

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 716**

51 Int. Cl.:

C08F 210/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2017 PCT/US2017/043674**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018 WO18022588**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2017 E 17746353 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3491033**

54 Título: **Sistemas de catalizadores mixtos para la producción de elastómeros multimodales**

30 Prioridad:

29.07.2016 US 201662368244 P

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

21.12.2020

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**CARNAHAN, EDMUND M.;
FONTAINE, PHILIP P.;
IVERSON, CARL N.;
MUNRO, JEFFREY C.;
PEARSON, DAVID M. y
WALTON, KIM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 799 716 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

Sistemas de catalizadores mixtos para la producción de elastómeros multimodales

Campo técnico

- 5 Las realizaciones de la presente divulgación se refieren a elastómeros multimodales, y específicamente se refieren a elastómeros de poliolefina multimodales producidos a partir de la polimerización de olefinas usando sistemas catalíticos mixtos.

Antecedentes

- 10 Los elastómeros basados en olefinas que comprenden etileno y α -olefinas se producen a través de diversos sistemas catalíticos. La selección de dichos sistemas catalíticos usados en el proceso de polimerización de los polímeros basados en olefinas es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de dichos polímeros basados en olefinas. Se han añadido muchos polímeros y materiales diferentes a las formulaciones poliméricas para mejorar la resistencia al impacto o mantener la resistencia al impacto al tiempo que se mejoran otras propiedades. Por ejemplo, las olefinas termoplásticas (TPO) son formulaciones poliméricas de uso común, debido a las propiedades deseables de resistencia al impacto.

- 15 Las TPO a menudo se producen a partir de mezclas de un material elastomérico tal como copolímeros aleatorios basados en etileno, caucho de etileno/propileno (EPM) o terpolímero de monómero de etileno/propileno dieno (EPDM) y un material más rígido tal como el polipropileno isotáctico. Se pueden añadir otros materiales o componentes a la formulación dependiendo de la aplicación, que incluyen los materiales de carga tal como el talco. Las TPO a menudo se caracterizan por un equilibrio de rigidez (módulo) e impacto a baja temperatura, y temperaturas de uso amplias.
- 20 Las TPO a menudo se moldean por inyección dando artículos para su uso en muchas aplicaciones, que incluye la lámina exterior de parachoques de automóviles, los paneles de instrumentos, los pilares y las cubiertas de airbags. Para los compuestos de TPO, se buscan viscosidades que permitan un llenado fácil con respecto al uso previsto, así como una capacidad de fluidez mejorada en trayectos de flujo largos y delgados.

- 25 Los elastómeros multimodales son modificadores de impacto eficaces para su uso en las TPO. Sin embargo, los elastómeros multimodales deben controlarse de modo que no tengan grandes cantidades de ramificaciones de cadena larga y alta viscosidad, lo que puede ser perjudicial al mezclar los elastómeros multimodales en las TPO. En consecuencia, puede haber una necesidad continua de elastómeros multimodales mejorados y métodos para fabricarlos.

Compendio

- 30 Las realizaciones de la presente divulgación satisfacen esta necesidad al producir elastómeros multimodales mediante polimerización de olefinas con un sistema de catalizador mixto, específicamente, un catalizador de geometría restringida y un catalizador de bifenilfenol. El producto de elastómero multimodal de la presente divulgación puede tener una fracción de alto peso molecular eficaz para usar como un modificador de impacto, pero con una baja viscosidad de cizalla suficiente para mezclar en las TPO.

- 35 De acuerdo con una realización de la presente divulgación, el elastómero multimodal comprende un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina, en donde el elastómero multimodal comprende: de 20 a 90% en peso de una fracción de alto peso molecular (HMW), en donde la fracción HMW tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 50 kg/mol, cuando se mide de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel (GPC), y en donde la fracción HMW comprende al menos 35% en peso de etileno y al menos 30% en peso del comonómero de α -olefina; una fracción de bajo peso molecular (LMW), en donde la fracción LMW tiene un Mn de 4 a 25 kg/mol, y en donde la fracción LMW comprende al menos 50% en peso de etileno y al menos 29% en peso del comonómero de α -olefina, la relación del Mn de la fracción HMW con respecto a al Mn de la fracción de LMW es de al menos 5 a 1; en donde el elastómero multimodal tiene una densidad entre 0,853 a 0,875 g/cm³, una viscosidad de cizalla a 100 rad/s de menos de 2.500 Pa-s, y una viscosidad de cizalla a 0,1 rad/s de menos de 120.000 Pa-s.

- 45 Una realización adicional está dirigida a olefinas termoplásticas que comprenden el elastómero multimodal y el polipropileno.

- De acuerdo con un método para producir el elastómero multimodal, en donde dicho método comprende añadir a un sistema de reactor, que incluye uno o múltiples reactores, al menos un monómero de etileno, al menos un comonómero de α -olefina, un primer catalizador que comprende un complejo de bifenilfenol y un segundo catalizador que comprende un complejo de geometría restringida. El método comprende además producir el elastómero multimodal mediante polimerización en disolución a una temperatura de al menos 100°C. El elastómero multimodal comprende del 20 al 90% en peso de una fracción de alto peso molecular (HMW) y una fracción de bajo peso molecular (LMW), en donde la fracción HMW tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 50 kg/mol, cuando se mide de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel (GPC), y en donde la fracción HMW comprende al menos 35%
- 50 en peso de etileno y al menos 30% en peso del comonómero de α -olefina, y en donde la fracción LMW tiene un Mn de 4 a 25 kg/mol, y en donde la fracción LMW comprende al menos 50% en peso de etileno y al menos 29% en peso

del comonomero de α -olefina. Además, el elastómero multimodal comprende: una relación del Mn de la fracción HMW con respecto al Mn de la fracción LMW de al menos 5 a 1; una densidad entre 0,853 a 0,875 g/cm³; una viscosidad de cizalla a 100 rad/s de menos de 2.500 Pa-s; y una viscosidad de cizalla a 0,1 rad/s de menos de 120.000 Pa-s.

5 Las características y ventajas adicionales de las realizaciones se expondrán en la descripción detallada y en las reivindicaciones que siguen, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o se reconocerán al llevar a la práctica las realizaciones descritas en la presente memoria.

Breve compendio de las figuras

10 Debe entenderse que tanto la descripción anterior como la siguiente describen diversas realizaciones y están destinadas a proporcionar una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter del objeto de estudio reivindicado. Los dibujos anexos se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de las diversas realizaciones, y se incorporan y constituyen una parte de esta memoria descriptiva. Los dibujos ilustran las diversas realizaciones descritas en el presente documento y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios y operaciones del objeto de estudio reivindicado.

15 La Figura 1 es una curva GPC que representa datos para elastómeros multimodales y monomodales de acuerdo con una o más realizaciones de la presente divulgación.

La Figura 2 es una representación gráfica de los datos de reología de la Espectroscopia Dinámica Mecánica (DMS) a 190°C para elastómeros multimodales y monomodales de acuerdo con una o más realizaciones de la presente divulgación.

Descripción detallada

20 Las realizaciones de la presente divulgación están dirigidas a un elastómero multimodal que comprende un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina.

25 El término "multimodal", como se usa en la presente memoria, significa que la distribución de peso molecular (MWD) en una curva de cromatografía de permeación de gel (GPC) presenta dos o más polímeros componentes, por ejemplo, dos o más picos o en donde un polímero componente incluso puede estar como una joroba, hombro o cola, con respecto a la MWD de los otros polímeros componentes.

30 En una o más realizaciones de la presente divulgación, el elastómero multimodal puede ser un elastómero bimodal. El término "bimodal", como se usa en la presente memoria, significa que la MWD en una curva de GPC presenta dos polímeros componentes en donde un polímero componente incluso puede estar como una joroba, hombro o cola con respecto a la MWD del otro polímero componente. Una MWD bimodal puede deconvolucionarse en dos componentes principales: una fracción de polímero a base de etileno de alto peso molecular (HMW) y una fracción de polímero a base de etileno de bajo peso molecular (LMW). Como se describe más adelante, la fracción de HMW puede tener un peso molecular promedio en número (Mn) mayor de acuerdo con GPC y un contenido de comonomero de α -olefina mayor o menor que la fracción de LMW. Después de la deconvolución, se puede obtener el Mn y el peso molecular promedio en peso (Mw) de cada componente.

35 Elastómero multimodal

40 El elastómero multimodal comprende del 20 al 90% en peso de la fracción HMW, en donde la fracción HMW tiene un Mn de al menos 50 kg/mol, cuando se mide de acuerdo con GPC. En realizaciones adicionales, el elastómero multimodal puede comprender del 30 al 90% en peso, o del 50 al 85% en peso, o del 50% en peso al 70% en peso de la fracción HMW. Además, en otras realizaciones, la fracción de HMW puede tener un Mn superior a 75 kg/mol, o superior a 100 kg/mol, o superior a 150 Kg/mol, o superior a 200 kg/mol. Dicho de otra manera, los intervalos adecuados para el peso molecular de la fracción HMW incluyen de 50 kg/mol a 600 kg/mol, o de 100 kg/mol a 400 kg/mol, o de 150 kg/mol a 300 kg/mol.

45 El elastómero multimodal puede comprender una fracción LMW que tiene un Mn de 4 a 25 kg/mol. En realizaciones adicionales, la fracción LMW puede ser de 5 kg/mol a 25 kg/mol, o de 7 kg/mol a 25 kg/mol, o de 10 kg/mol a 20 kg/mol. Además, el elastómero multimodal puede incluir del 10 al 70% en peso, o del 20 al 60% en peso, o del 30 al 50% en peso de la fracción LMW.

50 En una o más realizaciones, la relación del Mn de la fracción HMW con respecto al Mn de la fracción LMW es de al menos 5 a 1, o de al menos 8 a 1, o de al menos 10 a 1. Sin estar limitado por la teoría, cuanto mayor sea el Mn de la fracción HMW y cuanto menor sea el Mn de la fracción LMW, garantiza que el elastómero multimodal pueda mejorar las propiedades de modificación del impacto del TPO, al tiempo que garantiza una buena procesabilidad al mezclar en TPO y durante los procesos de TPO, tales como el moldeo por inyección. Las propiedades de modificación de impacto del elastómero multimodal pueden atribuirse en gran parte al mayor Mn de la fracción HMW, mientras que los beneficios de procesamiento del elastómero multimodal son en gran parte atribuibles a la fracción LMW. Como se ilustrará más adelante, el sistema de catalizador mixto provoca la variación deseada en Mn entre las fracciones LMW y HMW.

Como se indicó anteriormente, el elastómero multimodal comprende etileno y un comonomero de α -olefina en forma polimerizada. Los comonomeros de α -olefina adecuados pueden incluir los que contienen de 3 a 20 átomos de carbono (C_3 - C_{20}). En algunas realizaciones, la α -olefina puede ser una α -olefina C_4 - C_{20} , una α -olefina C_4 - C_{12} , una α -olefina C_3 - C_{12} , una α -olefina C_3 - C_{10} , una α -olefina C_3 - C_8 , una α -olefina C_4 - C_8 , o una α -olefina C_6 - C_8 . En algunas realizaciones, los comonomeros de α -olefina se seleccionan del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. En una realización específica, el comonomero de α -olefina es 1-octeno.

Se contemplan diversos niveles de incorporación de comonomero de α -olefina para la fracción HMW y la fracción LMW. Como se analiza más adelante, el grado de incorporación de comonomero de α -olefina depende del sistema de catalizador mixto utilizado, es decir, el catalizador de complejo de geometría restringida (CGC), que impulsa principalmente la polimerización de olefinas de la fracción LMW, y el catalizador de bisfenil fenol (BPP), que impulsa principalmente la polimerización de olefinas de la fracción HMW. En una o más realizaciones, la fracción HMW puede comprender al menos 30% en peso del comonomero de α -olefina, o al menos 40% en peso del comonomero de α -olefina. En otras realizaciones, la fracción LMW puede comprender al menos 29% en peso de comonomero de α -olefina, o al menos 35% en peso del comonomero de α -olefina. En realizaciones adicionales, la fracción HMW y la fracción LMW pueden incluir cada una menos del 50% en peso del comonomero de α -olefina.

También se contemplan varios niveles de incorporación para la fracción HMW. Por ejemplo, la fracción HMW puede incluir al menos 35% en peso de monómero de etileno, o al menos 50% en peso de monómero de etileno, o al menos 60% en peso, o al menos 70% en peso. En otras realizaciones, la fracción LMW puede incluir al menos 50% en peso de monómero de etileno, o al menos 60% en peso de monómero de etileno, o al menos 70% en peso de monómero de etileno.

En realizaciones adicionales, el porcentaje en peso del comonomero de α -olefina incorporado en la fracción HMW es mayor que el porcentaje en peso del comonomero de α -olefina incorporado en la fracción LMW. Además, el porcentaje en peso del comonomero de α -olefina en la fracción HMW es de al menos 4% en peso mayor, o de al menos 5% en peso mayor, o de al menos 10% en peso mayor, o de al menos 15% en peso mayor que el porcentaje en peso del comonomero de α -olefina en la fracción LMW. Mientras que el elastómero multimodal puede producirse en reactores sencillos o dobles, pudiendo lograr los sistemas de reactor dual una mayor diferencia entre la cantidad de comonomero de α -olefina incorporada en la fracción HMW frente a la cantidad de comonomero de α -olefina incorporada en la fracción LMW.

En una o más realizaciones, el elastómero multimodal puede tener una densidad inferior a $0,900 \text{ g/cm}^3$ medida según la norma ASTM D792. En realizaciones adicionales, el elastómero multimodal tiene una densidad de $0,850$ a $0,880 \text{ g/cm}^3$, o de $0,853$ a $0,875 \text{ g/cm}^3$, o de $0,860$ a $0,875 \text{ g/cm}^3$.

Para demostrar la reología y la procesabilidad deseadas, el elastómero multimodal puede tener una viscosidad de cizalla a $0,1 \text{ rad/s}$ ($V_{0,1}$) de menos de $120.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o menos de $90.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o menos de $60.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y una viscosidad de cizalla a 100 rad/s (V_{100}) de menos de $2.500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o menos de $2.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o menos de $1.200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Se reitera, que el elastómero multimodal descrito anteriormente proporcionará la reología deseada para su dispersión en la TPO y la procesabilidad de moldeo por inyección deseada de la TPO como se demuestra mediante la viscosidad de baja cizalla y alta cizalla.

