



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 184**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01926891 .1**
96 Fecha de presentación : **11.04.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1311608**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2003**

54 Título: **Composiciones de polímeros olefínicos.**

30 Prioridad: **31.05.2000 US 583623**
26.02.2001 US 793321

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2011

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street - 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Plaver, F., Michael;**
Namhata, Sarada, P. y
Berglund, Charles, A.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

La presente invención está dirigida a composiciones de polímeros olefínicos

En particular, la presente invención está dirigida a composiciones de polímeros olefínicos con polímeros aromáticos hidrogenados.

Las poliolefinas, tales como polipropileno, se han usado en una variedad de aplicaciones que requieren buenas propiedades de rigidez y flujo. Sin embargo, se han requerido modificaciones de la composición de poliolefina para superar diversas desventajas tales como resistencia al impacto, blanqueamiento por esfuerzo, resistencia térmica, estabilidad dimensional y contracción de moldeo. Se han combinado otros polímeros con poliolefinas para intentar mejorar dichas propiedades.

Se han añadido muchos polímeros y materiales diferentes a poliolefinas para potenciar la resistencia al impacto de la composición global. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.118.753 (Hikasa *et al.*) da a conocer composiciones elastoméricas termoplásticas que se dice que tienen baja dureza y excelentes flexibilidad y propiedades mecánicas, consistentes esencialmente en una mezcla de un caucho copolimérico olefínico extendido con aceite y un plástico olefínico tal como propileno. "Modern Plastics Encyclopedia/89", ejemplar de mediados de octubre de 1988, volumen 65, número 11, pág. 110-117, discute también el uso de diversos elastómeros termoplásticos (TPE en inglés) útiles para la modificación de impacto, incluyendo aleaciones elastoméricas de TPE, TPE de ingeniería, TPE olefínicos (también conocidos como olefinas termoplásticas o TPO en inglés), TPE de poliuretano y TPE estirénicos.

Las olefinas termoplásticas (TPO) se producen generalmente a partir de composiciones de un material elastomérico tal como caucho de etileno/propileno (EPM en inglés) o terpolímero de etileno/propileno/dieno monomérico (EPDM en inglés) y un material más rígido tal como polipropileno isotáctico.

Las poliolefinas Flexomer™ de Union Carbide se introdujeron para reemplazar a los caros cauchos de EPM o EPDM. Se dice que estas nuevas poliolefinas han salvado la brecha entre cauchos y polietileno, al tener módulos entre los dos intervalos. Sin embargo, según los datos contenidos en la Figura 4 del artículo "Flexomer™ Polyolefins: A Bridge Between Polyethylene and Rubbers" de M.R. Rifi, H.K. Ficker y M.A. Corwin, tiene que añadirse más poliolefina Flexomer™ a la formulación de TPO para alcanzar los mismos niveles de rendimiento de impacto Gardner a baja temperatura que en el caucho de EPM estándar, anulando por tanto en cierto modo los beneficios del reemplazo por EPM/EPDM de menor coste.

En un artículo presentado el 24 de septiembre de 1991 en la "1991 Specialty Polyolefins Conference" (SPO '91) (pág. 43-55) en Houston, Tejas, Michael P. Jeffries (gestor de riesgos de polímeros etilénicos Exxpol de Exxon Chemical Company) notifica también que los polímeros y plastómeros Exact™ de Exxon pueden combinarse con polipropileno para la modificación de impacto. Exxon Chemical Company, en las publicaciones preliminares de la "Polyolefins VII International Conference", páginas 45-66, 24-27 de febrero de 1991, da a conocer también que las resinas de distribución estrecha de peso molecular (NMWD en inglés) producidas mediante su tecnología EXXPOL™ tienen mayor viscosidad en estado fundido y menor resistencia en estado fundido que las resinas de Ziegler convencionales al mismo índice de fusión. En otra publicación reciente, Exxon Chemical Company ha mostrado también que los polímeros de NMWD preparados usando un catalizador de un solo sitio crean el potencial de fractura de fusión ("New Specialty Linear Polymers (SLP) For Power Cables," de Monica Hendewerk y Lawrence Spenadel, presentado en la reunión del IEEE en Dallas, Tejas, septiembre de 1991).

Es bien conocido que los polímeros lineales de distribución estrecha de peso molecular tienen desventajosamente una baja sensibilidad de cizallamiento o un bajo valor de I_{10}/I_2 , que limita la extruibilidad de dichos polímeros. Adicionalmente, dichos polímeros poseían una baja elasticidad en estado fundido, causando problemas en la fabricación en estado fundido tales como en procedimientos de formación de película o procedimientos de moldeo por soplado (por ejemplo, mantener burbujas en el procedimiento de película soplada o comba en el procedimiento de moldeo por soplado). Finalmente, dichas resinas también experimentaban propiedades de fractura de fusión superficial a velocidades de extrusión relativamente bajas, procesando así de manera inaceptable y causando irregularidades de superficie en el producto acabado.

Por tanto, aunque el desarrollo de nuevos polímeros de menor módulo ha ayudado al mercado de las TPO, continúa habiendo la necesidad de otros polímeros más avanzados y rentables para mezcla intensiva con polipropileno que mejoren o mantengan el rendimiento y módulo de impacto a baja temperatura.

