m<sup>2</sup>). La Figura 3 muestra la estabilidad morfológica del Ej. 1 tras enfriamiento lento a 5°C, mientras que la fase dispersa se fusionó significativamente tras el enfriamiento lento para el Ej. B.

Tabla 3

Resultados de mezclas de PP/HDPE vírgenes (5°C/min)

Ej.	Alargamiento en barra (%)	Módulo diez (MPa) ((psi))	Tenacidad (Nm) ((pulgadas*lbft))	Límite elástico (MPa) ((psi))	Impacto Izod a 23°C (KJ/m <sup>2</sup> )	Impacto Izod a 0°C (KJ/m <sup>2</sup> )
A	5,3	1017,9 (147631)	0,27 (2,4)	27,5 (3990)	2,1	1,6
B	13,5	839,9 (121823)	0,84 (7,4)	24,2 (3509)	6,8	5,4
C	27,2	804,8 (116720)	1,64 (14,5)	21,3 (3089)	7,1	5,0
D	21,6	849,5 (123209)	1,40 (12,4)	21,8 (3163)	11,0	8,1
E	25,9	799,8 (115994)	1,43 (12,7)	16,6 (2404)	11,8	10,7
F	11,3	953,6 (138306)	0,82 (7,3)	31,1 (4516)	6,9	4,5
1*	18,2	899,5 (130467)	1,38 (12,2)	28,8 (4177)	11,8	7,0
2*	12,5	914,1 (132582)	0,87 (7,7)	27,7 (4018)	10,6	5,8
3	23,9	921,6 (133662)	1,75 (15,5)	27,8 (4029)	13,7	8,0
4	20,5	924,4 (134069)	1,49 (13,2)	26,7 (3867)	15,7	10,1

\* Este ejemplo no está dentro del alcance de la invención reivindicada actualmente

Ejemplos 5 y 6, comparativos G y H

## 5 Experimental

Las formulaciones de la Tabla 5 se prepararon en un mezclador BUSS, se granularon y después se enviaron para ser molidas criogénicamente. Además, se incluyó una muestra de DOWLEX™ 2432 (Ej. G) para ser molida también criogénicamente para que esta muestra se use como referencia. Las formulaciones de las mezclas se combinan usando un mezclador BUSS (MKD/B 46-15LD), granuladas con un cortador acuático. Los glóbulos se muelen criogénicamente a una típica especificación de polvo como se muestra en la Tabla 6. Los polvos se moldearon después por compresión según la norma ISO 293-2004 en donde los polvos se cargaron en un almacén, se colocaron en el molde (180C) y se cerraron a un nivel bajo de presión (0,6-1,2 MPa (6-12 bar)) durante un tiempo de precalentamiento de 10 minutos. Después se cerró el molde a alta presión (8 MPa (80 bar)) durante 2 minutos. Después el material se deja enfriar a una velocidad de enfriamiento de 15C +/- 5C/min hasta que las muestras están lo suficientemente frías como para separarlas del molde.

Tabla 5

Compuestos de rotomoldeo

Muestra	PP2	HDPE2	CBC2	OBC1	AO1
5	53,8	36	5	5	0,2
6	52,3	35	5	7,5	0,2
G	54,8	37,5	0	7,5	0,2

Tabla 6

Parámetros de molienda en polvo

Fracción	Tamaño (µm) (micrómetros)
Max 1%	mayor que 600 µm
5-20%	~425 µm
25-40%	~300 µm
20-35%	~212 µm
Max 15%	menor que 150 µm

Tabla 7

Propiedades físicas

5

Muestra		5	6	G	H
Propiedades de gránulos moldeados por compresión	Módulo de flexión (MPa)	1209	1188	1134	781
	Charpy +23°C (kJ/m <sup>2</sup> )	10,9	15,2	5,9	11,2
	Charpy +0°C (kJ/m <sup>2</sup> )	7,3	9,4	5,6	8,0
	Charpy -20°C (kJ/m <sup>2</sup> )	5,0	7,0	4,5	6,6
	ESCR Bell (10% lg, hrs)	461	693	384	20
Propiedades de polvos moldeados por compresión	Módulo de flexión (MPa)	1200	1188	1140	785
	Límite elástico (MPa)	23,6	22,0	17,5	18,6
	Límite de deformación (%)	5,9	7,2	21,3	12,1
	Charpy +23°C (kJ/m <sup>2</sup> )	10,0	12,0	6,2	11,6
	Charpy +0°C (kJ/m <sup>2</sup> )	7,0	7,2	4,6	8,3
	Charpy -10°C (kJ/m <sup>2</sup> )	5,2	6,1	5,0	6,7
	Dardo +23°C (J)	21,5	23,2	6,8	19,5
	Dardo -20°C (J)	6,4	27,3	2,8	23,6