Métodos para producir el elastómero multimodal

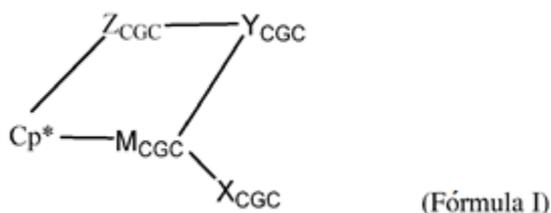
Como se indicó anteriormente, el elastómero multimodal se produce mediante la polimerización de olefinas con un sistema de catalizador mixto. Como se usa en la presente memoria, "catalizador mixto" significa que se usa una combinación de catalizadores, específicamente, un catalizador de complejo de geometría restringida (CGC) y un catalizador de bifenilfenol (BPP); sin embargo, no se requiere que el catalizador CGC y BPP se mezclen o incluso se incluyan en el mismo reactor. El elastómero multimodal se puede fabricar mediante cualquier cantidad de métodos que incluyen *in situ* en un solo reactor o reactores en cascada en serie, o mediante mezclado posterior al reactor. Se pueden utilizar diversos procesos de polimerización, por ejemplo, polimerización en disolución, usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de circuito cerrado, reactores isotérmicos, reactores de depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos.

En una realización, el método para producir el elastómero multimodal comprende añadir a un sistema de reactor el monómero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina en presencia de un catalizador de complejo de bifenilfenol (BPP) y un catalizador de complejo de geometría restringida (CGC), y producir el elastómero multimodal mediante polimerización en disolución a una temperatura de al menos 100°C . Como se usa en esta memoria, "sistema de reactor" puede significar un solo reactor o múltiples reactores en serie o en paralelo. En una realización de un solo reactor, el etileno, el al menos un comonomero de α -olefina y los catalizadores CGC y BPP se añaden a un solo reactor, y la polimerización en disolución produce el elastómero multimodal en ese solo reactor. Se contemplan múltiples metodologías de reacción para las realizaciones de reactor doble. Por ejemplo, se contempla que los reactores puedan estar dispuestos en paralelo de tal manera que el etileno, el al menos un comonomero de α -olefina y el catalizador BPP se usen para producir la fracción de HMW en un reactor, al tiempo que el etileno, el al menos un comonomero de α -olefina y el catalizador CGC se usan para producir la fracción LMW en un segundo reactor.

Posteriormente, las fracciones LMW y HMW se combinan en uno de los reactores para producir el elastómero multimodal.

Se contemplan diversas realizaciones para el catalizador CGC. Como es conocido por los expertos en la técnica, el catalizador de geometría restringida es un sistema catalítico de múltiples componentes que comprende un procatalizador CGC y un cocatalizador, y otros ingredientes opcionales. Como se usa en la presente memoria, los procatalizadores de CGC pueden describirse como que tienen un complejo de coordinación de metal que comprende un metal de los grupos 3-10 o la serie de los lantánidos de la tabla periódica de los elementos y un resto unido a n deslocalizado sustituido con un resto inductor de restricción. El complejo tiene una geometría restringida en el átomo de metal, de modo que el ángulo en el metal entre el centroide del resto unido a n sustituido deslocalizado y el centro de al menos un sustituyente restante es menor que dicho ángulo en un complejo similar que contiene un similar resto unido a n que carece de dicho sustituyente inductor de restricción.

Además, el procatalizador CGC puede definirse por un complejo metálico de Fórmula I:



en la que

M_{CGC} es un metal del grupo 3-10 o de la serie de los lantánidos de la tabla periódica de los elementos; Cp^* es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido unido en un modo de enlace η^5 a M_{CGC} ;

Z_{CGC} es un resto que comprende boro, o un miembro del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos;

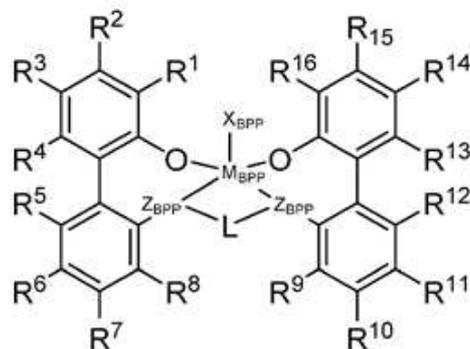
X_{CGC} independientemente en cada aparición es un grupo ligando aniónico o un grupo ligando base de Lewis neutra que tiene hasta 30 átomos que no son de hidrógeno; n es 0, 1, 2, 3, o 4 y es 2 inferior a la valencia de M_{CGC} ; e

Y_{CGC} es un grupo ligando aniónico o no aniónico unido a Z_{CGC} y M_{CGC} que comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y que tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno.

Los cocatalizadores a menudo se denominan cocatalizadores activadores, porque el complejo de fórmula (I) puede activarse mediante la combinación con uno o más cocatalizadores, tal como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados pueden incluir alquil aluminios, aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, así como compuestos formadores iónicos inertes, compatibles, no coordinantes. Los ejemplos de aluminoxanos poliméricos u oligoméricos pueden incluir metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, e isobutilalumoxano. En una o más realizaciones específicas, los ejemplos de cocatalizadores adecuados pueden incluir, pero sin limitación, metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina (RIBS-2), o combinaciones de los mismos.

Se proporcionan más detalles y ejemplos de catalizadores CGC en las patentes de EE.UU. nºs 5.272.236, 5.278.272, 6.812.289 y en la solicitud de patente publicada WO 93/08221.

También se contemplan diversas realizaciones para el catalizador de bisfenilfenol (BPP). Al igual que el catalizador CGC, el catalizador BPP es un sistema catalítico de múltiples componentes que comprende un cocatalizador y un cocatalizador activador, así como otros ingredientes opcionales. El procatalizador de BPP puede comprender un complejo metálico como se muestra en la Fórmula II de la siguiente manera:



(Fórmula II)

en la que M_{BPP} es titanio, circonio, o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3, o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en la que cuando n es 0, X_{BPP} está ausente; y cada X_{BPP} independientemente es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o dos X_{BPP} se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; y X_{BPP} y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en general, neutro; y cada Z_{BPP} independientemente es O, S, N hidrocarbilo (C_1-C_{40}), o P hidrocarbilo (C_1-C_{40}); y L es hidrocarbilenilo (C_2-C_{40}) o heterohidrocarbilenilo (C_2-C_{40}), en la que el hidrocarbilenilo (C_2-C_{40}) tiene una parte que comprende una cadena principal de enlace de 2 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a los que está unido L) y el heterohidrocarbilenilo (C_2-C_{40}) tiene una parte que comprende una cadena principal de enlace de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos Z en la fórmula (I), en la que cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal de enlace de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (C_2-C_{40}) independientemente es un átomo de carbono o heteroátomo, en la que cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, (SiR^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(Rⁿ), en la que independientemente cada R^C se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilo (C_1-C_{40}), cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{40}); y cada Rⁿ es hidrocarbilo (C_1-C_{40}) o está ausente; y cada uno de R¹⁻¹⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), Si (R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(Rⁿ)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O), R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno, y cualquier combinación de los mismos.

En realizaciones adicionales, al menos uno de los sitios R¹⁻¹⁶ pueden ser sustituidos con un grupo Si(Y₁)(Y₂)(Y₃); Y₁ es un hidrocarbilo (C_3-C_{40}) o heterohidrocarbilo (C_2-C_{40}); Y₂ es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}) o heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); Y₃ es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}) o heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), con la condición adicional de que Y₁, Y₂ y Y₃ no sean todos grupos isopropilo; y cada uno de los grupos hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(Rⁿ)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenilo y heterohidrocarbilenilo independientemente no estén sustituidos o estén sustituidos con uno o más sustituyentes R^S, siendo cada R^S independientemente un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un hidrocarbilenilo (C_1-C_{18}) no sustituido, en la que cada R es independientemente un hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido.

Dentro del sistema de catalizador mixto, el catalizador BPP puede incluir el mismo cocatalizador que el CGC o un cocatalizador diferente. Los cocatalizadores BPP adecuados se pueden seleccionar de la lista de cocatalizadores proporcionada anteriormente.

Se proporcionan más detalles y ejemplos de catalizadores BPP en las solicitudes de patente de EE.UU. publicadas nºs 2015/0344602, 2015/0337063, y 2015/0337062, así como en la patente de EE.UU. nº 9.000.108.

Olefina termoplástica

Como se indicó anteriormente, los presentes elastómeros multimodales se incorporan en olefinas termoplásticas (TPO) como modificadores de impacto. De acuerdo con la presente divulgación, la TPO comprende el elastómero multimodal, polipropileno, y realizaciones adicionales opcionales, tales como elastómeros adicionales, materiales compuestos de bloque, cargas, o combinaciones.

Se contemplan diversas cantidades para el elastómero multimodal dentro de la TPO. En una o más realizaciones, la TPO puede comprender del 10 al 40% en peso, o del 15 al 30% en peso de elastómero multimodal, o del 16 al 27% en peso, o del 18 al 25% en peso, basado en el peso total de la composición de TPO.

Polipropileno

El polipropileno de la TPO es un polímero matriz endurecido mediante combinación con la composición de elastómero multimodal. Se consideran adecuadas varias composiciones de polipropileno. La base de polímero de polipropileno puede incluir polipropileno en la forma isotáctica de un polipropileno homopolímero y/o también se pueden usar otras

formas de polipropileno (por ejemplo, sindiotáctico o atáctico). La base de polímero de propileno puede incluir un polipropileno de copolímero aleatorio que tiene un contenido de etileno de 0,5% en peso a 5,0% en peso, basado en el peso total del polipropileno de copolímero aleatorio. La base de polímero de propileno puede incluir de 95% en peso a 100% en peso del polipropileno de copolímero aleatorio, basado en el peso total de la base de polímero de propileno.

5 La base de polímero de polipropileno puede incluir un copolímero de impacto, que incluye una fase de caucho dispersa en propileno. El peso molecular y, por lo tanto, el caudal de la masa fundida del polipropileno utilizado puede variar según la aplicación. Un análisis de varios polímeros de polipropileno se encuentra en, por ejemplo, *Modern Plastics Encyclopedia/89*, edición de mediados de octubre de 1988, volumen 65, número 11, págs. 86-92.

10 La base de polímero de propileno puede incluir agentes clarificantes y/o nucleantes en la misma. Por ejemplo, los agentes clarificantes y/o nucleantes pueden alterar la forma en que las cadenas de polipropileno se cristalizan y se aglomeran en estado fundido. Estos agentes pueden aumentar el inicio de la temperatura de cristalización. Los agentes clarificantes (o clarificadores) son generalmente moléculas orgánicas, no poliméricas. Los agentes clarificantes generalmente también pueden actuar como agentes nucleantes, pero los agentes nucleantes no son necesariamente agentes clarificantes. Los ejemplos de clarificadores pueden incluir derivados químicos de dibencilidien sorbitol y tener temperaturas de fusión dentro de la ventana de procesamiento de las resinas de polipropileno. Los agentes nucleantes generalmente son materiales inorgánicos con un tamaño medio de partícula pequeño y un alto punto de fusión. Cuando una resina nucleada se funde en una extrusora, el agente nucleante típicamente puede permanecer sólido y proporcionar un sitio alrededor del cual pueden formarse las esferulitas de polipropileno. Los ejemplos de agentes nucleantes son derivados químicos del ácido benzoico. Por ejemplo, el agente nucleante puede ser benzoato de sodio, caolín y/o talco.

15 Las realizaciones específicas de TPO pueden incluir el elastómero multimodal mezclado con polipropileno y un compatibilizador de material compuesto de bloque como se detalla a continuación. En dichas realizaciones, el polipropileno puede estar en forma isotáctica de polipropileno homopolímero, aunque también se pueden usar otras formas de polipropileno (por ejemplo, sindiotáctico o atáctico). Sin embargo, los copolímeros de impacto de polipropileno (por ejemplo, aquellos en los que se emplea una etapa de copolimerización secundaria que hace reaccionar etileno con el propileno) y los copolímeros aleatorios (también modificados en el reactor y que generalmente contienen etileno copolimerizado con el propileno), también se pueden usar en las formulaciones de TPO descritas en la presente memoria. Un análisis completo de varios polímeros de polipropileno se encuentra en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, edición de mediados de octubre de 1988, volumen 65, número 11, págs. 86-92, cuya descripción completa se incorpora en la presente memoria como referencia.

20 El peso molecular y, por lo tanto, el caudal de la masa fundida del polipropileno para usar en la presente divulgación varía dependiendo de la aplicación. El caudal de la masa fundida (MFR) para el polipropileno útil en la presente memoria es generalmente de aproximadamente 0,1 gramos/10 minutos (g/10 min) a aproximadamente 200 g/10 min, preferiblemente de aproximadamente 0,5 g/10 min a aproximadamente 150 g/10 min, y especialmente de aproximadamente 4 g/10 min a aproximadamente 100 g/10 min, cuando se mide a 230°C con una carga de 2,16 kg de acuerdo con la norma ASTM D1238. Como se indicó anteriormente, el polímero de propileno puede ser un homopolímero de polipropileno, o puede ser un copolímero aleatorio o incluso un copolímero de impacto (que ya contiene una fase de caucho). Los ejemplos de copolímeros de impacto incluyen Pro-fax SD242 de LyondellBasell Industries o YUPLENE BX3900 de SK Global Chemical. Los ejemplos de homopolímeros adecuados incluyen H734-52RNA de Braskem o Adstif HA801U de LyondellBasell Industries. Los ejemplos de copolímeros aleatorios incluyen 6D43 de Braskem, y los plastómeros y elastómeros de propileno-etileno aleatorios adecuados pueden incluir VISTAMAXX™ (fabricado por ExxonMobil) y VERSIFY™ de The Dow Chemical Co., Midland, MI.

Se contemplan diversas cantidades de polipropileno en la TPO. Por ejemplo, la TPO puede incluir del 30 al 85% en peso, o del 40 al 85% en peso, o del 50 al 85% en peso, o del 50 al 80% en peso de polipropileno.

45 **Compatibilizador de material compuesto de bloque**

En la fabricación de las TPO, los materiales compuestos de bloque o el compatibilizador de material compuesto de bloque se usan para combinar el elastómero multimodal, el polipropileno, y otros componentes opcionales (por ejemplo, elastómeros adicionales). El material compuesto de bloque puede mejorar la dispersión del elastómero multimodal en la matriz de polipropileno.

50 Las expresiones "copolímero de bloque" o "copolímero segmentado" se refieren 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 estar en forma colgante o injertada. En una realización, 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, polietileno frente a polipropileno), el tamaño del cristalito atribuible a un polímero de dicha 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 hiperramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros de bloque de la divulgación se caracterizan por distribuciones únicas tanto de la polidispersidad de polímeros (PDI o Mw/Mn) como de la distribución de longitud de bloque, debido, en una realización preferida, al efecto de uno o más agentes de transferencia en

combinación con el o los catalizadores.

La expresión "material compuesto de bloque" se refiere a polímeros que comprenden un copolímero blando, un polímero duro y un copolímero de bloque, por ejemplo, un copolímero dibloque, que tiene un segmento blando y un segmento duro, en donde el segmento duro del copolímero de bloque tiene esencialmente la misma composición que el polímero duro en el material compuesto de bloque y el segmento blando del copolímero de bloque tiene esencialmente la misma composición que el copolímero blando del material compuesto de bloque. Los copolímeros de bloque pueden ser lineales o ramificados.