Además, la compatibilidad de los polímeros añadidos a la poliolefina es un problema potencial. Hivalloy™ de Montell intenta ampliar la ventana de rendimiento de las combinaciones de poliolefinas, en el que se injerta polipropileno con un grupo funcional para ayudar a la compatibilidad de los dos polímeros. Sin embargo, el injertado es una etapa adicional que añade costes al procedimiento.

Se han combinado previamente también polímeros de vinilciclohexano con poliolefinas tales como polipropileno. El uso de polímero de vinilciclohexano cristalino como agente de nucleación para la cristalización de polipropileno es conocido en la técnica. Sin embargo, la cantidad de polímero de vinilciclohexano no es mayor de un 0,1% en peso y no potencia significativamente las propiedades del polipropileno. El documento JP-5271482, asignado a Mitsubishi Kasei, da a conocer una combinación de una poliolefina cristalina, tal como polipropileno, y una resina de tipo polivinilciclohexano amorfa en relaciones de 95/5 a 5/95. Sin embargo, la composición sigue adoleciendo de propiedades de impacto insuficientes.

El documento US 5861463 describe composiciones termoplásticas procesables en estado fundido que comprenden un termoplástico y una serie de polímeros elastoméricos.

Por lo tanto, sigue habiendo la necesidad de una composición de poliolefina, particularmente una composición de polipropileno, que tenga un equilibrio mejorado de propiedades de flujo, módulo y resistencia al impacto que sea rentable y eficaz, sin las desventajas de la técnica anterior.

Se han producido ahora composiciones de poliolefina que tienen una combinación de buenos rendimiento y módulo de impacto a baja temperatura según la reiv. 1.

Esta composición ofrece un equilibrio mejorado de propiedades de flujo, rigidez y resistencia al impacto frente a composiciones de polímero olefínico de la técnica.

El termoplástico de poliolefina puede ser cualquier homopolímero o copolímero de poliolefina incluyendo, pero sin limitación, polietileno y polipropileno. En una realización, la poliolefina es un homopolímero de propileno. El homopolímero de polipropileno está generalmente en forma isotáctica, aunque pueden usarse también otras formas de polipropileno (por ejemplo, sindiotáctica o atáctica). Los copolímeros de impacto de polipropileno (por ejemplo, aquellos en que se emplea una etapa de copolimerización secundaria que hace reaccionar etileno con propileno) y los copolímeros aleatorios (también modificados por reactor y que contienen habitualmente de 1,5 a 7% de etileno copolimerizado con propileno), sin embargo, pueden usarse también en las composiciones dadas a conocer en la presente memoria. Dichos copolímeros contienen típicamente de 5 a 20% de etileno y de 80 a 95% de propileno y tienen un índice de fusión (a 230°C/2,16 kg) en el intervalo de 0,5 a 100 g/10 minutos. Pueden usarse también mezclas o combinaciones de los homopolímeros y copolímeros descritos anteriormente. En "Modern Plastics

Encyclopedia/89", ejemplar de mediados de octubre de 1988, volumen 65, número 11, pág. 86-92, está contenida una discusión completa de diversos polímeros de polipropileno. Se indica convenientemente el peso molecular del polipropileno para uso en la presente invención usando una medida de índice de fusión según la norma

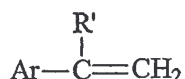
5 ASTM D-1238, condición de 230°C/2,16 kg (anteriormente conocida como "condición (L)" y también conocida como I₂). El índice de fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por tanto, cuanto mayor sea el peso molecular, menor será el índice de fusión, aunque la relación no es lineal. El índice de fusión para el polipropileno útil en la presente memoria varía por lo general de 0,1 g/10 minutos (g/10

10 min) a 100 g/10 minutos, preferiblemente de 0,5 g/10 minutos a 70 g/10 minutos y especialmente de 1 g/10 minutos a 50 g/10 minutos.

La cantidad de poliolefina en la composición de la presente invención varía típicamente de 30, preferiblemente de 35 y lo más preferiblemente de 40 a 75, preferiblemente a 70, y lo más preferiblemente a 60% en peso, basada en el peso total

15 de la composición polimérica.

La composición comprende también un copolímero en bloques hidrogenado de un monómero aromático y un monómero diénico conjugado. En una realización, el monómero aromático es de fórmula:



20 en la que R' es hidrógeno o alquilo, Ar es fenilo, halofenilo, alquilfenilo, alquilhalofenilo, naftilo, piridinilo, o antraceno, en la que cualquier grupo alquilo contiene 1 a 6 átomos de carbono que pueden estar mono- o multisustituidos con grupos funcionales tales como halo, nitro, amino, ciano, carbonilo y carboxilo. Más preferiblemente, Ar es fenilo o alquilfenilo, siendo fenilo el más preferido. Los

25 monómeros aromáticos vinílicos típicos que pueden usarse para producir dichos polímeros aromáticos incluyen estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de viniltolueno, especialmente paraviniltolueno, todos los isómeros de etilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno, vinilantraceno y mezclas de los mismos. Los homopolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica,

30 isotáctica o atáctica, sin embargo, se prefieren los polímeros atácticos. Pueden usarse en el procedimiento de la presente invención copolímeros hidrogenados derivados de estos monómeros aromáticos, incluyendo copolímeros aleatorios, pseudoaleatorios, en bloques e injertados.