Resultados

10 Como se puede ver en la Tabla 7, cuando se añade CBC a los sistemas de HDPE/PP/OBC se produce un aumento en el rendimiento del impacto mientras que al mismo tiempo la rigidez de las formulaciones se mantiene, lo que proporciona una formulación que muestra un impacto mejorado respecto a las muestras no compatibilizadas y rigidez e impacto mejorados respecto a las muestras DOWLEX™. El efecto del CBC se ve en las micrografías obtenidas en las muestras en donde se observa una morfología más fina cuando se añade CBC al sistema.

15 Además se ve la gran mejoría en la ESCR de las muestras cuando se incluye PP. Esta es una propiedad útil en aplicaciones tales como el rotomoldeo en donde se usan materiales para el almacenamiento de productos químicos. Tales compuestos superarían el problema de tener que probar y usar PE de peso molecular muy alto para obtener suficiente ESCR, pero al mismo tiempo sacrificar la procesabilidad. Estos materiales mostrados en la presente invención tienen el potencial de combinar la procesabilidad y ESCR.

## ES 2 750 647 T3

### Ejemplos 7-10

#### Experimental

5 Las formulaciones de mezclas se combinan usando una extrusora de doble husillo W&P ZSK25, de acuerdo con las formulaciones mostradas en la Tabla 8. Para las formulaciones de la Tabla 8, se puede añadir A02 en vez de, o además de, A01. La extrusora tiene 8 zonas calentadas, que se establecieron en 140, 190, 190, 190, 190, 190, 190, y 190°C, respectivamente. La velocidad del husillo se ejecuta a 400 rpm, con un par en 50-60% y una velocidad de alimentación de 18,1 kg/hr (40 lbs hr-1). La temperatura de fusión del polímero se mide en 218°C. Los glóbulos se preparan como tales con un cortador de hilo. Los glóbulos se trituran criogénicamente usando una pantalla de malla 35/500 μm (micrómetros). Los polvos se rotomoldean con un Rotoline DC 2.50 XT con un eje mayor a 6 rpm y un eje menor a 1,5 rpm. La dimensión del molde es (33,0x33,0x10,2 cm (13x13x4 pulgadas)). Las condiciones típicas de moldeo se muestran en la Tabla 9.

Tabla 8

Formulación

Ej.	PP3	PP4	HDPE2	HDPE3	CBC1	OBC3	AO2	AO1
7	52,3	--	35	--	5	7,5	0	0,2
8	52,2	--	35	--	5	7,5	0,1	0,2
9	--	52,2	35	--	5	7,5	0,1	0,2
10	52,2	--	--	35	5	7,5	0,1	0,2

15

Tabla 9

Condiciones de rotomoldeo

Tamaño de granalla (kg) ((lbs))	Punto fijado de temperatura del horno (°C) ((°F))	Tiempo de cocción (minutos)	Bruma de agua (minutos)	Tiempo de enfriamiento total (minutos)	Tiempo de ciclo total (minutos)
1,4 (3)	260 (500)	17	25	2	42

20 Las propiedades de las piezas rotomoldeadas se muestran en la Tabla 16. El Ej. 7 muestra la formación de burbujas en el interior de la placa. Los Ej. 8 a 10 están virtualmente libres de burbujas. El Ej. 9 tiene algunas burbujas superficiales en el lado del molde, pero no hay burbujas internas. La adición de alquil-hidroxilamina (AO2) ayuda a la fusión de polvos y separación de burbujas internas. En consecuencia, en realizaciones ejemplares, las piezas rotomoldeadas están sustancialmente libres de burbujas internas y/o en general sustancialmente libres de burbujas (lo que incluye burbujas superficiales y burbujas internas).