Los segmentos "duros" se refieren a bloques altamente cristalinos de unidades polimerizadas en las que el monómero está presente en una cantidad mayor que 90 por ciento en moles, y preferiblemente mayor que 93 por ciento en moles, y más preferiblemente mayor que 95 por ciento en moles, y lo más preferiblemente mayor que 98 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonómero en los segmentos duros es más preferiblemente menor que 2 por ciento en moles, y más preferiblemente menor que 5 por ciento en moles, y preferiblemente menor que 7 por ciento en moles, y menor que 10 por ciento en moles. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todo o sustancialmente todo el monómero (por ejemplo, unidades de propileno).

Los segmentos "blandos", por otro lado, se refieren a bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastoméricos de unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómero es mayor que 10% en moles y menor que 90% en moles y preferiblemente mayor que 20% en moles y menor que 80 % en moles, y lo más preferiblemente mayor que 33% en moles y menor que 75% en moles.

Se contemplan diversas olefinas para el monómero y comonómeros adicionales del material compuesto de bloque. En una realización, el monómero es propileno, y el comonómero adicional es etileno.

En particular, en el caso en el que el comonómero sea etileno, preferiblemente está presente en una cantidad de 10% en moles a 90% en moles, más preferiblemente de 20% en moles a 80% en moles, y lo más preferiblemente de 33% en moles a 75% en moles. Preferiblemente, los copolímeros comprenden segmentos duros que tienen 90% en moles a 100% en moles de propileno. Los segmentos duros pueden tener cantidades mayores que 90% en moles, preferiblemente mayores que 93% en moles y más preferiblemente mayores que 95% en moles de propileno, y lo más preferiblemente mayores que 98% en moles de propileno. Dichos segmentos duros tienen puntos de fusión correspondientes (T_m) que están por encima de 80°C, o por encima de 100°C, o por encima de 115°C, o por encima de 120°C. Además, los compuestos de bloque tienen preferiblemente una T_m mayor que 100°C, preferiblemente mayor que 120°C, y más preferiblemente mayor que 125°C. Preferiblemente, el MFR del material compuesto de bloque es de 0,1 a 1.000 dg/min, más preferiblemente de 0,1 a 50 dg/min, y más preferiblemente de 0,1 a 30 dg/min. Además, los materiales compuestos de bloque de esta realización de la divulgación tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) de 10.000 a aproximadamente 2.500.000, preferiblemente de 35.000 a aproximadamente 1.000.000, y más preferiblemente de 50.000 a aproximadamente 300.000, preferiblemente de 50.000 a aproximadamente 200.000.

Los polímeros de materiales compuestos de bloque de la invención pueden diferenciarse de los copolímeros convencionales, los aleatorios, las combinaciones físicas de polímeros, y los copolímeros de bloque preparados mediante la adición secuencial de monómeros. Los materiales compuestos de bloque pueden diferenciarse de: 1) los copolímeros aleatorios por características tales como temperaturas de fusión más altas para una cantidad comparable de comonómero, índice de bloque e índice de material compuesto de bloque, como se describe más adelante; 2) una combinación física por características tales como índice de bloque, índice de material compuesto de bloque, mejor resistencia a la tracción, resistencia a la fractura mejorada, morfología más fina, óptica mejorada, y mayor resistencia al impacto a temperaturas más bajas; y 3) los copolímeros de bloque preparados mediante la adición de monómero secuencial por la distribución de peso molecular, la reología, la fluidificación por cizallamiento, relación de reología, y en que hay una polidispersidad de bloque.

Los compuestos de bloque se pueden definir mediante un Índice de material compuesto de bloque (BCI). El término BCI se define en la presente memoria para que sea igual al porcentaje en peso del copolímero de bloque dividido por 100% (es decir, fracción en peso). El valor del índice de material compuesto de bloque puede variar de 0 hasta 1,0, mientras que 1,0 sería igual al 100% del copolímero de bloque y cero sería para un material tal como una combinación tradicional o un copolímero aleatorio. Dicho de otra manera, para una fracción insoluble, el BCI es de 1.000, y para una fracción soluble, al BCI se le asigna un valor de cero. En una o más realizaciones, el BCI puede ser inferior a aproximadamente 0,4 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3. En otras realizaciones, el BCI es superior a aproximadamente 0,4 y hasta aproximadamente 1,0. Además, el BCI 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 BCI 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, o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,5. En otras realizaciones, el BCI 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.

En particular, el BCI se basa en mostrar que las fracciones insolubles contienen una cantidad apreciable de etileno que de otro modo no estaría presente si el polímero fuera simplemente una combinación de homopolímero iPP (es decir, el segmento duro) y el copolímero de etileno-propileno (EP) (es decir, el segmento blando). Para obtener este "etileno adicional", se puede realizar un cálculo de balance de masas para estimar un índice de material compuesto de bloque a partir de la cantidad de fracciones insolubles y solubles de xileno y el % en peso de etileno presente en cada una de las fracciones. Para obtener este "etileno adicional", se puede realizar un cálculo de balance de masas para estimar un índice de material compuesto de bloque a partir de una cantidad de fracciones insolubles y solubles de xileno y un % en peso de etileno presente en cada una de las fracciones.

Una suma del % en peso de etileno de cada fracción de acuerdo con la Ecuación 1 da como resultado un % en peso total de etileno (en el polímero). Esta ecuación de balance de masas también se puede usar para cuantificar la cantidad de cada componente en una mezcla binaria o extender a una mezcla ternaria, o de n componentes.

$$\% \text{ en peso de } C_2_{\text{Total}} = \text{Peso}_{\text{Insoluble}} (\% \text{ en peso de } C_2_{\text{Insoluble}}) + \text{Peso}_{\text{Soluble}} (\% \text{ en peso de } C_2_{\text{Soluble}})$$

Ecuación 1

Aplicando las ecuaciones 2 a 4, se calcula la cantidad del bloque blando (que proporciona la fuente del etileno extra) presente en la fracción insoluble. Al sustituir el % en peso de C_2 de la fracción insoluble en el lado izquierdo de la ecuación 2, el % en peso del segmento duro iPP y el % en peso del segmento blando EP se pueden calcular utilizando las ecuaciones 3 y 4. Cabe señalar que el % en peso de etileno en el EP blando se establece para que sea igual al % en peso de etileno en la fracción soluble en xileno. El % en peso de etileno en el bloque iPP se establece en cero o, si se obtiene de otro modo a partir de su punto de fusión DSC u otra medición de la composición, el valor se puede colocar en su lugar.

$$\% \text{ en peso de } C_2_{\text{Total o insoluble en xileno}} = \text{Peso}_{\text{iPP Duro}} (\% \text{ en peso de } C_2_{\text{iPP}}) + \text{Peso}_{\text{EP Blando}} (\% \text{ en peso de } C_2_{\text{EP Blando}})$$

Ecuación 2

$$\text{Peso}_{\text{iPP Duro}} = \frac{\% \text{ en peso de } C_2_{\text{Total o insoluble en xileno}} - \% \text{ en peso de } C_2_{\text{EP Blando}}}{\% \text{ en peso de } C_2_{\text{iPP Duro}} - \% \text{ en peso de } C_2_{\text{EP Blando}}}$$

Ecuación 3

$$\text{Peso}_{\text{EP Blando}} = 1 - \text{Peso}_{\text{iPP Duro}}$$

Ecuación 4

Después de explicar el "etileno extra" presente en la fracción insoluble, la única forma de tener un copolímero EP presente en la fracción insoluble, la cadena de polímero EP debe estar conectada a un bloque de polímero iPP (de lo contrario, se habría extraído en la fracción soluble en xileno). Por lo tanto, cuando el bloque iPP se cristaliza, puede reducir la posibilidad de y/o evitar que el bloque EP se solubilice.

Para estimar el BCI, se debe tener en cuenta la cantidad relativa de cada bloque. Para aproximar esto, se utiliza la relación entre el EP blando y el iPP duro. La relación del polímero blando EP y el polímero duro iPP se puede calcular usando la Ecuación 2 a partir del balance de masa del etileno total medido en el polímero. Alternativamente, también podría estimarse a partir de un balance de masa del consumo de monómero y comonómero durante la polimerización. La fracción de peso de iPP duro y la fracción de peso de EP blando se calculan utilizando la Ecuación 2 y se supone que el iPP duro no contiene etileno. El % en peso de etileno del EP blando es la cantidad de etileno presente en la fracción soluble en xileno.

Por ejemplo, si un polímero iPP-EP contiene un total de 47% en peso de C_2 y se prepara bajo las condiciones para producir un polímero blando EP con 67% en peso de C_2 y un homopolímero iPP que contiene cero etileno, la cantidad de EP blando e iPP duro es del 70% en peso y del 30% en peso, respectivamente. Si el porcentaje de EP es del 70% en peso y del iPP es del 30% en peso, la relación relativa de los bloques EP:iPP podría expresarse como 2,33:1. Por lo tanto, si un experto en la técnica realiza una extracción de xileno del polímero y recupera 40% en peso de polímero insoluble y 60% en peso de polímero soluble, esto sería un resultado inesperado y daría lugar a la conclusión de que una fracción del copolímero de bloque estuvo presente. Si el contenido de etileno de la fracción insoluble se mide posteriormente como del 25% en peso de C_2 , las ecuaciones 2 a 4 se pueden resolver para explicar este etileno adicional y dar como resultado 37,3% en peso de polímero blando EP y 62,7% en peso de polímero duro iPP presente en la fracción insoluble.

Dependiendo de las estimaciones realizadas de la composición polimérica total y del error en las mediciones analíticas

que se utilizan para estimar la composición de los bloques duros y blandos, es posible que haya entre un 5 y un 10% de error relativo en el valor calculado del índice de material compuesto de bloque. Dichas estimaciones incluyen el % en peso de C2 en el bloque duro de iPP como se mide a partir del punto de fusión DSC, el análisis de RMN o las condiciones de proceso; el % en peso promedio de C2 en el bloque blando es como se estima a partir de la composición de los solubles en xileno, o por RMN, o por el punto de fusión DSC del bloque blando (si se detecta). Pero, en general, el cálculo del índice de material compuesto de bloque explica razonablemente la cantidad inesperada de etileno 'adicional' presente en la fracción insoluble, la única forma de tener un copolímero EP presente en la fracción insoluble, la cadena de polímero EP debe estar conectada a un bloque de polímero iPP (o de lo contrario se habría extraído en la fracción soluble en xileno).

Los polímeros de material compuesto de bloque y los de material compuesto de bloque cristalinos se preparan preferiblemente mediante un proceso que comprende poner en contacto un monómero o una mezcla de monómeros polimerizables por adición o en condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de transferencia de cadena. El proceso se caracteriza por la formación de al menos algunas de las cadenas de polímeros en crecimiento en condiciones de proceso diferenciadas en dos o más reactores que operan en condiciones de polimerización en estado estacionario o en dos o más zonas de un reactor que funcionan en condiciones de polimerización de flujo de tapón. En una realización específica, los materiales compuestos de bloque de la divulgación comprenden una fracción de polímero de bloque que posee una distribución más que probable de longitudes de bloque.

Pueden encontrarse procesos adecuados útiles para producir los materiales compuestos de bloque y los materiales compuestos de bloque cristalino, por ejemplo, en la solicitud de patente de EE.UU. publicada n^o 2008/0269412, publicada el 30 de octubre de 2008, que se incorpora en la presente memoria en su totalidad como referencia. En particular, la polimerización se lleva a cabo deseablemente como una polimerización continua, preferiblemente una polimerización en disolución continua, en la que los componentes catalíticos, monómeros y opcionalmente disolventes, adyuvantes, eliminadores, y auxiliares de la polimerización se suministran continuamente a uno o más reactores o zonas, y el producto polimérico se retira continuamente de los mismos. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "continuamente", como se usan en este contexto, se encuentran aquellos procesos en los que hay adiciones intermitentes de reactantes y retirada de productos a pequeños intervalos regulares o irregulares, de modo que, con el tiempo, el proceso general sea sustancialmente continuo. Además, como se explicó anteriormente, uno o más agentes de transferencia de cadena se pueden añadir en cualquier punto durante la polimerización, incluso en el primer reactor o zona, a la salida o ligeramente 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 otras diferencias en las condiciones de polimerización entre al menos dos de los reactores o zonas conectados en serie, se forman en los diferentes reactores o zonas, segmentos de polímeros de composición diferente, tal como contenido de comonómero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-regularidad u otra diferencia química o física, dentro de la misma molécula. El tamaño de cada segmento o bloque está determinado por las condiciones de reacción continua del polímero, y preferiblemente es una distribución más que probable de tamaños de polímero.

Cuando los materiales compuestos de bloque se producen en un proceso continuo, los materiales compuestos de bloque pueden poseer valores de PDI de 1,7 a 15, o de 1,8 a 3,5, o de 1,8 a 2,2, o de 1,8 a 2,1. Cuando se producen en un proceso discontinuo o semidiscontinuo, los materiales compuestos de bloque pueden poseer valores de PDI de 1,0 a 2,9, o de 1,3 a 2,5, o de 1,4 a 2,0, o de 1,4 a 1,8. Dichos materiales compuestos de bloque se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente de EE.UU. publicadas n^{os} 2011/0082257, 2011/0082258 y 2011/0082249.

En una realización, el material compuesto de bloque está presente en una cantidad de 2% en peso a 15% en peso, preferiblemente de 2% en peso a 10% en peso y más preferiblemente de 2% en peso a 5% en peso, basado en el peso total de la TPO.

45 **Aditivos y Rellenos**

Los aditivos opcionales tales como antioxidantes (p. ej., fenólicos impedidos (p. ej., IrganoxTM 1010), fosfitos (p. ej., IrgafosTM 168)), aditivos adherentes (p. ej., PIB), aditivos antibloqueo, pigmentos, rellenos (p. Ej., talco, tierra de diatomeas, nano-rellenos, arcilla, partículas metálicas, fibras o partículas de vidrio, negro de carbono, otras fibras de refuerzo, etc.), y similares también se pueden incluir en las formulaciones. Preferiblemente, las composiciones comprenden talco en una cantidad de 0 a 30% en peso, o de 0 a 20% en peso, o de 5 a 20% en peso, basado en el peso total de la TPO. En algunas realizaciones, se producen TPO deseables sin la inclusión de talco. Otros aditivos pueden estar presentes en cantidades de 0,01 a 1% en peso.

Fabricación general de artículos

Las composiciones de TPO de esta divulgación se pueden usar para fabricar piezas, láminas u otro artículo de fabricación, usando cualquier método convencional de moldeado por extrusión, por calandrado o por soplado (por ejemplo, el descrito en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, número de mediados de octubre de 1988, volumen 65, número 11, págs. 217-218, "Extrusion-Blow Molding", cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia), moldeado por inyección (por ejemplo, el descrito en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, número de mediados de octubre de 1988, volumen 65, número 11, págs. 264-268, "Introduction to Injection Molding" y en pp. 270-271,

"Injection Molding Thermoplastics", cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia), proceso de espumado o termoformado. Los ejemplos específicos de dichos procesos incluyen extrusión de láminas, extrusión de perfiles, y moldeo por inyección. Mediante dichos procesos se pueden producir artículos o productos que tienen superficies lisas o en relieve. Los componentes de la composición se pueden alimentar al proceso ya sea en forma premezclada o los componentes se pueden alimentar directamente al equipo de proceso, tal como una extrusora de conversión, de modo que la composición se forme en el proceso de moldeo por extrusión, calandrado, soplado, espumado o termoformado. Las composiciones también pueden mezclarse con otro polímero, antes de la fabricación de un artículo. Dicha mezcla puede producirse mediante cualquiera de una variedad de técnicas convencionales, una de las cuales es la mezcla en seco de granulados de las composiciones de elastómero termoplástico de esta invención con granulados de otro polímero.