El monómero diénico conjugado puede ser cualquier monómero que tenga 2 dobles enlaces conjugados. Dichos monómeros incluyen, por ejemplo, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, isopreno y compuestos similares y mezclas de los mismos. El copolímero en bloques puede contener más de un monómero diénico conjugado polimerizado específico. En otras palabras, el copolímero en bloques puede contener un bloque de polibutadieno y un bloque de poliisopreno. Pueden encontrarse ejemplos adicionales de copolímeros en bloques en las patentes de EE.UU. nº 4.845.173, 4.096.203, 4.200.718, 4.210.729, 4.205.016, 3.652.516, 3.734.973, 3.390.207, 3.231.635 y 3.030.346.

En una realización, el polímero hidrogenado es un copolímero en bloques de dieno conjugado con un compuesto aromático vinílico hidrogenado, en el que el bloque polimérico diénico conjugado se elige de materiales que permanecen amorfos después del procedimiento de hidrogenación, o de materiales que son capaces de cristalización después de la hidrogenación. Los bloques de poliisopreno hidrogenado permanecen amorfos, mientras que los bloques de polibutadieno hidrogenado pueden ser amorfos o cristalizables dependiendo de su estructura. El polibutadieno puede contener una configuración 1,2, que se hidrogena dando el equivalente a una unidad repetida de 1-buteno, o una configuración 1,4, que se hidrogena dando el equivalente a una unidad repetida de etileno. Los bloques de polibutadieno que tienen al menos aproximadamente un 40% en peso de contenido de 1,2-butadieno, basado en el peso del bloque de polibutadieno, proporcionan bloques sustancialmente amorfos con bajas temperaturas de transición vítrea tras la hidrogenación. Los bloques de polibutadieno que tienen menos de aproximadamente un 40% en peso de contenido de 1,2-butadieno, basado en el peso del bloque de polibutadieno, proporcionan bloques cristalinos tras la hidrogenación. Dependiendo de la aplicación final del polímero, puede ser deseable incorporar un bloque cristalino (para mejorar la resistencia a disolventes) o un bloque amorfo más conforme. El bloque de polímero diénico conjugado puede ser también un copolímero de un dieno conjugado, en el que la porción de dieno conjugado del copolímero es al menos un 50% en peso del copolímero.

Los copolímeros en bloques hidrogenados pueden ser rígidos, flexibles o elastoméricos, dependiendo de los volúmenes relativos de componentes de polímero diénico conjugado y bloque de polímero aromático vinílico hidrogenado.

En una realización, el copolímero en bloques hidrogenado es flexible o elastomérico y se define por tener una relación en peso de bloque de polímero diénico

conjugado hidrogenado a bloque de polímero aromático vinílico hidrogenado de más de 40:60, típicamente de más de 40:60 a 95:5, preferiblemente de 45:55 a 90:10, más preferiblemente de 50:50 a 85:15 y lo más preferiblemente de 60:40 a 80:20, basada en el peso total de los bloques de dieno conjugado hidrogenado y de polímero aromático vinílico hidrogenado. Los pesos totales de los bloques de polímero aromático vinílico y hidrogenado y el bloque o bloques de polímero diénico conjugado hidrogenado son típicamente de al menos un 80% en peso, preferiblemente al menos un 90 y más preferiblemente al menos un 95% en peso, del peso total del copolímero hidrogenado.

Los copolímeros en bloques hidrogenados se producen mediante la hidrogenación de copolímeros en bloques que incluyen copolímeros dibloque, tribloque, multibloque, de bloque ahusado y bloque estrellado tales como SB, SBS, SBSBS, SI, SIS, SISIS y SISBS (en los que S es poliestireno, B es polibutadieno e I es poliisopreno). Los copolímeros en bloques contienen típicamente al menos un segmento tribloque compuesto por un bloque de polímero aromático vinílico en cada extremo. Los copolímeros en bloques pueden contener, sin embargo, cualquier número de bloques adicionales, en los que estos bloques pueden unirse a cualquier punto de la cadena principal de polímero tribloque. Por tanto, los bloques lineales incluirían, por ejemplo, SB, SBS, SBSB, SBSBS y SBSBSB. El copolímero puede ser también ramificado, en el que las cadenas poliméricas se unen a cualquier punto a lo largo de la cadena principal copolimérica.

El peso molecular medio numérico (M_n) de los copolímeros en bloques hidrogenados usados en la presente invención dependerá del polímero real usado. El peso molecular medio numérico (M_n) como se designa a lo largo de esta solicitud se determina usando cromatografía de exclusión molecular (GPC en inglés). El peso molecular del copolímero en bloques hidrogenado y las propiedades obtenidas dependen del peso molecular de cada uno de los bloques poliméricos hidrogenados. Se ha descubierto que, optimizando el peso molecular de los bloques poliméricos hidrogenados, los copolímeros en bloques hidrogenados de bajo peso molecular pueden conseguir altas temperaturas de distorsión térmica y excelentes propiedades de tenacidad y resistencia a la tracción. Sorprendentemente, se ha encontrado que pueden obtenerse buenas propiedades físicas a pesos moleculares de copolímero en bloques hidrogenado relativamente bajos que dan una procesabilidad superior.

El peso molecular medio numérico (M_n) de los copolímeros en bloques hidrogenados flexibles usados en la presente invención es típicamente de 30.000,

preferiblemente de 45.000, más preferiblemente de 55.000 y lo más preferiblemente de 60.000 a 150.000, típicamente a 140.000, generalmente a 135.000, preferiblemente a 130.000, más preferiblemente a 125.000, y lo más preferiblemente a 120.000. El M_n , como se designa a lo largo de la memoria descriptiva, se determina usando
5 cromatografía de exclusión molecular (GPC). El peso molecular del copolímero en bloques hidrogenado y las propiedades obtenidas dependen del peso molecular de cada uno de los bloques poliméricos hidrogenados.