25

Tabla 10

Formación de burbujas y propiedades físicas

Ej.	Burbuja	Flexión de 1% (MPa) ((ksi))	Resistencia Izod a 23°C (kJ/m <sup>2</sup> )	Resistencia Izod a 0°C (kJ/m <sup>2</sup> )	Resistencia Izod a -18°C (kJ/m <sup>2</sup> )
7	Burbuja interior	841,2 (122)	7,1	4,8	3,9
8	Libre de burbujas	937,7 (136)	8,3	6,1	5,9
9	Libre de burbujas	861,8 (125)	8,5	5,7	5,2
10	Libre de burbujas	972,2 (141)	6,0	4,6	4,1

### Ejemplos 11 y 12, comparativos J-L

#### Experimental

30 Las formulaciones de mezcla se combinaron usando una extrusora de doble husillo W&P ZSK25. Las formulaciones

## ES 2 750 647 T3

se muestran en la Tabla 11. Para las formulaciones de la Tabla 11, se puede añadir A02 en vez de, o además de, A01. Solo el porcentaje de modificador añadido se muestra en las tablas, siendo el resto los materiales de la matriz. Las muestras se moldean por compresión y se enfrían a 5°C min-1 entre placas enfriadas usando agua circulante.

Tabla 11

5

Formulaciones

Ej.	PP3	HDPE4	MDPE2	CBC1	OBC3	POE2	AO1
J	--	--	100	--	--	--	--
K	--	85	--	--	--	15	0,1
L	30	55	--	--	15	--	0,1
11	30	50	--	5	15	--	0,1
12	30	--	57,5	5	7,5	--	0,1

Las propiedades de las piezas moldeadas por compresión se muestran en la Tabla 12. El Ej. J (MDPE) tiene buena tenacidad Izod, pero bajo módulo. El Ej. K tiene buen módulo y tenacidad, pero baja ESCR (esperada). El Ej. L, que es una mezcla no compatibilizada, muestra una mala resistencia al impacto. Los Ej. 11 y 12 muestran una propiedad equilibrada de un buen módulo (tal como al menos 655,0 MPa (95 ksi) posiblemente con un límite superior de 6894,8 MPa (1000 ksi)), una buena tenacidad frente al impacto, y buena ESCR (esperada). Por ejemplo, el impacto Izod @ 23°C puede ser al menos 10 KJ/m<sup>2</sup> posiblemente con un límite superior de 1000 KJ/m<sup>2</sup>, el impacto Izod @ 0°C puede ser al menos 10 KJ/m<sup>2</sup> posiblemente con un límite superior de 1000 KJ/m<sup>2</sup>, y el impacto Izod @ -18°C puede ser al menos 9 KJ/m<sup>2</sup> posiblemente con un límite superior de 1000 KJ/m<sup>2</sup>.

10

15

Tabla 12

Propiedades físicas

Ej.	Flexión de 1% (MPa) ((ksi))	Resistencia Izod a 23°C (kJ/m <sup>2</sup> )	Resistencia Izod a 0°C (kJ/m <sup>2</sup> )	Resistencia Izod a -18°C (kJ/m <sup>2</sup> )
J	606,7 (88)	30,2	12,6	12,7
K	875,6 (127)	55,7	50,4	10,0
L	786,0 (114)	6,4	4,6	5,1
11	958,4 (139)	26,8	10,2	9,9
12	696,4 (101)	52,0	51,1	44,5