Una lista parcial, lejos de ser exhaustiva, de artículos que pueden fabricarse a partir de las composiciones de la invención incluye partes de la carrocería de automóviles, tales como paneles de instrumentos, espuma de panel de instrumentos, depósitos de combustible, recipientes automotrices, lámina exterior de para choques, molduras laterales de la carrocería, nervaduras estructurales automotrices, pilares interiores, molduras exteriores, molduras interiores, deflectores de aire, conductos de aire, parrillas y cubiertas de ruedas, y aplicaciones no automotrices, como películas de polímeros, láminas de polímeros, espumas, tubos, fibras, revestimientos, papeleras, recipientes de almacenamiento o envasado, incluidos, por ejemplo, los recipientes para congelador. Obviamente, un experto en la técnica también puede combinar polímeros para usar ventajosamente el índice de refracción para mejorar o mantener la transparencia de los artículos de uso final, tales como los recipientes para congelador.

Los artículos adicionales incluyen muebles de jardín, cortacésped y otras partes de electrodomésticos de jardín, refrigerador y otras partes de electrodomésticos, partes de vehículos recreativos, partes de carritos de golf, partes de carritos de servicios públicos, bordes de escritorio, juguetes y partes de embarcaciones. Las composiciones también se pueden usar en aplicaciones de techado tales como artículos de techado. Las composiciones se pueden usar adicionalmente en aplicaciones de construcción tales como madera plástica, cubiertas, revestimientos, láminas exteriores, sofitos y otros artículos de decoración de interiores y exteriores. Las composiciones pueden usarse además en la fabricación de componentes de calzado. Las composiciones pueden usarse además en la fabricación de componentes de dispositivos electrónicos de mano, tales como teléfonos móviles, reproductores digitales personales, asistentes digitales personales, etc. Un experto en la técnica puede aumentar fácilmente esta lista sin experimentación excesiva. Los artículos adicionales incluyen perfiles de extrusión.

30 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran una o más características adicionales de la presente divulgación descrita anteriormente. Los materiales utilizados en los procesos para fabricar los siguientes elastómeros multimodales, materiales compuestos de bloque y olefinas termoplásticas se proporcionan en la Tabla 1 a continuación. Además, la Tabla 1 enumera los elastómeros monomodales comparativos, que también se estudiaron.

35 Tabla 1: Materiales

Nombre o abreviatura del producto	Propiedades	Proveedor de productos
Elastómeros Monomodales comparativos		
ENGAGE™ 8842	Copolímero aleatorio de etileno/1-octeno que tiene I ₂ de 1 (190°C, 2,16 kg) y densidad de 0,857 g/cm ³	The Dow Chemical Company, Midland, MI
ENGAGE™ 8100	Copolímero aleatorio de etileno/1-octeno que tiene I ₂ de 1 (190°C, 2,16 kg) y densidad de 0,870 g/cm ³	The Dow Chemical Company, Midland, MI
ENGAGE™ 8200	Copolímero aleatorio de etileno/1-octeno que tiene I ₂ de 5 y densidad de 0,870 g/cm ³	The Dow Chemical Company, Midland, MI
Catalizadores		
BPP-A	Hafnio, dimetil[[2',2''-[1,4-butanodiilbis(oxi-.kappa.O)]bis[3-[3,6-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol-9-il]-5'-fluoro-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)[1,1'-bifenil]-2-olato-.kappa.O]](2-)-],	N/A
BPP-B	Hafnio, [[rel-2',2''-(1R, 2R)-1,2-ciclohexanodiilbis(metileneoxi-.kappa.O)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1'-bifenil]-2-olato.kappa.O]](2-)]dimetil-,	N/A

ES 2 799 716 T3

Nombre o abreviatura del producto	Propiedades	Proveedor de productos
Elastómeros Monomodales comparativos		
BPP-C	Hafnio, [[2',2''-[1,3-propanodilbis(oxi-.kappa.O)]bis[3-[3,6-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol-9-il]-5'-fluoro-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)[1,1'-bifenil]-2-olato-.kappa.O]](2-)]dimetil-,	N/A
BPP-D	Hafnio, dimetil[[2',2''-[1,3-propanodilbis(oxi-.kappa.O)] bis[3-[3,6-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol-9-il]-3',5'-difluoro-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)[1,1'-bifenil]-2-olato-.kappa.O]](2-)]-	N/A
Nombre o abreviatura del producto	Propiedades	Proveedor de productos
CGC-A	Titanio, [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,4,5-.eta.)-2,3,4,5-tetrametil-2,4-ciclopentadien-1-il]silanaminato(2-)-.kappa.N] [(1,2,3,4-.eta.)-1,3-pentadieno]-	N/A
CGC-B	Titanio, [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-pirrolidinil)-1H-inden-1-ill]silanaminato(2-)-.kappa.N] [(1,2,3,4-h)-1,3-pentadieno]-	N/A
CGC-C	Titanio, [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,3a,8a-.eta.)-1,5,6,7-tetrahidro-2- metil-s-indacen-1-il]silanaminato(2-)-.kappa.N] [(1,2,3,4-.eta.)-1,3-pentadieno] -	N/A
Cocatalizadores		
Cocatalizador-1	Una mezcla de sales de metildi(alquil C ₁₄₋₁₈) amonio de tetrakis (pentafluorofenil) borato, preparadas por reacción de una trialkilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C ₆ F ₅) ₄], sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.983, Ej. 2 (no se realiza más purificación)	Boulder Scientific
Cocatalizador-2	Metilalumoxano modificado (MMAO) Tipo 3A (no se realiza más purificación)	Akzo Nobel
Cocatalizador-3	Tris(pentafluorofenil)borano	N/A
Componentes adicionales		
ISOPAR® E	El disolvente hidrocarbonado para las reacciones de polimerización se purificó adicionalmente a través de lechos de tamices moleculares 13-X antes de su uso.	ExxonMobil Chemical Company
Braskem PP H734-52RNA	Polipropileno homopolímero 52 MFR (230°C, 2,16 kg)	Braskem
Yuplene BX3900	Polipropileno copolímero de impacto 60 MFR (230°C, 2,16 kg)	SK Global Chemical
Nombre o abreviatura del producto	Propiedades	Proveedor de productos
Jetfil® 700C	Talco con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1,5 micrómetros	Imerys Talc
Irganox® B225	Antioxidante	BASF Dispersion & Pigments Division
CSA-1 (agente de transferencia de cadena)	Dietilcinc o DEZ	

Preparación de elastómeros multimodales

5 Los elastómeros multimodales se prepararon usando ya sea un reactor doble o un único reactor. Estos reactores se

5 llenaron hidráulicamente y se hicieron funcionar en condiciones de estado estacionario. Los catalizadores y cocatalizadores utilizados para producir los elastómeros multimodales se enumeran en la Tabla 2 de la siguiente manera. Los elastómeros multimodales de la invención se prepararon usando la combinación de un primer catalizador que comprendía un complejo de bifenilfenol y un segundo catalizador que comprendía un complejo de geometría restringida. Se preparó un elastómero multimodal comparativo, Comp C, usando una combinación de dos catalizadores de complejo de bifenilfenol en un solo reactor. Para los elastómeros multimodales de un solo reactor, los monómeros de etileno y octeno, el disolvente, el hidrógeno, los catalizadores, y los cocatalizadores se alimentaron al reactor de acuerdo con las condiciones de proceso descritas en las tablas 3 y 4 para producir los elastómeros multimodales. Los ejemplos de elastómeros multimodales 1-4 y los ejemplos de elastómeros multimodales comparativos (Comp A, Comp B, y Comp C) se prepararon en un reactor de depósito agitado continuo. Los ejemplos de elastómeros multimodales 5-9 se produjeron en un reactor de bucle.

10 Además de los elastómeros multimodales de un solo reactor detallados anteriormente, la Tabla 5 proporciona condiciones de procesamiento para elastómeros multimodales preparados usando dos reactores conectados en paralelo. En este caso, cada reactor se llenó hidráulicamente y se hizo funcionar en condiciones de estado estacionario. Los monómeros de etileno y octeno, el disolvente (ISOPAR® E), el hidrógeno, el catalizador de BPP-B, el cocatalizador-1 y el cocatalizador-2 se alimentaron al primer reactor (reactor de circuito cerrado) de acuerdo con las condiciones de proceso descritas en la Tabla 5. Los monómeros adicionales de etileno y octeno, el disolvente, el hidrógeno, el catalizador de CGC-A, el cocatalizador-2 y el cocatalizador-3, se añadieron al segundo reactor (reactor de depósito agitado continuo) de acuerdo con las condiciones de proceso descritas en la Tabla 5. Los contenidos de ambos reactores se combinaron y luego se eliminó el disolvente para producir el elastómero multimodal.

15 Las propiedades del elastómero multimodal se describen en la Tabla 6.

Tabla 2: Catalizadores y cocatalizadores utilizados para producir los elastómeros multimodales

Nombre	Descripción	Catalizador CGC	Catalizador BPP	Cocatalizador (es)
Ejemplo 1	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-A	BPP-A	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Comp A	Elastómeros comparativos producidos a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-B	BPP-A	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Comp B	Elastómeros comparativos producidos a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-C	BPP-A	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 2	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-C	BPP-A	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 3	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-C	BPP-A	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 4	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 5	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 6	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 7	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 8	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 9	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en un solo reactor	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador-1, cocatalizador-2
Ejemplo 10	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en reactor doble	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador-1, Cocatalizador-2, Cocatalizador-3
Ejemplo 11	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en reactor doble	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador-1, Cocatalizador-2, Cocatalizador-3

ES 2 799 716 T3

Nombre	Descripción	Catalizador CGC	Catalizador BPP	Cocatalizador (es)
Ejemplo 12	Elastómero producido a través de los catalizadores CGC y BPP en reactor doble	CGC-A	BPP-B	Cocatalizador Cocatalizador-1, Cocatalizador-2, Cocatalizador-3
Comp C	Elastómero producido a través de dos catalizadores BPP en un solo reactor	--	BPP-C, BPP-D	Cocatalizador-1, cocatalizador-2

Tabla 3: Condiciones de proceso para catalizador doble, elastómeros multimodales de un solo reactor - Parte 1

Nombre	Cat-1	Cat-1 Metal conc	Cat-1 caudal de disolución	Cat-2	Cat-2 Metal conc	Cat-2 caudal de disolución	Cocat-1 conc	Cocat-1 caudal de disolución	Cocat-2, Conc de Al	Cocat-2, caudal de disolución de Al
		<i>ppm de metal</i>	<i>kg/h (libra/h)</i>		<i>ppm de metal</i>	<i>kg/h (libra/h)</i>	<i>ppm de cocat</i>	<i>kg/h (libras/h)</i>	<i>ppmm</i>	<i>kg/h (libra/h)</i>
Ej. 1	BPP-A	0,9	0,093 (0,204)	CGC-A	5,4	0,050 (0,110)	141	0,067 (0,148)	31,7	0,098 (0,216)
Comp A	BPP-A	13,0	0,044 (0,096)	CGC-B	0,3	0,056 (0,124)	56,2	0,097 (0,213)	31,7	0,087 (0,192)
Comp B	BPP-A	13,0	0,088 (0,194)	CGC-C	0,9	0,148 (0,326)	225,6	0,063 (0,139)	31,3	0,082 (0,18)
Ej. 2	BPP-A	7,8	0,159 (0,350)	CGC-C	14,0	0,066 (0,145)	225,6	0,180 (0,397)	31,3	0,081 (0,179)
Ej. 3	BPP-A	26,0	0,090 (0,199)	CGC-C	14,0	0,080 (0,176)	225,6	0,251 (0,554)	31,3	0,088 (0,194)
Ej. 4	BPP-B	1,2	0,048 (0,106)	CGC-A	4,6	0,035 (0,077)	113,2	0,049 (0,109)	31,3	0,079 (0,174)
Ej. 5	BPP-B	49,9	0,748 (1,650)	CGC-A	100,0	0,364 (0,803)	9.990	0,206 (0,454)	476	0,663 (1,461)
Ej. 6	BPP-B	49,9	0,394 (0,868)	CGC-A	100,0	0,120 (0,264)	9.990	0,083 (0,183)	476	0,263 (0,579)
Ej. 7	BPP-B	49,9	0,404 (0,890)	CGC-A	100,0	0,119 (0,263)	9.990	0,082 (0,182)	476	0,262 (0,577)
Ej. 8	BPP-B	49,9	0,426 (0,940)	CGC-A	24,9	0,169 (0,372)	2.996	0,187 (0,412)	476	0,180 (0,397)
Ej. 9	BPP-B	49,9	0,488 (1,077)	CGC-A	24,9	0,313 (0,691)	2.996	0,254 (0,561)	476	0,244 (0,538)
Comp C	BPP-C	2,9	0,100 (0,220)	BPP-D	12,0	0,104 (0,230)	134	0,195 (0,430)	30	0,154 (0,340)

ES 2 799 716 T3

Tabla 4: Condiciones de proceso para catalizador doble, elastómeros multimodales de reactor único - Parte 2

Nombre	Temperatura del reactor	caudal de disolvente	de Caudal de C2	Caudal de C8	Caudal de H2	Conversión de C2	Velocidad de producción
	°C	kg/h (libra/h)	kg/h (libra/h)	kg/h (libra/h)	cm ³ /m	%	kg/h (libra/h)
Ej. 1	130	14,74 (32,5)	1,54 (3,4)	3,22 (7,1)	59	67	1,72 (3,8)
Comp A	150	(25,9)	1,63 (3,6)	3,72 (8,2)	115	72	2,04 (4,5)
Comp B	170	11,75 (25,3)	1,54 (3,4)	3,67 (8,1)	108	70	2,18 (4,8)
Ej. 2	170	11,75 (25,3)	1,54 (3,4)	3,13 (6,9)	54	76	2,18 (4,8)
Ej. 3	170	13,47 (29,7)	1,54 (3,4)	2,77 (6,1)	54	79	2,27 (5,0)
Ej. 4	130	11,79 (26,0)	1,45 (3,2)	2,36 (5,2)	56	72	1,72 (3,8)
Ej. 5	170	538,9 (1.188)	62,59 (138)	135,62 (299)	2.101	77	98,88 (218)
Ej. 6	130	532,5 (1.174)	59,42 (131)	98,88 (218)	2.401	77	88,45 (195)
Ej. 7	130	525,7 (1.159)	62,59 (138)	89,81 (198)	2.401	76	87,09 (192)
Ej. 8	130	473,5 (1.044)	52,16 (115)	82,10 (181)	2.031	77	76,66 (169)
Ej. 9	130	530,7 (1.170)	63,96 (141)	91,17 (201)	4.651	78	91,17 (201)
Comp C	165	16,33 (36,0)	1,41 (3,1)	2,77 (6,1)	4	93	2,18 (4,8)