Los copolímeros en bloques hidrogenados flexibles tendrán típicamente M_n del bloque de polímero aromático vinílico hidrogenado de 6.000, preferiblemente de 9.000,
10 más preferiblemente de 11.000, y lo más preferiblemente de 12.000 a 45.000, preferiblemente a 35.000, más preferiblemente a 25.000 y lo más preferiblemente a 20.000. El bloque de polímero diénico hidrogenado flexible será típicamente de 12.000, preferiblemente de 27.000, más preferiblemente de 33.000 y lo más preferiblemente de 36.000 a 110.000, preferiblemente a 100.000, más preferiblemente
15 a 90.000 y lo más preferiblemente a 80.000.

Debe observarse que se obtienen buenas propiedades a pesos moleculares de polímero aromático vinílico hidrogenado que son menores que el peso molecular de enmarañamiento del polímero aromático vinílico hidrogenado. El peso molecular de enmarañamiento de un polímero está asociado a la longitud de cadena requerida para
20 que un polímero dado muestre un aumento drástico de viscosidad en estado fundido debido a enmarañamientos de cadena. Se han medido los pesos moleculares de enmarañamiento para muchos polímeros comunes y notificado en Macromolecules, 1994, volumen 27, página 4639. Se observa comúnmente para polímeros vítreos que los valores máximos de resistencia y tenacidad se consiguen a 10 veces el peso
25 molecular de enmarañamiento (véase, por ejemplo, "Styrene Polymers" en la "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2ª edición, volumen 16, páginas 62-71, 1989). El peso molecular de enmarañamiento es de aproximadamente 38.000 para el polivinilciclohexano. Se ha determinado que puede obtenerse un equilibrio óptimo de propiedades y procesabilidad a pesos moleculares de bloque de polímero
30 aromático vinílico hidrogenado (M_{n_a}) de 0,2 a 1,2 veces el peso molecular de enmarañamiento de un polímero aromático vinílico hidrogenado. En general, el M_{n_a} óptimo para un bloque de poliestireno hidrogenado en el copolímero en bloques hidrogenado de la presente invención es de 7.000 a 45.000.

Es importante observar que cada bloque individual del copolímero en bloques
35 hidrogenado de la presente invención puede tener su propio M_n distinto. En otras

palabras, por ejemplo, dos bloques de polímero aromático vinílico hidrogenado en el copolímero en bloques hidrogenado pueden tener cada uno un Mn diferente.

Se define un bloque en la presente memoria como un segmento polimérico de un copolímero que exhibe separación microfásica de un segmento polimérico estructural o composicionalmente diferente del copolímero. La separación microfásica ocurre debido a la incompatibilidad de los segmentos poliméricos en el copolímero en bloques. Se discuten ampliamente la separación microfásica y los copolímeros en bloques en "Block Copolymers-Designer Soft Materials", PHYSICS TODAY, febrero de 1999, páginas 32-38.

En una realización preferida, el copolímero en bloques hidrogenado tiene un Mn de 30.000 a 120.000, un contenido de bloque aromático vinílico hidrogenado de 20 a 90% en peso basado en el peso total del copolímero y un contenido de 1,2-dieno de 5 a 20% en peso.

Los métodos de preparación de copolímeros en bloques son bien conocidos en la técnica. Típicamente, los copolímeros en bloques se preparan mediante polimerización aniónica, cuyos ejemplos se citan en "Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications", H.L. Hsieh y R.P. Quirk, Marcel Dekker, Nueva York, 1996. En una realización, se preparan los copolímeros en bloques mediante la adición secuencial de monómero a un iniciador carbaniónico tal como *sec*-butil-litio o *n*-butil-litio. En otra realización, se prepara un copolímero pentabloque acoplando un material tribloque con un agente acoplador divalente tal como 1,2-dibromoetano, diclorodimetilsilano o benzoato de fenilo. En esta realización, puede hacerse reaccionar una cadena pequeña (menos de 10 unidades repetidas de monómero) de un polímero diénico conjugado con el extremo acoplante del polímero aromático vinílico para facilitar la reacción de acoplamiento. Los bloques de polímero aromático vinílico son típicamente difíciles de acoplar, por lo tanto, esta técnica se usa comúnmente para conseguir el acoplamiento de los extremos del polímero aromático vinílico. La cadena pequeña del polímero diénico no constituye un bloque distinto, puesto que no se consigue separación microfásica. La estructura acoplada conseguida mediante este método se considera que es el equivalente funcional de la estructura copolimérica pentabloque ABABA. Se discuten reactivos y estrategias de acoplamiento que se han demostrado para una variedad de polimerizaciones aniónicas en Hsieh y Quirk, capítulo 12, pág. 307-331. En otra realización, se usa un iniciador aniónico difuncional para iniciar la polimerización desde el centro del sistema de bloques, en la que las adiciones posteriores de monómero se añaden igualmente a ambos extremos

de la cadena polimérica creciente. Es un ejemplo de dicho iniciador difuncional el 1,3-bis-(1-fenileténil)benceno tratado como compuestos organolíticos, como se describe en las patentes de EE.UU. nº 4.200.718 y 4.196.154.