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende:
- a) uno o más poli(etileno)s;
  - b) uno o más poli(propileno)s;
  - 5 c) uno o más elastómeros poliolefinicos; y
  - d) un material compuesto de bloques cristalinos que comprende tres componentes:
    - i) un polímero cristalino a base de etileno,
    - ii) un polímero cristalino a base de propileno, y
    - 10 iii) un copolímero de bloques que tiene un bloque cristalino a base de etileno y un bloque cristalino a base de propileno,
- en donde la composición del componente i) es la misma que el bloque cristalino a base de etileno del copolímero de bloques y la composición del componente ii) es la misma que el bloque cristalino de propileno del copolímero de bloques;
- 15 en donde el uno o más elastómeros poliolefinicos incluye un copolímero de bloques olefinicos que tiene un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
2. La composición como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el copolímero de bloques comprende de 5% en peso a 95% en peso de bloques cristalinos a base de etileno y de 95% en peso a 5% en peso de bloques cristalinos de propileno.
- 20 3. La composición como se reivindica en la reivindicación 1 ó reivindicación 2, en donde el copolímero de bloques comprende de 30 a 70% en peso de bloques cristalinos a base etileno y 70 a 30% en peso de bloques cristalinos de propileno.
4. La composición como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la cantidad del uno o más elastómeros poliolefinicos es de 1% en peso a 45% en peso, basado en el peso total de la composición.
- 25 5. La composición como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el bloque cristalino a base de etileno incluye al menos 85% en peso de etileno y el polímero a base de propileno es poli(propileno) isotáctico.
6. La composición como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los copolímeros de bloques incluyen de 40% en peso a 60% en peso de bloques cristalinos de propileno, y un resto de bloques cristalinos a base de etileno basados en el peso total de los copolímeros de bloques.
- 30 7. Un artículo preparado usando la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Un artículo rotomoldeado, preparado usando la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Un procedimiento de rotomoldeo realizado usando la composición como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