Tabla 5: Condiciones de proceso para catalizadores dobles, elastómeros multimodales de reactor doble

	Ejemplo 10		Ejemplo 11		Ejemplo 12	
	1º Reactor	2º Reactor	1º Reactor	2º Reactor	1º Reactor	2º Reactor
Temp. controlada del reactor (°C)	110	116	108	114	110	115
Alimentación de disolvente kg/h (lb/h)	93,44 (206)	81,65 (180)	109,32 (241)	63,50 (140)	124,74 (275)	42,18 (93)
Alimentación de etileno kg/h (lb/h)	9,80 (21,6)	8,16 (18,0)	11,43 (25,2)	6,12 (13,5)	13,06 (28,8)	4,08 (9,0)
Alimentación de octeno kg/h (lb/h)	16,37 (36,1)	8,71 (19,2)	18,96 (41,8)	6,30 (13,9)	21,64 (47,7)	4,17 (9,2)
Conc. de etileno en el reactor (g/L)	11,0	14,1	11,0	14,1	11,0	14,0
Alimentación de hidrógeno (cm ³ /min)	364	454	489	336	469	225

ES 2 799 716 T3

	Ejemplo 10		Ejemplo 11		Ejemplo 12	
	1º Reactor	2º Reactor	1º Reactor	2º Reactor	1º Reactor	2º Reactor
Catalizador	BPP-B	CGC-A	BPP-B	CGC-A	BPP-B	CGC-A
Caudal de catalizador kg/h (lb/h)	0,25 (0,55)	0,33 (0,72)	0,23 (0,50)	0,20 (0,44)	0,24 (0,53)	0,33 (0,15)
Conc. de catalizador (ppm)	39,9	39,9	39,9	39,9	39,9	39,9
Caudal de cocatalizador-1 kg/h (lb/h)	0,25 (0,55)	0	0,23 (0,50)	0	0,24 (0,53)	0
Conc. de cocatalizador-1 (ppm)	399	0	399	0	399	0
Caudal de cocatalizador-2 kg/h (lb/h)	0,22 (0,49)	0,12 (0,26)	0,26 (0,57)	0,07 (0,16)	0,30 (0,66)	0,05 (0,12)
Conc. de cocatalizador-2 (ppm)	498	498	498	498	498	498
Caudal de cocatalizador-3 kg/h (lb/h)	0	0,12 (0,26)	0	0,07 (0,16)	0	0,05 (0,12)
Conc. de cocatalizador-3 (ppm)	0	6.000	0	6.000	0	6.000
Velocidad de producción kg/h (lb/h)	15,60 (34,4)	10,11 (22,3)	18,10 (39,9)	7,48 (16,5)	20,59 (45,4)	4,99 (11,0)

Tabla 6. Propiedades físicas de elastómeros multimodales (catalizador doble/reactor sencillo y catalizador doble/reactor doble) y monomodales

Nombre	I2	Mooney	Densidad	V0.1	V100	Fracción LMW		Fracción HMW		Fracción HMW	Relación de Mn	C8 delta *
						Mn	C8	Mn	C8			
	<i>dg/min</i>		<i>g/cm³</i>	<i>Pa-s</i>	<i>Pa-s</i>	<i>kg/mol</i>	<i>% en peso</i>	<i>kg/mol</i>	<i>% en peso</i>	<i>% en peso</i>		<i>% en peso</i>
Ejemplo 1	0,2	--	0,867	50.257	773	8,6	39	238	34	35	28	-6
Comp A	--	33	0,865	12.395	2.163	8,6	36	67	38	95	8	2
Comp B	--	35	0,868	13.796	2.230	8,6	36	61	35	94	7	-1
Ejemplo 2	--	35	0,867	60.282	1.648	9,6	39	117	34	57	12	-5
Ejemplo 3	--	42	0,866	60,282	1.648	8,3	38	96	35	70	12	-3
Ejemplo 4	--	43	0,866	42.805	1.976	7,4	34	102	39	72	14	5
Ejemplo 5	0,8	--	0,859	15.952	825	4,2	39	92	44	62	22	5
Ejemplo 6	0,7	--	0,860	14.162	1.065	6,6	40	99	44	63	15	4
Ejemplo 7	0,4	--	0,864	22.628	1.190	7,1	37	111	41	59	16	4
Ejemplo 8	0,3	--	0,866	23.897	1.780	6,1	38	89	43	79	15	5
Ejemplo 9	4,2	--	0,866	2.206	540	4,4	37	63	41	59	14	4

Nombre	I2	Mooney	Densidad	V0.1	V100	Fracción LMW		Fracción HMW		Fracción HMW	Relación de Mn	C8 delta *
						Mn	C8	Mn	C8			
	<i>dg/min</i>		<i>g/cm³</i>	<i>Pa-s</i>	<i>Pa-s</i>	<i>kg/mol</i>	<i>% en peso</i>	<i>kg/mol</i>	<i>% en peso</i>	<i>% en peso</i>		<i>% en peso</i>
Ejemplo 10	1,0	19	0,864	9.804	1.018	9,6	30	95	45	64	10	15
Ejemplo 11	0,6	28	0,863	14.295	1.457	9,7	30	92	45	75	9	15
Ejemplo 12	0,3	39	0,861	22.050	1.973	8,7	30	87	46	86	10	15
Comp C	0,9	--	0,869	20.022	539	4,7	25	96	53	64	20	28
ENGAGE TM 8842 Monomodal	1,0	25	0,857	10.308	1.503	--	--	57	--	100	--	--
ENGAGE TM 8100 Monomodal	1,0	24	0,870	9.224	1.617	--	--	48	--	100	--	--
ENGAGE TM 8200 Monomodal	5,0	8	0,870	1.511	683	--	--	33	--	100	--	--
- no medido												
* % en peso C8 HMW - % en peso C8 LMW												

5 Con referencia a la FIG. 1, los datos de GPC se muestran para un ejemplo de elastómero multimodal de catalizador doble en un solo reactor (Ejemplo 5), un ejemplo de elastómero multimodal de catalizador doble en reactor doble (Ejemplo 10) junto con ENGAGETM 8100, un ejemplo comparativo de elastómero monomodal. Como se muestra, los elastómeros multimodales tienen una distribución de peso molecular más amplia y un peso molecular más alto que el elastómero monomodal, independientemente de si el elastómero multimodal se produjo en un sistema de un solo reactor o en un sistema de reactor doble. Con referencia a la Tabla 6, todos los ejemplos tienen una fracción HMW con Mn mayor que los ejemplos de elastómero monomodal ENGAGETM. Para la aplicación en compuestos de TPO, se desea un elastómero de alto peso molecular para el rendimiento de endurecimiento al impacto; sin embargo, el alto peso molecular debe equilibrarse frente a la viscosidad general del elastómero para permitir la dispersión de los elastómeros en la matriz de PP y para la baja viscosidad general del compuesto de TPO para la procesabilidad del moldeo por inyección. Los datos reológicos de DMS para los mismos elastómeros se muestran en la Figura 2. Como se muestra, los ejemplos de elastómeros multimodales 5 y 10 y el elastómero monomodal ENGAGETM 8100 tienen viscosidades de cizalla muy similares. Por lo tanto, los elastómeros multimodales pueden tener un peso molecular más alto lo que es deseable para el endurecimiento al impacto en TPO; sin embargo, mantiene una viscosidad de cizalla alta comparable (V100) a la del elastómero monomodal, lo cual es deseable para la procesabilidad. La alta viscosidad de cizalla es más indicativa de la reología de los elastómeros en condiciones de mezclado típicas en una extrusora de doble husillo o en condiciones de moldeo por inyección.

20 En algunos casos, la combinación de un catalizador CGC y un catalizador BPP en un solo reactor no permite una baja viscosidad y una fracción de HMW con un alto Mw. Por ejemplo, Comp A y Comp B tienen solo 5-6% en peso de fracción LMW. El valor V100 de los elastómeros es mayor que 2.000 Pa-s, más alto que cualquiera de los ejemplos de la invención, sin embargo, los valores Mn de HMW son solo de 67 y 61 kg/mol, significativamente menores que para los ejemplos de la invención.

25 Además, como se muestra en la Tabla 6, Comp C, que incluye dos catalizadores BPP, produce una fracción LMW que tiene menos del 29% en peso de incorporación de octeno, específicamente un 25% en peso. Como se muestra en las tablas a continuación, tener menos del 29% en peso de la α -olefina y más del 71% en peso del etileno es perjudicial cuando el elastómero multimodal se incorpora a la TPO.

Preparación de compatibilizadores de material compuesto de bloque (BC1, BC2 y BC3)

30 Los compatibilizadores de material compuesto de bloque incorporados en los compuestos de ejemplo de TPO descritos a continuación se designan BC1, BC2, y BC3. Se prepararon utilizando dos reactores conectados en serie.

ES 2 799 716 T3

5 Cada reactor se llenó hidráulicamente l y configuró para funcionar en condiciones de estado estacionario. Los monómeros de propileno y etileno, disolvente, hidrógeno, BPP-B, cocatalizador-1, cocatalizador-2 y CSA-1 se alimentaron al primer reactor de acuerdo con las condiciones de proceso descritas en la Tabla 7. Los contenidos del primer reactor como se describe en la Tabla 7 fluyeron a un segundo reactor en serie. Monómeros adicionales, disolvente, hidrógeno, BPP-B, cocatalizador-1, y opcionalmente, cocatalizador-2, se añaden al segundo reactor.

Las propiedades de los materiales compuestos de bloque se indican en la Tabla 8 y los valores de índice de material compuesto de bloque se indican en la Tabla 9.

Tabla 7 - Proceso de polímero para el material compuesto de bloque

Condiciones	BC1		BC2		BC3	
	1º Reactor	2º Reactor	1º Reactor	2º Reactor	1º Reactor	2º Reactor
Temp. Controlada del reactor (°C)	105	115	105	115	112	110
Alimentación de disolvente kg/h (lb/h)	190,96 (421)	255,83 (564)	213,19 (470)	219,54 (489)	108,86 (240)	109,77 (242)
Alimentación de propileno kg/h (lb/h)	12,88 (28,4)	33,66 (74,2)	12,93 (28,5)	36,24 (79,9)	10,34 (22,8)	23,09 (50,9)
Alimentación de etileno kg/h (lb/h)	23,40 (51,6)	0	23,95 (52,8)	0	12,65 (27,9)	0
Conc. de propileno al reactor (g/L)	2,0	2,0	2,2	2,6	2,0	2,7
Alimentación de hidrógeno (cm³/min)	0	0	0	0	9.6	0.3
Caudal de catalizador kg/h (lb/h)	0,14 (0,30)	1,53 (3,37)	0,30 (0,67)	0,82 (1,80)	0,19 (0,42)	0,29 (0,64)
Conc. de catalizador Conc. (ppm)	100	100	75	300	50	500
Caudal de cocatalizador-1 kg/h (lb/h)	0,13 (0,28)	1,41 (3,10)	0,14 (0,31)	0,49 (1,08)	0,14 (0,31)	0,18 (0,40)
Conc. de cocatalizador-1 (ppm)	2.000	2.000	1.794	4.693	666	8.000
Caudal de cocatalizador-2 kg/h (lb/h)	0,15 (0,36)	0,84 (1,85)	0,21 (0,47)	0,33 (0,74)	0,49 (1,08)	0,15 (0,36)
Conc. de cocatalizador-2 (ppm)	1.000	500	494	1.196	1.797	1.993
Caudal de CSA kg/h (lb/h)	0,78 (1,73)	0	1,28 (2,82)	0	0,43 (0,94)	0
Concentración de CSA (ppm)	37.500	0	25.998	0	4.946	0

10 Tabla 8- Propiedades físicas para el material compuesto de bloque

Propiedad	BC1	BC2	BC3
MFR (230°C, 2,16 kg), dg/min	6,3	6,2	6,4
Densidad (g/cm³)	0,789	0,879	0,877
Mw, kg/mol	131,6	133,3	154,6

Propiedad	BC1	BC2	BC3
Mw/Mn	2,94	2,67	3,01
Total C ₂ , % en peso	35,5	33,1	28,5
T _m , °C	137,1	137,4	141,0
T _c , °C	96,9	97,5	95,8
T _g , °C	-50,1	-49	-51,4
Entalpía de fusión, J/g	48,3	56,9	42,4

Tabla 9- Índice de material compuesto de bloque

nº de línea	Variable	Fuente	BC1	BC2	BC3
1	% en peso global de C2 total	Medido	35,5	33,1	28,5
2	% en peso de C2 en bloque PP/polímero	Medido	0,5	0,5	0,25
3	% en peso de C2 en bloque EP/polímero	Medido	65	65	55
4	Fracción de peso iPP (en bloque o polímero)	Calculado	0,457	0,495	0,484
5	Fracción de peso EP (en bloque o polímero)	Calculado	0,543	0,505	0,516
6	Análisis de separación de HTLC	--			
7	Fracción de peso soluble en xileno	Medido	0,281	0,281	0,281
8	Fracción de peso insoluble en xileno	Medido	0,719	0,719	0,719
9	% en peso de C2 en fracción insoluble en xileno	Medido	24,0	20,6	18,1
10	Fracción de peso de PP en fracción insoluble	Calculado	0,636	0,688	0,673
11	Fracción de peso de EP en fracción insoluble	1-Línea 10	0,364	0,312	0,327
12	Fracción de peso de Diblock en fracción insoluble	Línea 11/Línea 5	0,671	0,618	0,633
13	Índice de material compuesto de bloque (BCI)	Calculado	0,482	0,444	0,455

Formación de compuestos de TPO

- 5 Los compuestos de TPO se prepararon en una extrusora de doble husillo Coperion ZSK-25 mm provista de un baño de agua y una cortadora de tiras. Las condiciones de preparación se enumeran en la Tabla 12 a continuación. Todos los componentes se añadieron a través de la garganta de alimentación principal. Los componentes poliméricos de las formulaciones de TPO, que se enumeran en la Tabla 10 y la Tabla 11, se mezclaron en seco junto con el antioxidante Irganox® B225 y se alimentaron a través de un alimentador por pérdida de peso. Se añadieron unas gotas de aceite a los granulados para ayudar a adherir el polvo antioxidante a los granulados. Para las formulaciones de TPO con talco enumeradas en la Tabla 11 a continuación, el talco se alimentó a la garganta de alimentación principal a través de un alimentador de polvo separado.