Los copolímeros en bloques hidrogenados para uso en la presente invención incluyen cualquier copolímero en bloques como se describe anteriormente que se haya hidrogenado a un nivel de al menos un 70% de hidrogenación aromática, generalmente al menos un 75%, típicamente al menos un 80%, ventajosamente al menos un 90%, más ventajosamente al menos un 95%, preferiblemente al menos un 98%, más preferiblemente al menos un 99,5%, y lo más preferiblemente al menos un 99,8%. La expresión "nivel de hidrogenación" designa el porcentaje de los enlaces insaturados originales que se ha vuelto saturado tras la hidrogenación. El nivel de hidrogenación en los polímeros aromáticos vinílicos hidrogenados se determina usando espectrofotometría UV-VIS, mientras que el nivel de hidrogenación en polímeros diénicos hidrogenados se determina usando RMN de protón.

Son bien conocidos en la técnica métodos de hidrogenación de polímeros aromáticos tales como los descritos en el documento U.S. 5.700.878 por Hahn y Hucul, en el que se hidrogenan polímeros aromáticos poniendo en contacto el polímero aromático con un agente hidrogenante en presencia de un catalizador de hidrogenación metálico soportado sobre sílice que tiene una distribución estrecha del tamaño de poro y poros grandes. El nivel de hidrogenación en los polímeros aromáticos vinílicos hidrogenados puede determinarse usando espectrofotometría UV-VIS. Si se usa un copolímero diénico, el nivel de hidrogenación en los polímeros diénicos hidrogenados se determina usando RMN de protón.

Como alternativa, la hidrogenación puede realizarse en presencia de un catalizador de hidrogenación mixto caracterizado por que comprende una mezcla de al menos dos componentes. El primer componente comprende cualquier metal que aumente la velocidad de hidrogenación e incluye níquel, cobalto, rodio, rutenio, paladio, platino, otros metales del Grupo VIII o combinaciones de los mismos. Preferiblemente se usa rodio y/o platino. Sin embargo, se sabe que el platino es un mal catalizador de hidrogenación para los nitrilos, por lo tanto, el platino no se preferirá en la hidrogenación de copolímeros de nitrilo. El segundo componente usado en el catalizador de hidrogenación mixto comprende un promotor que inhibe la desactivación de el(los) metal(es) del grupo VIII tras la exposición a materiales polares, y se designa en la presente memoria como

componente resistente a la desactivación. Dichos componentes comprenden preferiblemente renio, molibdeno, wolframio, tántalo o niobio o mezclas de los mismos.

La cantidad del componente resistente a la desactivación en el catalizador mixto es al menos una cantidad que inhibe significativamente la desactivación del componente metálico del Grupo VIII cuando se expone a impurezas polares dentro de una composición polimérica, designada en la presente memoria como una cantidad inhibidora de la desactivación. La desactivación del metal del Grupo VIII se evidencia mediante una disminución significativa en la velocidad de la reacción de hidrogenación. Esto se ejemplifica en comparaciones de un catalizador de hidrogenación mixto y un catalizador que contiene solo un componente metálico del Grupo VIII bajo condiciones idénticas en presencia de una impureza polar, en las que el catalizador que contiene sólo un componente metálico del Grupo VIII exhibe una velocidad de la reacción de hidrogenación que es menor de un 75% de la velocidad conseguida con el catalizador de hidrogenación mixto.

Preferiblemente, la cantidad de componente resistente a la desactivación es tal que la relación del componente metálico del Grupo VIII al componente resistente a la desactivación es de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 7:1, y lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1.

El catalizador mixto puede consistir solamente en los componentes, pero preferiblemente el catalizador comprende adicionalmente un soporte sobre el que se depositan los componentes. En una realización, los metales se depositan sobre un soporte tal como sílice, alúmina o carbón. En una realización más específica, se usa un soporte de sílice que tiene una distribución estrecha del tamaño de poro y un área específica mayor de 10 metros cuadrados por gramo (m^2/g).

La distribución de tamaño de poro, volumen de poro y diámetro medio de poro del soporte se puede obtener mediante porosimetría de mercurio siguiendo los procedimientos de la norma ASTM D-4284-83.

La distribución del tamaño de poro se mide típicamente usando porosimetría de mercurio. Sin embargo, este método solo es suficiente para medir poros de más de 60 angstroms. Por lo tanto, se debe usar un método adicional para medir los poros menores de 60 angstroms. Es uno de dichos métodos la desorción de nitrógeno según la norma ASTM D-4641-87 para los diámetros de poro menores de 600 angstroms. Por lo tanto, la distribución estrecha de tamaño de poro se define como el requisito de que al menos un 98% del volumen de poro esté definido por poros que tienen diámetros de poro mayores de 300 angstroms y que el volumen de poro medido

mediante desorción de nitrógeno para los poros menores de 300 angstroms sea menor que un 2% del volumen total de poro medido mediante porosimetría de mercurio.

El área específica se puede medir según la norma ASTM D-3663-84. El área específica se encuentra típicamente entre 10 y 100 m²/g, preferiblemente entre 15 y 5 90, siendo lo más preferido entre 50 y 85 m²/g.