Figura 1

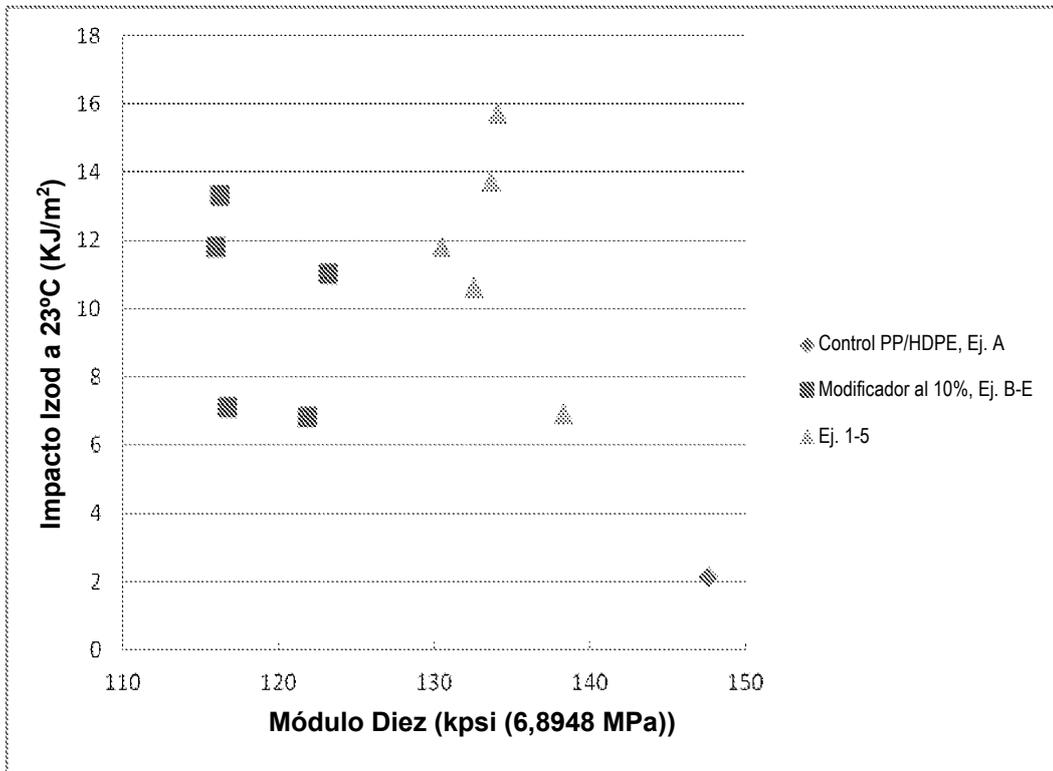


Figura 2

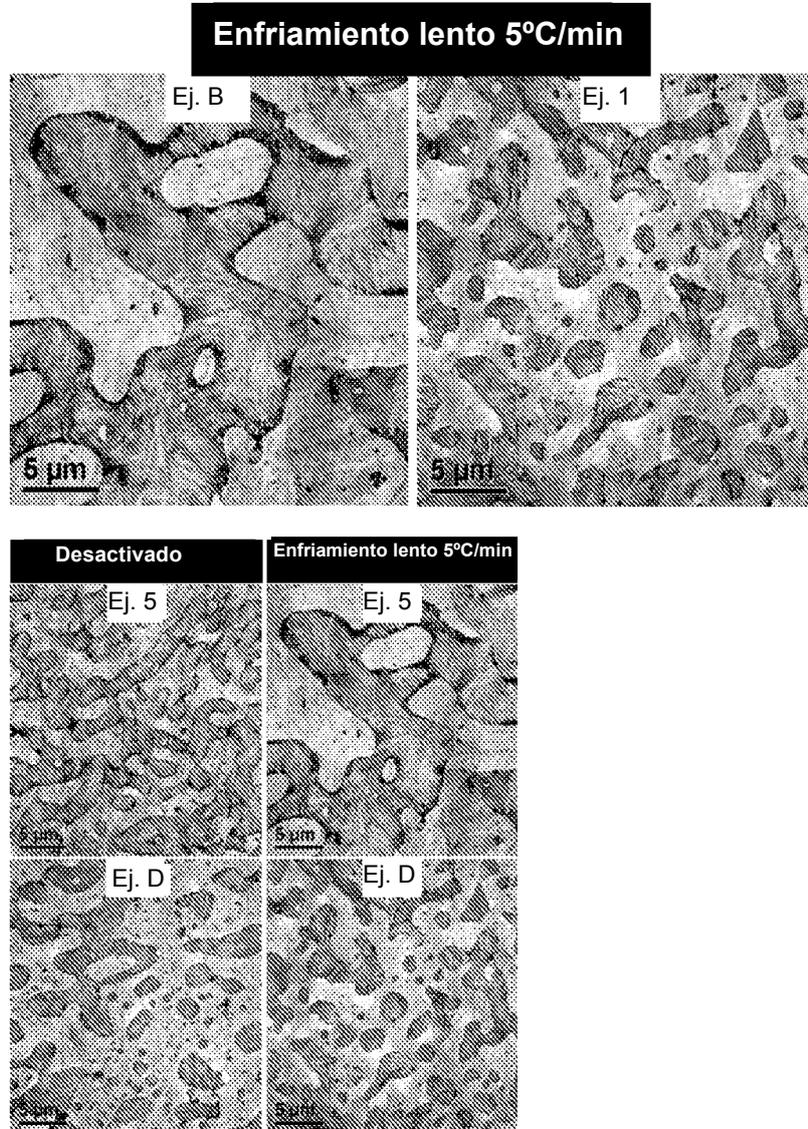


Figura 3

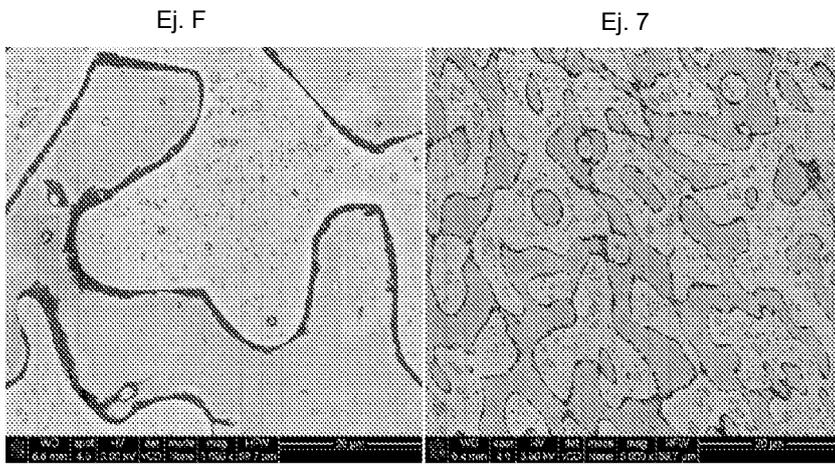


Figura 4