Tabla 10: Formulaciones de TPO sin talco

Nombre	Elastómero	Elastómero % en peso	BX3900 ICP % en peso	BC1 % en peso	Irganox B225 % en peso
TPO 1	Ejemplo 5	17,1	78,3	4,4	0,2
TPO 2	Ejemplo 10	17,1	78,3	4,4	0,2
TPO Comp A	ENGAGE™ 8100	21,5	78,3	0	0,2

ES 2 799 716 T3

Tabla 11: Formulaciones de TPO con talco

Nombre	Elastómero	Elastómero en peso	%	H734 hPP % en peso	BC2 % en peso	BC3 % en peso	Talco en peso	%	Irganox B225 % en peso
TPO 3	Ejemplo 10	33,8		53,8	2,25	0	10		0,2
TPO 4	Ejemplo 10	31,5		53,8	4,5	0	10		0,2
TPO Comp B	ENGAGE™ 8842	31,5		53,8	4,5	0	10		0,2
TPO 5	Ejemplo 10	28		47,8	4	0	20		0,2
TPO Comp C	ENGAGE™ 8842	32		47,8	0	0	20		0,2
TPO Comp D	ENGAGE™ 8842	28		47,8	4	0	20		0,2
TPO Comp E	ENGAGE™ 8200	32		57,8	0	0	20		0,2
TPO Comp F	ENGAGE™ 8842	20		59,8	0	0	20		0,2
TPO Comp G	Comp C	16		59,8	0	4	20		0,2

Tabla 12: Condiciones de preparación

ZSK-25	Punto de ajuste
Zona 1 Temp, °C	130
Zona 2 Temp, °C	180
Zona 3 Temp, °C	200
Zona 4 Temp, °C	200
Zona 5 Temp, °C	200
Zona 6 Temp, °C	200
Zona 7 Temp, °C	200
Zona 8 Temp, °C	200
Extrusora RPM	300
Velocidad total, kg/h (lb/h)	14 (30)

- 5 Las barras de tracción ASTM D638 Tipo I, las barras de tracción ISO A y las espirales de flujo se moldearon por inyección. Las condiciones típicas de moldeo utilizadas en una máquina de moldeo por inyección Krauss-Maffei KM 110-390/390 CL provista de una base de molde Axxicon se encuentran en la Tabla 13. El molde de flujo en espiral tenía dimensiones de canal de 2 mm x 5 mm x 1.150 mm. La longitud del flujo se registró después del moldeo de acuerdo con las condiciones enumeradas en la Tabla 13.

ES 2 799 716 T3

Tabla 13: Condiciones de moldeo por inyección

Resultado	TPO 1-2, TPO Comp A		TPO 3-5, TPO Comp B-G	
	Tracción ISO	Espiral	Tracción ASTM	Espiral
Temperatura de la garganta de alimentación, °C	30	30	30	30
Zona 1 Temp, °C	226	226	226	226
Zona 2 Temp, °C	226	226	226	226
Zona 3 Temp, °C	226	226	226	226
Zona 4 Temp, °C	226	226	226	226
Zona 5 Temp, °C	226	226	226	226
Temperatura de la boquilla, °C	226	226	226	226
Temperatura del molde, °F	90	90	90	90
Extrusora, rpm	90	90	90	90
Contrapresión, bar	50	50	50	50
Retraso de dosificación, s	0	0	0	0
Dosis, mm	45	48	40	48
Retrosucción, mm	5	5	5	5
Velocidad de inyección, mm/s	40	40	40	70
Presión de inyección, bar	2.000	2.000	2.000	2.000
Posición de cambio de control, mm/s	10	47	10	47
Presión de retención, bar	425	800	425	1.600
Tiempo de retención, s	21	30	21	23
Tiempo de enfriamiento, s	21	20	21	20

Tabla 14: Propiedades de TPO para compuestos de TPO sin talco

Nombre	MFR, 230°C, 2,16 kg, dg/min	Longitud de flujo en espiral a 800 bar, cm	ISO Flex Mod, 1% s, ksi	Resistencia Charpy, 23°C, kJ/m2	Resistencia Charpy, 0°C, kJ/m2	Resistencia Charpy, 30°C, kJ/m2	Tracción ISO, deformación a la rotura, %
TPO 1	37,6	93	134	18,2	12,0	7,5	345
TPO 2	30,8	90	141	17,9	11,6	7,7	73
TPO Comp A	30,3	85	147	14,2	9,9	7,0	64

5 Tabla 15: Propiedades de TPO para compuestos de TPO con talco

Nombre	MFR, 230°C, 2,16 kg, dg/min	Longitud de flujo en espiral a 1600 bar, cm	Resistencia Izod, 23°C, kJ/m2	Resistencia Izod, 0°C, kJ/m2	Resistencia Izod, -40°C, kJ/m2	Tracción ASTM, deformación a la rotura, %
TPO 3	14,0	100	70,0	73,0	38,7	>330
TPO 4	14,8	101	66,5	67,8	16,8	331

ES 2 799 716 T3

Nombre	MFR, 230°C, 2,16 kg, dg/min	Longitud de flujo en espiral a 1600 bar, cm	Resistencia Izod, 23°C, kJ/m2	Resistencia Izod, 0°C, kJ/m2	Resistencia Izod, -40°C, kJ/m2	Tracción ASTM, deformación a la rotura, %
TPO Comp B	15,4	95	70,3	69,2	7,9	292
TPO 5	11,9	97	68,2	71,6	50,0	332
TPO Comp C	11,9	89	72,5	71,8	14,9	163
TPO Comp D	13,1	90	73,9	67,7	18,5	274
TPO Comp E	22,0	100	50,9	24,4	4,4	77
TPO Comp F	22,2	--	42,7	7,8	5,8	42
TPO Comp G	26,6	--	37,3	7,4	4,6	20

- Las propiedades de las TPO se muestran en la Tabla 14 y la Tabla 15. Haciendo referencia a la Tabla 14, se presentan compuestos de TPO sin carga (sin talco), TPO 1 y 2, que incluyen elastómeros multimodales. Los ejemplos 5 (un solo reactor) y 10 (reactor doble), respectivamente, presentaron mayor flujo de moldeo por inyección con respecto a la TPO Comp A, que incluía un elastómero monomodal ENGAGE. Además, las TPO 1 y 2 presentaron una mayor tenacidad al impacto con entalla en comparación con el TPO Comp A. Específicamente, hay una mejora significativa en la resistencia Charpy a temperaturas de 0°C y 23°C. Además, las TPO 1 y 2 también proporcionaron un alargamiento a la rotura por tracción mucho mayor que la TPO Comp A, especialmente para la TPO 1, el elastómero multimodal de un solo reactor.
- 5 En referencia a la Tabla 15 que muestra compuestos de TPO con carga de talco, se logra una mejor tenacidad al impacto con entalla a baja temperatura en combinación con un flujo de moldeo por inyección mejorado o comparable. Específicamente, la resistencia Izod a una temperatura de -40°C de las TPO 3 y 4 fue mucho mayor que la TPO Comp B, que incluía el elastómero monomodal ENGAGE™ 8842. La TPO 3, que incluía 10% en peso de talco, presentó una resistencia Izod a una temperatura de -40°C al menos 4 veces mayor que la TPO Comp B. A 20% en peso de talco,
- 10 la TPO 5 presentó una resistencia Izod a una temperatura de -40°C al menos 3 veces mayor que las TPO Comps C y D, que incluían los elastómeros monomodales ENGAGE. La TPO 5 también tuvo un flujo de moldeo por inyección más alto que las TPO Comps C y D. A un flujo de moldeo por inyección comparable a ligeramente más bajo, la TPO 5 presentó una resistencia al impacto Izod mucho mejor en comparación con la TPO Comp E, con resistencia Izod a una temperatura de -40°C al menos 10 veces mayor que la TPO Comp E.
- 15
- 20 Con referencia nuevamente a la Tabla 15, la TPO Comp G, un elastómero multimodal realizado con dos catalizadores de bifenilfenol no muestra un rendimiento de impacto mejorado frente a un elastómero monomodal de control, ENGAGE™ 8842, en una formulación con carga de talco, TPO Comp F.

Normas de medición

Índice de fusión en masa fundida o I₂: Medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190°C, 2,16 kg.

- 25 **Caudal de la masa fundida o MFR:** Medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 230°C, 2,16 kg.

Mooney La viscosidad de Mooney se midió de acuerdo con la norma ASTM D1646 a 125°C usando las condiciones ML 1 + 4.

Densidad: Medido de acuerdo con la norma ASTM D792.

- 30 **Espectroscopía mecánica dinámica (DMS) - Reología:** La reología de la muestra se analizó mediante DMS, utilizando un Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES) provisto de placas paralelas de acero inoxidable de 25 mm. Se realizaron barridos de frecuencia dinámica a temperatura constante en el intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s bajo purga de nitrógeno a 190°C. Se cortaron muestras de aproximadamente 25,4 mm de diámetro a partir de placas moldeadas por compresión. La muestra se colocó en el plato inferior y se dejó fundir durante 5 minutos. Los

platos se cerraron luego hasta un espacio de 2,0 mm y la muestra se recortó a 25 mm de diámetro. La muestra se dejó equilibrar a 190°C durante 5 minutos antes de comenzar el ensayo. La viscosidad compleja se midió a una amplitud de deformación constante del 10%. Se indican la viscosidad a 0,1 rad/s (V0.1) y a 100 rad/s (V100).

Cromatografía de permeación en gel de alta temperatura (HT GPC):

5 Se usó un sistema de cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC IR) que constaba de un detector de concentración de infrarrojos (IR-5) de PolymerChar Inc (Valencia, España) para la determinación del peso molecular (MW) y la distribución del peso molecular (MWD). El disolvente portador fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB). El compartimento de muestreo automático se hizo funcionar a 160°C, y el compartimento de la columna se hizo funcionar a 150°C. Las columnas utilizadas fueron cuatro columnas de 20 micrómetros Mixed A LS de Polymer Laboratories, .
 10 El disolvente cromatográfico (TCB) y el disolvente de preparación de la muestra provenían de la misma fuente de disolvente con 250 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) y nitrógeno borboteado. Las muestras se prepararon a una concentración de 2 mg/ml en TCB. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160°C durante 2 horas. El volumen de inyección fue de 200 µl, y el caudal fue de 1,0 ml/minuto.

15 La calibración del conjunto de columnas GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. Los pesos moleculares de los patrones oscilaron entre 580 y 8.400.000 g/mol, y se dispusieron en 6 mezclas "cóctel", con al menos un decenio de separación entre los pesos moleculares individuales.

Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)):

$$M_{polietileno} = A(M_{poliestireno})^B \quad (1)$$

20 En esta ecuación B tiene un valor de 1,0, y el valor de A determinado experimentalmente es de alrededor de 0,42.

Se usó un polinomio de tercer orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalente de polietileno obtenidos de la ecuación (1) con respecto a sus volúmenes de elución observados de patrones de poliestireno.

Los pesos moleculares medios en peso, en número, y z se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i Wf_i}{\sum_i (Wf_i / M_i)} \quad (2)$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i (Wf_i * M_i)}{\sum_i Wf_i} \quad (3)$$

25

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (Wf_i * M_i^2)}{\sum_i (Wf_i * M_i)} \quad (4)$$

en las que, Wf_i es la fracción en peso del i -ésimo componente y M_i es el peso molecular del i -ésimo componente.

La MWD se expresó como la relación entre el peso molecular medio en peso (Mw) con respecto al peso molecular medio en número (Mn).

30 El valor A exacto se determinó ajustando el valor A en la ecuación (1) hasta el Mw calculado usando la ecuación (3) y el correspondiente polinomio de retención de volumen, acordado con el valor Mw conocido de 120.000 g/mol de una referencia de homopolímero de polietileno lineal estándar.

Deconvolución de datos de GPC:

35 Los datos de GPC se deconvolucionaron para dar el ajuste más probable para dos componentes de peso molecular. Hay varios algoritmos de deconvolución disponibles tanto comercialmente como en la bibliografía. Estos pueden dar lugar a diferentes respuestas dependiendo de los supuestos utilizados. El algoritmo resumido en la presente memoria está optimizado para el problema de deconvolución de las dos distribuciones de peso molecular más probables (más un término de error ajustable). Con el fin de permitir las variaciones en las distribuciones subyacentes debido a la incorporación de macrómeros y pequeñas fluctuaciones en las condiciones del reactor (es decir, temperatura, concentración), las funciones base se modificaron para incorporar un término de distribución normal. Este término
 40 permite que la función base de cada componente se "difumine" en diversos grados a lo largo del eje del peso molecular. La ventaja es que en el límite (LCB bajo, concentración y control de temperatura perfectos) la función base se convertirá en una distribución de Flory sencilla y la más probable.

Tres componentes (j = 1,2,3) se derivan con el tercer componente (j = 3) que es un término de error ajustable. Los datos de GPC deben normalizarse y transformarse adecuadamente en fracción de peso frente a vectores de Log₁₀ de peso molecular. En otras palabras, cada curva de potencial para la deconvolución debe consistir en un vector de altura, h_i, donde las alturas se indican a intervalos conocidos de Log₁₀ de peso molecular, las h_i se han transformado correctamente desde el dominio de volumen de elución al dominio de Log₁₀ de peso molecular, y las h_i se han normalizado. Además, estos datos deben estar disponibles para la aplicación EXCEL™ de Microsoft.

Se realizan varios supuestos en la deconvolución. Cada componente, j, consiste en una distribución de Flory que es la más probable que se ha convolucionado con una función de propagación normal o gaussiana utilizando un parámetro, σ_j. Las tres funciones básicas resultantes se utilizan en una rutina de minimización de Chi-cuadrado, X², para localizar los parámetros que mejor se ajustan a los puntos n en h_i, el vector de datos de GPC.

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \log_{10} M - h_i \right]^2 \lambda_{j,k} = \mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j$$

La variable, CumND_{j, k}, se calcula utilizando la función EXCEL™ "NORMDIST (x, mean, standard_dev, cumulative)" con los parámetros establecidos de la siguiente manera:

$$x = \mu_j + (k-10) \cdot \sigma_j / 3$$

mean (media aritmética) = μ_j

standard_dev (desviación estándar) = σ_j

cumulative (distribución acumulativa) = VERDADERO

La Tabla 16 a continuación resume estas variables y sus definiciones. El uso del programa informático de complemento Solver de EXCEL™, es adecuado para esta tarea. Se incorporan restricciones al programa Solver para asegurar una minimización adecuada.

Tabla 16: Definiciones de variables

Nombre de la variable	Definición
λ _{j, k}	Recíproco del peso molecular medio en número de la distribución más probable (Flory) para el componente j, segmento de distribución normal k
σ _j	Sigma (raíz cuadrada de la varianza) para la función de distribución normal (gaussiana) para el componente j.
w _j	Fracción en peso del componente j
K	Término de normalización (1.0/Log _e 10)
M _i	Peso molecular en el volumen de elución segmento i
h _i	Altura den el gráfico de log ₁₀ (peso molecular) gráfico en el segmento i
n	Número de segmentos en el gráfico de Log de peso molecular
i	Índice de segmento de log de peso molecular (1 a n)
j	Índice de componentes (1 a 3)
1. k	Índice de segmento de distribución normal
Δlog ₁₀ M	Diferencia promedio entre log ₁₀ M _i y log ₁₀ M _{i-1} en el gráfico altura frente a log ₁₀ M

Los 8 parámetros que se derivan de la minimización de Chi-cuadrado son $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, w_1$, y w_2 . El término w_3 se deriva posteriormente de w_1 y w_2 dado que la suma de los 3 componentes debe ser igual a 1. La Tabla II es un resumen de las restricciones del Solver utilizadas en el programa EXCEL.