El diámetro medio de poro deseado del soporte para el catalizador mixto depende del polímero que se vaya a hidrogenar y de su peso molecular (Mn). Es preferible usar soportes que tienen mayores diámetros medios de poro para la hidrogenación de polímeros que tienen mayores pesos moleculares para obtener la 10 cantidad deseada de hidrogenación. Para polímeros de peso molecular elevado (por ejemplo, Mn>200.000), la superficie específica típica deseada puede variar de 15 a 25 m²/g y el diámetro medio de poro deseado de 3.000 a 4.000 angstroms. Para polímeros de peso molecular menor (por ejemplo, Mn<100.000), la superficie específica típica deseada puede variar de 45 a 85 m²/g y el diámetro medio de poro 15 deseado de 300 a 700 angstroms.

Se prefieren los soportes de sílice y se pueden preparar combinando silicato de potasio en agua con un agente de gelificación, tal como formamida, polimerizando y lixiviando como se ejemplifica en la patente de EE.UU. nº 4.112.032. Se calcina entonces de forma hidrotérmica la sílice como en Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", 20 John Wiley and Sons, 1979, pág. 539-544, que consiste generalmente en calentar la sílice mientras se pasa un gas saturado con agua sobre la sílice durante 2 horas o más a temperaturas de 600°C a 850°C. La calcinación hidrotérmica da lugar a un estrechamiento de la distribución del diámetro de poro así como un aumento del diámetro medio de poro. Como alternativa, el soporte se puede preparar mediante 25 procedimientos dados a conocer en Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons, 1979, pág. 510-581

Se puede obtener un catalizador soportado sobre sílice usando el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. nº 5.110.779. Se puede depositar un metal, componente metálico, compuesto que contiene metal apropiado o mezclas de 30 los mismos sobre el soporte mediante deposición en fase de vapor, impregnación acuosa o no acuosa seguida de calcinación, sublimación o cualquier otro método convencional, tales como aquellos ejemplificados en "Studies in Surface Science and Catalysis, Successful Design of Catalysts" V.44, pág. 146-158, 1989 y "Applied Heterogeneous Catalysis" pág. 75-123, Institute Français du Pétrole Publications, 35 1987. En los métodos de impregnación, el compuesto que contiene metal apropiado

puede ser cualquier compuesto que contiene un metal, como se describió previamente, el cual producirá un catalizador de hidrogenación utilizable que es resistente a la desactivación. Estos compuestos pueden ser sales, complejos de coordinación, compuestos organometálicos o complejos covalentes.

5 Típicamente, el contenido de metal total del catalizador soportado mixto es de 0,1 a 10% en peso basado en el peso total del catalizador soportado sobre sílice. Las cantidades preferidas son de 2 a 8% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, basadas en el peso total del catalizador.

10 Se pueden usar también promotores, tales como compuestos que contienen un metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido para coadyuvar en la dispersión del componente metálico sobre el soporte de sílice o en su estabilización durante la reacción, aunque su uso no es preferido.

15 La cantidad de catalizador soportado mixto usada en el procedimiento de hidrogenación es mucho menor que la cantidad requerida en las reacciones de hidrogenación de polímeros insaturados convencionales debido a la elevada reactividad de los catalizadores de hidrogenación. Generalmente, se usan cantidades menores de 1 gramo de catalizador soportado por gramo de polímero insaturado, prefiriéndose menos de 0,1 gramos y siendo más preferido menos de 0,05 gramos. La cantidad de catalizador soportado usada depende del tipo de procedimiento, de si es
20 continuo, semicontinuo o discontinuo, y de las condiciones del procedimiento, tales como temperatura, presión y tiempo de reacción, en los que los tiempos de reacción típicos pueden variar de 5 minutos a 5 horas. Las operaciones en continuo pueden contener típicamente 1 parte en peso de catalizador soportado por 200.000 ó más partes de polímero insaturado, puesto que el catalizador soportado se reutiliza muchas
25 veces durante el curso de la operación en continuo. Los procedimientos discontinuos típicos pueden usar 1 parte en peso de catalizador soportado por 5.000 partes de polímero insaturado. Las temperaturas y presiones más elevadas permitirán también usar cantidades más pequeñas de catalizador soportado.

30 La reacción de hidrogenación se puede realizar en ausencia de un disolvente, pero se realiza preferiblemente en un disolvente hidrocarbonado en el que el polímero sea soluble que no impida estéricamente la reacción de hidrogenación. Preferiblemente, el disolvente es un disolvente saturado tal como ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, ciclooctano, cicloheptano, dodecano, dioxano, dietilenglicoldimetiléter, tetrahidrofurano, isopentano, decahidronaftaleno o mezclas de
35 los mismos, siendo el más preferido el ciclohexano.

Son temperaturas de hidrogenación típicas de 40°C, preferiblemente de 100°C, más preferiblemente de 110°C y lo más preferiblemente de 120°C a 250°C, preferiblemente a 200°C, más preferiblemente a 180°C y lo más preferiblemente a 170°C.

- 5 La presión de la reacción de hidrogenación no es crítica, aunque las velocidades de hidrogenación aumentan con el aumento de la presión. Las presiones típicas están en el intervalo desde la presión atmosférica a 70 Mpa, prefiriéndose de 0,7 a 10,3 MPa.

- 10 El recipiente de reacción se purga con un gas inerte para retirar el oxígeno de la zona de reacción. Los gases inertes incluyen, pero sin limitación, nitrógeno, helio y argón, prefiriéndose nitrógeno.

- 15 El agente de hidrogenación puede ser cualquier compuesto que produce hidrógeno que hidrogene eficazmente el polímero insaturado. Los agentes de hidrogenación incluyen, pero sin limitación, hidrógeno gaseoso, hidrazina y borohidruro de sodio. En una realización preferida, el agente de hidrogenación es hidrógeno gaseoso.

- 20 La cantidad de copolímero en bloques hidrogenado útil en la composición de polímero de la presente invención es generalmente de 1, típicamente de 2, preferiblemente de 5, más preferiblemente de 10 y lo más preferiblemente de 15 a 45, preferiblemente a 40 y lo más preferiblemente a 35% en peso, basada en el peso total de la composición de polímero. Debe observarse también que cuando se usan copolímeros en bloques hidrogenados flexibles o

- elastoméricos, pueden usarse cantidades mayores de un 45% en peso.

- 25 El tercer componente C) de la composición de la presente invención es una poliolefina de caucho o elastomérica. Las poliolefinas elastoméricas incluyen cualquier polímero que comprenda una o más α -poliolefinas C_{2-20} en forma polimerizada, que tienen una Tg menor de 25°C, preferiblemente menor de 0°C. Los ejemplos de los tipos de polímeros a partir de los que se seleccionan las presentes poliolefinas elastoméricas incluyen homopolímeros y copolímeros de α -olefinas, tales como copolímeros de etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno o etileno/1-octeno, y terpolímeros de etileno, propileno y un comonómero tal como hexadieno o etiliden-norborneno. Pueden usarse también derivados injertados de los polímeros de caucho anteriores tales como poliolefinas elastoméricas injertadas con poliestireno, anhídrido maleico, poli(metacrilato de metilo) o copolímero de estireno/metacrilato de metilo.
- 35

En una realización, el elastómero es un polímero o copolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal tal como un interpolímero de etileno con al menos una α -olefina C_3 - C_{20} y/o diolefinas C_4 - C_{18} como se describen en la patente de EE.UU. nº 5.681.897. Se prefieren especialmente copolímeros de etileno y 1-octeno.

- 5 Otros monómeros insaturados copolimerizados de forma útil con etileno incluyen, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados y polienos. Los comonómeros preferidos incluyen α -olefinas C_3 - C_{20} , especialmente propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Otros monómeros preferidos incluyen estireno, estirenos sustituidos con halógeno o
- 10 alquilo, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno y productos nafténicos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno).

- Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales descritos son de la misma clase que los polímeros de etileno/ α -olefina lineales tradicionales (por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal heterogéneamente ramificado, el
- 15 polietileno de alta densidad lineal o el polietileno lineal homogéneamente ramificado), ni son de la misma clase que el polietileno de baja densidad altamente ramificado tradicional. Los polímeros de olefina sustancialmente lineales útiles en esta invención sorprendentemente tienen una excelente procesabilidad, aunque tengan distribuciones de peso molecular relativamente estrechas. Aún más sorprendentemente, el índice de
- 20 fluidez (I_{10}/I_2) de los polímeros de olefina sustancialmente lineales puede variar esencialmente independientemente del índice de polidispersidad (es decir, la distribución de peso molecular (M_w/M_n)). Esto contrasta con las resinas convencionales de polietileno lineal heterogéneamente ramificadas que tienen propiedades reológicas tales que, a medida que aumenta el índice de polidispersidad, aumenta también el
- 25 valor de I_{10}/I_2 .

- La expresión polímeros de etileno/ α -olefina "sustancialmente lineales" significa que la cadena principal polimérica está sustituida con de 0,01 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos a 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos, más preferiblemente de 0,01 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos a 1
- 30 ramificación de cadena larga/1000 carbonos, y especialmente de 0,05 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos a 1 ramificación de cadena larga/1000 carbonos.

 Son polímeros e interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales útiles para combinar con polipropileno aquellos en los que el comonómero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada y en los que

sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación de etileno/comonómero dentro de ese interpolímero.

La ramificación de cadena larga se define en la presente memoria como una longitud de cadena de al menos 6 carbonos, por encima de la cual la longitud no
5 puede distinguirse usando espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

La ramificación de cadena larga se determina usando espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C y se cuantifica usando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297

La densidad de los polímeros o copolímeros de etileno/ α -olefina lineales o
10 sustancialmente lineales (como se mide según la norma ASTM D-792) para uso en la presente invención es generalmente de 0,85 g/cm³ a 0,91 g/cm³, preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,9 g/cm³, y especialmente de 0,865 g/cm³ a 0,89 g/cm³.

Las poliolefinas elastoméricas preferidas para uso en la presente memoria son aquellos polímeros que se caracterizan por una distribución estrecha de peso
15 molecular y una distribución uniforme de ramificación. Las poliolefinas elastoméricas preferidas son interpolímeros de etileno lineales o sustancialmente lineales que tienen una densidad de 0,85 a 0,93 g/cm³, un índice de fusión de 0,1 a 5 g/10 min, y una polidispersidad de 1,8 a 5. Dichos polímeros son preferiblemente aquellos preparados usando un complejo de geometría restringida de un metal del grupo 4 mediante un
20 procedimiento de polimerización en continuo en disolución, tal como se da a conocer en las patentes de EE.UU. nº 5.272.236 y 5.278.272. Las poliolefinas elastoméricas más preferidas tienen una densidad de 0,860 a 0,920 g/cm³, más preferiblemente de 0,865 a 0,915 g/cm³, y especialmente menor o igual a 0,910 g/cm³.

El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, designa
25 polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos monómeros diferentes. El término genérico interpolímero comprende por tanto copolímeros, empleado habitualmente para designar polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros, preparados a partir de más de dos monómeros diferentes.