Tabla 17: Resumen de restricciones

Descripción	Restricción
Máximo de fracción 1	$w_1 < 0,95$ (ajustable por el usuario)
Límite inferior de la función de propagación	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 > 0,001$ (debe ser positivo)
Límite superior de la función de propagación	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 < 0.2$ (ajustable por el usuario)
Fracciones normalizadas	$w_1 + w_2 + w_3 = 1,0$

5

Las restricciones adicionales que deben entenderse incluyen la limitación de que solo $\mu_j > 0$ están permitidos, aunque si Solver se inicializa correctamente, no es necesario ingresar esta restricción, ya que la rutina Solver no moverá ninguno de los μ_j a valores inferiores a aproximadamente 0,005. Además, se entiende que todos los valores w_j se son positivos. Esta restricción se puede manejar fuera del Solver. Si se entiende que los w_j surgen de la selección de dos puntos a lo largo del intervalo $0,0 < P_1 < P_2 < 1,0$; por el cual $w_1 = P_1, w_2 = P_2 - P_1$ y $w_3 = 1,0 - P_2$; luego restringir P_1 y P_2 es equivalente a las restricciones requeridas anteriormente para los valores w_j .

10

La Tabla 18 es un resumen de la configuración del Solver en la pestaña Opciones.

Tabla 18: Configuración del Solver

Etiqueta	Valor o selección
Tiempo máximo (segundos)	1.000
Iteraciones	100
Precisión	0,000001
Tolerancia (%)	5
Convergencia	0,001
Estimados	Tangente
Derivados	Adelante
Buscar	Newton
TODAS LAS OTRAS SELECCIONES	No seleccionado

15 Una primera aproximación a los valores de μ_1, μ_2, w_1 , y w_2 puede obtenerse suponiendo dos componentes Flory ideales que dan los pesos moleculares medios en peso, en número y z observados para la distribución GPC observada.

$$M_{n,GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$M_{w,GPC} = \left[w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{n,GPC}$$

$$M_{z,GPC} = \left[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{w,GPC}$$

20

$$w_1 + w_2 = 1$$

Por lo tanto, se calculan los valores de μ_1 , μ_2 , w_1 , y w_2 . Estos deben ajustarse cuidadosamente para permitir un pequeño término de error, w_3 , y para cumplir con las restricciones de la Tabla II antes de entrar en Solver para la etapa de minimización. Los valores iniciales para σ_j están todos configurados en 0,05.

Determinación del contenido de octeno a partir de HT GPC IR:

- 5 El contenido de octeno se determinó usando un detector de composición IR-5 de Polymer Char Inc. Se recogieron las señales de banda fija IR de "metilo", "metileno", y "medición" ("metilo" + "metileno") del polímero y se procesaron para el modo de composición IR-5. El detector de compilación se calibró usando 11 copolímeros de etileno/octeno (EO) producidos en disolución de metaloceno, con un porcentaje en peso de octeno de 0 a 40 y un homopolímero de poliocteno (PO) (100% en peso de octeno). Todos los polímeros tienen un Mw de aproximadamente 40K o 100K respectivamente. La señal en la posición del pico se usó para la calibración. Se construyó una relación lineal del % en peso de octeno y la relación de señal "metilo"/"medición" de IR-5 a partir de estos copolímeros de EO y el polímero PO.

La distribución del % en peso de octeno de una resina se obtuvo usando las señales "metilo"/"medición" de IR-5 y la calibración lineal del % en peso de octeno y la relación de señal "metilo"/"medición" de IR-5. El efecto final de la cadena de polímero se corrigió como un vinilo y un metilo en los extremos de cada cadena.

- 15 Para las resinas bimodales, el % en peso de octeno en cada fracción se calculó de la siguiente manera. Para la fracción de alto peso (pico principal), el % en peso de octeno se calculó usando la meseta de la curva de distribución en el área del pico principal. Para el área de fracción de bajo peso (pico pequeño), el % en peso de octeno se calculó en un intervalo de MW estrecho (0,3 en la escala de log MW) con el fin de evitar la contaminación del pico principal, y la señal de % en peso de octeno dispersa en los extremos de baja concentración de elución.

- 20 **Módulo de flexión:** El ensayo de módulo de flexión se realizó según la norma ISO 178 a 2 mm/min o la norma ASTM D790 a 1,27 mm/min (0,05 pulgadas/min) después del acondicionamiento durante al menos 40 horas a 23 °C(73 °F) y 50% de humedad relativa. El módulo secante al 1% se indicó como el promedio de al menos cinco probetas. Las probetas se tomaron a partir de barras de tracción ISO A o ASTM D638 Tipo I moldeadas por inyección para someterlas a ensayo.

- 25 **Resistencia al impacto Izod:** Los ensayos de impacto Izod con entalla se realizaron en probetas ASTM moldeadas por inyección cortadas a partir de barras de tracción ASTM D638 Tipo I para que tuvieran las dimensiones de 62 mm x 19 mm x 3,175 mm. Las probetas se entallaron usando una entalladora para producir una profundidad de entalla de $10,16 \pm 0,05$ mm de acuerdo con la norma ASTM D256. Se sometieron a ensayo cinco probetas de cada muestra utilizando la norma ASTM D256 a temperaturas de ensayo de 23, 0 y -40°C. Se indicó el valor energético en kJ/m².

- 30 **Resistencia al impacto de Charpy:** Los ensayos de impacto de Charpy con entalla se realizaron en probetas ISO moldeadas por inyección cortadas a partir de barras de tracción ISO A. Las muestras se entallaron usando una entalladora de acuerdo con la norma ISO 179. Diez probetas de cada muestra se sometieron a ensayo usando la norma ISO 179 a temperaturas de ensayo de 23, 0 y -30°C. Se indicó el valor energético en kJ/m².

- 35 **Tracción:** Las propiedades de tracción se midieron de acuerdo con la norma ASTM D638 usando barras de tracción ASTM D638 Tipo I moldeadas por inyección y una velocidad de cruceta de 50 mm por minuto (2 pulgadas por minuto) o de acuerdo con la norma ISO 527 usando barras de tracción ISO A moldeadas por inyección y una velocidad de cruceta de 50 mm/min.

- 40 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) se usa para medir la cristalinidad en los polímeros (por ejemplo, polímeros basados en etileno (PE)). Se pesan aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra de polímero y se colocan en una bandeja de DSC. La tapa está engarzada en la bandeja para garantizar una atmósfera cerrada. La bandeja de muestra se coloca en una celda de DSC y luego se calienta, a una velocidad de aproximadamente 10°C/min, hasta una temperatura de 180°C para PE (230°C para polipropileno o "PP"). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Luego, la muestra se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta -60°C para PE (-40°C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. A continuación, la muestra se calienta a una velocidad de 10°C/min, hasta la fusión completa (segundo calor). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a partir de la segunda curva de calor, mediante un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP), y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % crist. = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ (para PE)).

- 45 A menos que se indique lo contrario, el o los puntos de fusión (T_m) de cada polímero se determina a partir de la segunda curva de calor (T_m pico), y la temperatura de cristalización (T_c) se determina a partir de la primera curva de enfriamiento (T_c pico). Con respecto a DSC, la temperatura al caudal de calor máximo con respecto a una línea de base lineal se usa como el punto de fusión. La línea de base lineal se construye desde el comienzo de la fusión (por encima de la temperatura de transición vítrea) y hasta el final del pico de fusión. Por ejemplo, la temperatura puede elevarse desde la temperatura ambiente hasta 200°C a 10°C/min, mantenerse a 200°C durante 5 min, disminuirse hasta 0°C a 10°C/min, mantenerse a 0°C durante 5 min y luego la temperatura puede elevarse desde 0°C hasta 200°C a 10°C/min, y los resultados pueden tomarse de este segundo ciclo de calentamiento.

Cromatografía líquida de alta temperatura (HTLC): La instrumentación del método experimental de cromatografía líquida de alta temperatura es el experimento HTLC, que se realiza de acuerdo con el método publicado con

modificaciones menores (Lee, D.; Miller, M. D.; Meunier, D. M.; Lyons, J. W.; Bonner, J. M.; Pell, R. J.; Shan, C. L. P.; Huang, T., *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 7173) Se utilizan dos bombas LC-20AD Shimadzu (Columbia, MD, EE. UU.) para suministrar decano y triclorobenceno (TCB), respectivamente. Cada bomba está conectada a un divisor de flujo fijo 10:1 (nº de pieza: 620-P020-HS, de Analytical Scientific Instruments Inc., CA, EE. UU.). El divisor tiene una caída de presión de 10,34 MPa (1.500 psi) a 0,1 mL/min en H₂O según el fabricante. Los caudales de ambas bombas se establecen en 0,115 ml/min. Después de la división, el flujo menor es de 0,01 mL/min tanto para el decano como para el TCB, determinado al pesar los disolventes recogidos durante más de 30 minutos. El volumen del eluyente recogido está determinado por la masa y las densidades de los disolventes a temperatura ambiente. El flujo menor se suministra a la columna HTLC para su separación. El flujo principal se envía de vuelta al depósito de disolvente. Se conecta un mezclador de 50 µl (Shimadzu) después de los divisores para mezclar los disolventes procedentes de las bombas Shimadzu. Los disolventes mezclados se suministran luego al inyector en el horno GPCV2000 de Waters (Milford, MA, EE. UU.). Se conecta una columna Hypercarb™ (2,1 × 100 mm, tamaño de partícula de 5 µm) entre el inyector y una válvula VICI de 10 puertos (Houston, TX, EE. UU.). La válvula está provista de dos bucles de muestra de 60 µL. La válvula se utiliza para muestrear continuamente eluyente desde la columna HTLC de primera dimensión (D1) hasta la columna SEC de segunda dimensión (D2). La bomba GPCV2000 de Waters y una columna PLgel Rapid™ -M (10 × 100 mm, tamaño de partícula de 5 µm) se conectan a la válvula VICI para cromatografía de exclusión de tamaño D2 (SEC). La configuración simétrica se utiliza para las conexiones como se describe en la referencia bibliográfica (Brun, Y.; Foster, P. *J. Sep. Sci.* 2010, 33, 3501). Un detector de dispersión de luz de doble ángulo (PD2040, Agilent, Santa Clara, CA, EE. UU.) y un detector de absorbancia de luz infrarroja IR5 se conectan después de la columna SEC para medir la concentración, la composición, y el peso molecular.

Separación para HTLC: Se disuelven aproximadamente 30 mg en 8 ml de decano de agitando suavemente el vial a 160°C durante 2 horas. El decano contiene 400 ppm de BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) como el captador de radicales. El vial de muestra se transfiere después al automuestreador de GPCV2000 para inyección. Las temperaturas del automuestreador, el inyector, las columnas Hypercarb y PLgel, la válvula VICI de 10 puertos y los detectores LS e IR5 se mantienen a 140°C durante toda la separación.

Las condiciones iniciales antes de la inyección son las siguientes. El caudal de la columna HTLC es de 0,01 mL/min. La composición del disolvente en la columna Hypercarb D1 es de 100% de decano. El caudal de la columna SEC es de 2,51 ml/min a temperatura ambiente. La composición del disolvente en la columna PLgel D2 es de 100% de TCB. La composición del disolvente en la columna SEC D2 no cambia durante la separación.

Se inyecta una alícuota de 311 µl de disolución de muestra en la columna HTLC. La inyección desencadena el gradiente que se describe a continuación:

De 0 a 10 minutos, 100 % de decano/0% de TCB;

De 10 a 651 min, el TCB se incrementa linealmente de 0% de TCB a 80% de TCB.

La inyección también desencadena la recogida de la señal de dispersión de luz en un ángulo de 15 ° (LS15) y las señales de "medición" y "metilo" procedentes del detector IR5 (IR_{medición} e IR_{metilo}) utilizando el sistema de datos de cromatografía EZChrom™ (Agilent). Las señales analógicas de los detectores se convierten en señales digitales a través de un convertidor analógico a digital SS420X. La frecuencia de recogida es de 10 Hz. La inyección también activa el interruptor de la válvula VICI de 10 puertos. El interruptor de la válvula está controlado por las señales de relé procedentes del convertidor SS420X. La válvula se acciona cada 3 min. Los cromatogramas se recogen desde 0 hasta 651 min. Cada cromatograma consta de $651/3 = 217$ cromatogramas SEC.

Después de la separación por gradiente, se usan 0,2 ml de TCB y 0,3 ml de decano para limpiar y reequilibrar la columna HTLC para la próxima separación. El caudal de esta etapa es de 0,2 ml/min, suministrado por una bomba LC-20 AB de Shimadzu conectada al mezclador.

Análisis de datos para HTLC: El cromatograma bruto de 651 min se despliega primero para dar 217 cromatogramas SEC. Cada cromatograma es de 0 a 7,53 ml en la unidad de volumen de elución 2D. Luego, se establece el límite de integración y los cromatogramas SEC se someten a eliminación de picos, corrección de línea de base, y suavizado. El proceso es similar al análisis por lotes de múltiples cromatogramas SEC en SEC convencional. La suma de todos los cromatogramas SEC se inspecciona para garantizar que tanto el lado izquierdo (límite de integración superior) como el lado derecho (límite de integración inferior) del pico estén en la línea de base como cero. De lo contrario, el límite de integración se ajusta para repetir el proceso.

Cada n del cromatograma SEC del 1 al 217 produce un par X-Y en el cromatograma HTLC, donde n es el número de fracción:

$$X_n = \text{volumen de elución (mL)} = \text{caudal D1} \times n \times t_{\text{accionamiento}}$$

en la que $t_{\text{accionamiento}} = 3$ minutos es el tiempo de accionamiento de la válvula VICI de 10 puertos.

$$Y_n = \text{intensidad de señal (Voltaje)} = \sum_{\text{inicio del pico}}^{\text{extremo del pico}} IR_{\text{medición}, n}$$

5 La ecuación anterior usa la señal $IR_{\text{medición}}$ como el ejemplo. El cromatograma HTLC obtenido muestra las concentraciones de los componentes poliméricos separados en función del volumen de elución. El cromatograma HTLC $IR_{\text{medición}}$ normalizado es con Y representado por dW/dV , lo que significa las fracciones de peso normalizadas con respecto al volumen de elución.

Los pares de datos X-Y también se obtienen a partir de las señales IR_{metilo} y LS15. La relación de $IR_{\text{metilo}}/IR_{\text{medición}}$ se usa para calcular la composición después de la calibración. La relación de LS15/ IR_{metilo} se usa para calcular el peso molecular medio en peso (M_w) después de la calibración.

10 La calibración sigue los procedimientos de Lee et al. *ibídem*. Polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno *isotáctico* (iPP), y copolímero de etileno-propileno con contenidos de propileno de 20,0, 28,0, 50,0, 86,6, 92,0 y 95,8% en peso de P como patrones para la calibración de $IR_{\text{metilo}}/IR_{\text{medición}}$. La composición de los patrones se determina por RMN. Los patrones son ejecutados por SEC con detector IR5. Las relaciones de $IR_{\text{metilo}}/IR_{\text{medición}}$ obtenidas de los patrones se trazan en función de sus composiciones, produciendo la curva de calibración.

15 La referencia HDPE se utiliza para la calibración LS15 de rutina. El M_w de la referencia se predetermina por GPC como 104,2 kg/mol con los detectores LS y RI (índice de refracción). La GPC usa NBS 1475 como el patrón en GPC. El patrón tiene un valor certificado de 52,0 kg/mol por NIST. Se disuelven entre 7 y 10 mg del patrón en 8 ml de decano a 160°C. La disolución se inyecta en la columna HTLC en TCB al 100% de. El polímero se eluye bajo TCB al 100% constante a 0,01 ml/min. Por lo tanto, el pico del polímero aparece en el volumen vacío de la columna HTLC. Una constante de calibración, Ω , se determina a partir del total de señales LS15 (A_{LS15}) y el total de señales $IR_{\text{medición}}$ ($A_{IR, \text{medición}}$):

$$\Omega = \frac{A_{LS15}}{A_{IR, \text{medición}} M_w}$$

La relación LS15/ $IR_{\text{medición}}$ experimental se convierte en M_w a través de Ω .

25 Análisis de fraccionamiento soluble en xileno: Se realiza utilizando una cantidad pesada de resina que se disuelve en 200 ml de o-xileno en condiciones de reflujo durante 2 horas. La disolución se enfría luego en un baño de agua a temperatura controlada hasta 25°C para permitir la cristalización de la fracción insoluble en xileno (XI). Una vez que la disolución se enfría y la fracción insoluble precipita a partir de la disolución, la separación de la fracción soluble en xileno (XS) de la fracción insoluble en xileno se realiza por filtración a través de un papel de filtro. La disolución restante de o-xileno se evapora del filtrado. Ambas fracciones XS y XI se secan en un horno de vacío a 100°C durante 60 minutos y luego se pesan.

30 ^{13}C Resonancia Magnética Nuclear (RMN) implica lo siguiente:

Preparación de la muestra: 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 un amuestra de 0,21 g en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y homogenizan calentando el tubo y su contenido a 150°C.

35 **Parámetros de adquisición de datos:** Los datos se recopilan utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz provisto de un dispositivo Crioprobe de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se obtienen utilizando 320 transitorios por archivo de datos, un retraso de repetición de pulso de 7,3 segundos (retraso de 6 segundos + 1,3 segundos de tiempo de adq.), ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento inverso con una temperatura de muestra de 125°C. Todas las mediciones se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Las muestras se homogenizan inmediatamente antes de la inserción en el cambiador de muestras de RMN calentado (130°C), y se dejan equilibrar térmicamente en la sonda durante 15 minutos antes de la adquisición de datos.

REIVINDICACIONES

1. Un elastómero multimodal que comprende un copolímero de etileno y al menos un monómero de α -olefina, en donde el elastómero multimodal comprende:
- 5 De 20 a 90% en peso de una fracción de alto peso molecular (HMW), en donde la fracción HMW tiene un peso molecular medio en número (Mn) de al menos 50 kg/mol, cuando se mide de acuerdo con la cromatografía de permeación de gel (GPC), y en donde la fracción de HMW comprende al menos 35% en peso de etileno y al menos 30% en peso de comonómero de α -olefina;
- 10 una fracción de bajo peso molecular (LMW), en donde la fracción LMW tiene un Mn de 4 a 25 kg/mol, y en donde la fracción LMW comprende al menos 50% en peso de etileno y al menos 29% en peso de comonómero de α -olefina, y en donde la relación del Mn de la fracción HMW con respecto al Mn de la fracción LMW es de al menos 5 a 1;
- en donde el elastómero multimodal tiene una densidad entre 0,853 a 0,875 g/cm³, una viscosidad de cizalla a 100 rad/s de menos de 2.500 Pa-s, y una viscosidad de cizalla a 0,1 rad/s de menos de 120.000 Pa-s.
2. El elastómero multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero de α -olefina incluye una o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C₃-C₁₂.
- 15 3. El elastómero multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero de α -olefina es 1-octeno.
4. El elastómero multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el porcentaje en peso del monómero de α -olefina incorporado en la fracción HMW es mayor que el porcentaje en peso del monómero de α -olefina incorporado en la fracción LMW.
- 20 5. El elastómero multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el porcentaje en peso del monómero de α -olefina en la fracción HMW es al menos 4% mayor que el porcentaje en peso del monómero de α -olefina en la fracción LMW.
6. El elastómero multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el elastómero multimodal comprende del 50 al 85% en peso de la fracción HMW.
- 25 7. El elastómero multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el elastómero multimodal tiene una viscosidad de cizalla a 0,1 rad/s de menos de 60.000 Pa-s.
8. El elastómero multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación del Mn de la fracción HMW con respecto al Mn de la fracción LMW es de al menos 8 a 1.
9. Una olefina termoplástica, que comprende:
- 30 el elastómero multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y
polipropileno
10. La olefina termoplástica de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende elastómeros adicionales, materiales compuestos de bloque, cargas o combinaciones.
11. Un método para producir un elastómero multimodal, que comprende:
- 35 añadir a un sistema reactor al menos un monómero de etileno, al menos un comonómero de α -olefina, un primer catalizador que comprende un complejo de bifenilfenol, un segundo catalizador que comprende un complejo de geometría restringida;
- producir el elastómero multimodal mediante polimerización en disolución a una temperatura de al menos 100°C,
- 40 en donde el elastómero multimodal comprende del 20 al 90% en peso de una fracción de alto peso molecular (HMW) y una fracción de bajo peso molecular (LMW),
- en donde la fracción HMW tiene un peso molecular medio en número (Mn) de al menos 50 kg/mol, cuando se mide de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel (GPC), y en donde la fracción HMW comprende al menos 35% en peso de etileno y al menos 30% en peso de comonómero de α -olefina, y en donde la fracción LMW tiene un Mn de 4 a 25 kg/mol, y en donde la fracción LMW comprende al menos 50% en peso de etileno y al menos 29% en peso de comonómero de α -olefina, y
- 45 en donde el elastómero multimodal comprende: una relación del Mn de la fracción HMW con respecto al Mn de la fracción LMW de al menos 5 a 1; una densidad entre 0,853 y 0,875 g/cm³; una viscosidad de cizalla a 100 rad/s de menos de 2.500 Pa-s; y una viscosidad de cizalla a 0,1 rad/s de menos de 120.000 Pa-s.

- 12.** El método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el elastómero multimodal comprende del 20 al 90% en peso de una fracción de alto peso molecular (HMW).
- 13.** El método de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, en donde el % en peso del monómero de α -olefina en la fracción HMW es al menos 4 % mayor que el % en peso del monómero de α -olefina en la fracción LMW.
- 5 **14.** El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde el sistema de reactor comprende un solo reactor.
- 15.** El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde el sistema de reactor comprende dos reactores.

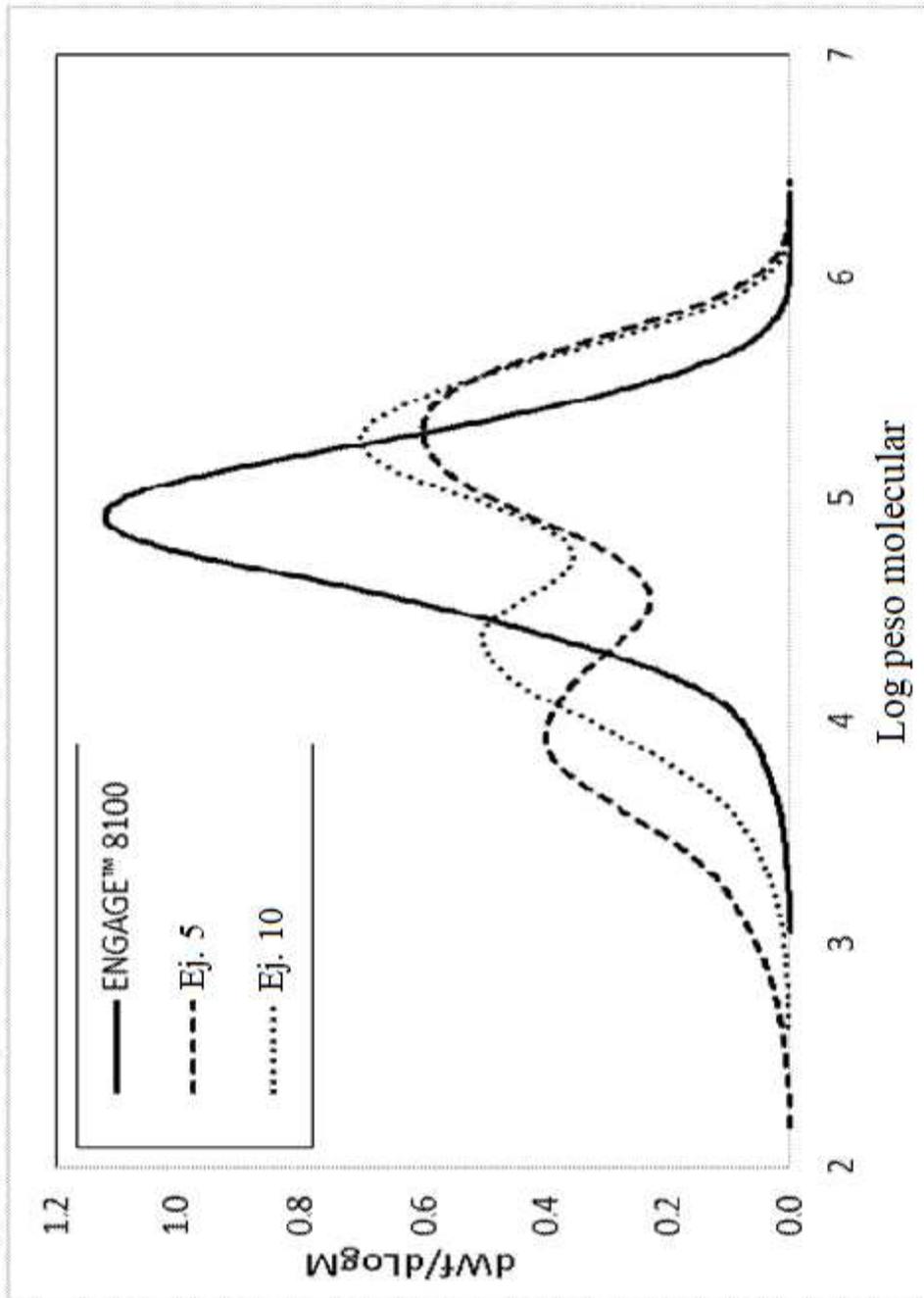


FIG. 1

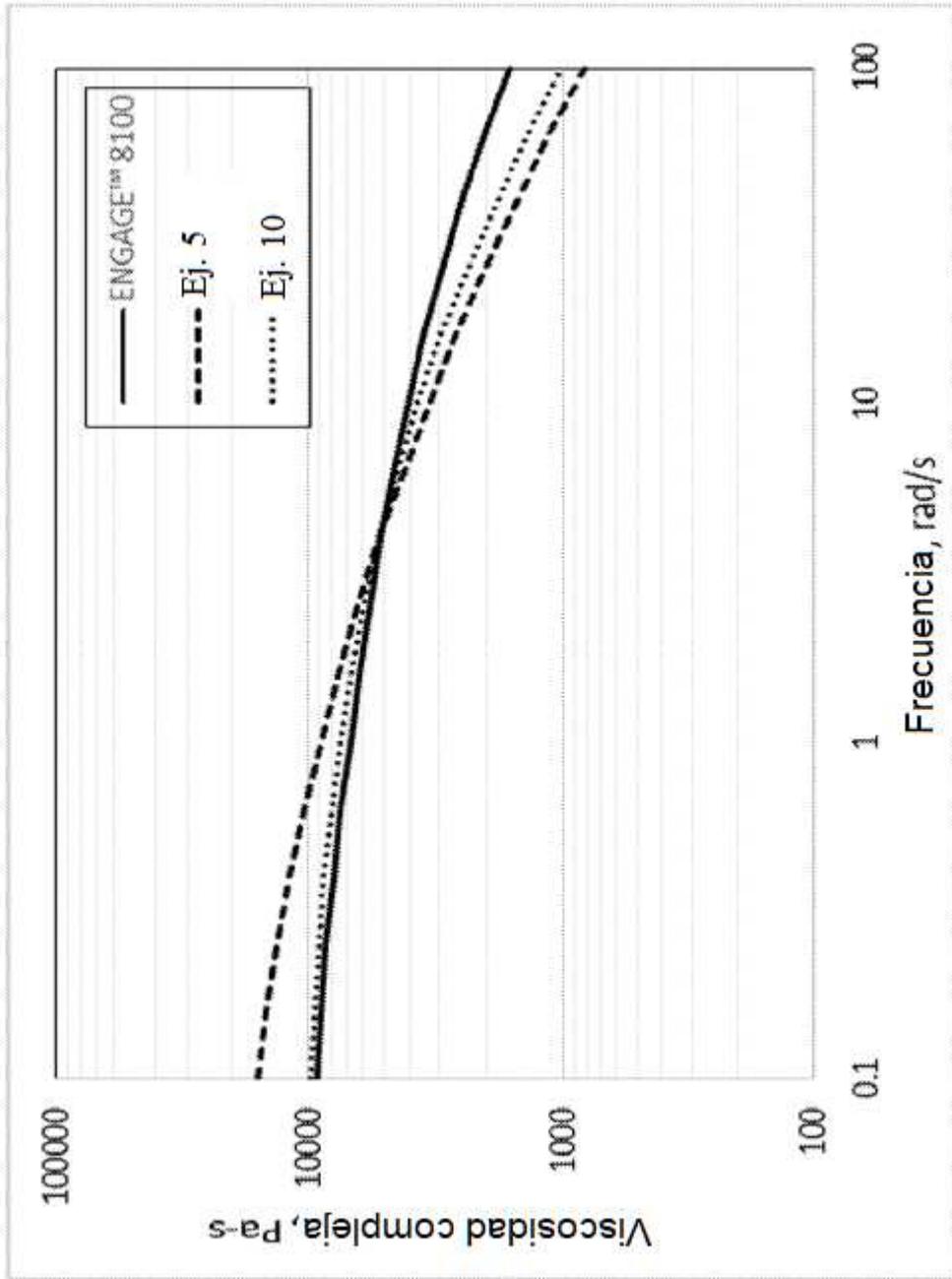


FIG. 2