30 Aunque se describe en la presente invención un polímero o interpolímero que comprende o contiene ciertos monómeros, se pretende que dicho polímero o interpolímero comprenda o contenga en el mismo unidades derivadas de dicho monómero. Por ejemplo, si el monómero es etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, el derivado de esta unidad como se incorpora al polímero es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

La expresión "polímeros de etileno/ α -olefina lineales" significa que el polímero de olefina no tiene ramificación de cadena larga. Es decir, el polímero de etileno/ α -olefina lineal tiene ausencia de ramificación de cadena larga, como por ejemplo los polímeros de polietileno de baja densidad lineales o los polímeros de polietileno de alta densidad lineales preparados usando procedimientos de polimerización con distribución de ramificación uniforme (es decir, ramificados de forma uniforme) (por ejemplo, patente de EE.UU. nº 3.645.992 (Elston)) y son aquellos en los que el comonómero se distribuye aleatoriamente dentro de un interpolímero dado y en los que sustancialmente todas las moléculas interpoliméricas tienen la misma relación de etileno/comonómero dentro de ese interpolímero. La expresión "polímeros de etileno/ α -olefina lineales" no designa polietileno ramificado de alta presión, que es conocido por los expertos en la técnica por tener numerosas ramificaciones de cadena larga. Típicamente, el polímero de etileno/ α -olefina lineal es un interpolímero de etileno/ α -olefina en el que la α -olefina es al menos una α -olefina C₅-C₂₀ (por ejemplo, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno), preferiblemente en el que al menos una de las α -olefinas es 1-octeno. Lo más preferiblemente, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un copolímero de etileno y una α -olefina C₅-C₂₀, especialmente un copolímero de etileno/1-octeno.

El peso molecular de los polímeros de etileno/ α -olefina lineales o sustancialmente lineales para uso en la composición de la presente invención se indica convenientemente usando una medida del índice de fusión según la norma ASTM D-1238, condición de 190°C/2,16 kg (antes conocida como "condición (E)" y también conocida como I₂). El índice de fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por tanto, cuanto más alto sea el peso molecular, más bajo será el índice de fusión, aunque la relación no es lineal. El índice de fusión para los polímeros de etileno/ α -olefina lineales o sustancialmente lineales útiles en la presente memoria es generalmente de 0,01 g/10 minutos (g/10 min) a 20 g/10 min, preferiblemente de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, y especialmente de 0,5 g/10 min a 8 g/10 min.

Otra medida útil para caracterizar el peso molecular de los polímeros de etileno/ α -olefina lineales o sustancialmente lineales se indica convenientemente usando una medida del índice de fusión según la norma ASTM D-1238, condición de 190°C/10 kg (antes conocida como "condición (N)" y también conocida como I₁₀). La relación de los términos de índice de fusión I₁₀ e I₂ es el índice de fluidez y se denomina I₁₀/I₂. Para los polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales

usados en las composiciones de la invención, la relación I_{10}/I_2 indica el grado de ramificación de cadena larga, es decir, cuanto más alta sea la relación I_{10}/I_2 , más ramificación de la cadena larga habrá en el polímero. La relación I_{10}/I_2 de los polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales es preferiblemente de al menos 7, especialmente de al menos de 8. La relación I_{10}/I_2 de los polímeros de etileno/ α -olefina lineales es generalmente de 6.

Tanto los polímeros de etileno/ α -olefina lineales como sustancialmente lineales útiles para formar las composiciones descritas en la presente memoria tienen distribuciones de ramificación homogéneas. Es decir, los polímeros son aquellos en los que el comonomero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada y en los que sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación de etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. La homogeneidad de los polímeros se describe típicamente por el SCBDI (índice de distribución de ramificación de cadena corta en inglés) o el CDBI (índice de ramificación de distribución de la composición en inglés) y se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonomero dentro de un 50% del contenido de comonomero molar total medio. El CDBI de un polímero se calcula fácilmente a partir de los datos obtenidos de técnicas conocidas en la técnica tales como, por ejemplo, fraccionamiento por incremento de la temperatura de elución (abreviado en la presente memoria como "TREF") como se describe, por ejemplo, en Wild *et al.*, "Journal of Polymer Science", Poly. Phys. Ed. Vol. 20 p. 441 (1982), en la patente de EE.UU. nº 4.798.081 (Hazlitt *et al.*) o en la patente de EE.UU. nº 5.089.321 (Chum *et al.*). El SCBDI o el CDBI para los polímeros de olefina lineales y sustancialmente lineales usados en la presente invención es preferiblemente mayor de aproximadamente un 30%, especialmente mayor de un 50%. Los polímeros de etileno/ α -olefina homogéneos usados en esta invención esencialmente carecen de una fracción "de alta densidad" mensurable, según lo medido por la técnica TREF (es decir, los polímeros de etileno/ α -olefina homogéneos no contienen una fracción de polímero con un grado de ramificación menor o igual a 2 metilos/1000 carbonos). Los polímeros de etileno/ α -olefina homogéneos no contienen tampoco ninguna fracción altamente ramificada de cadena corta (es decir, los polímeros de etileno/ α -olefina homogéneos no contienen una fracción de polímero con un grado de ramificación mayor o igual a 30 metilos/1000 carbonos).

Tanto los polímeros de etileno/ α -olefina lineales como sustancialmente lineales son interpolímeros de etileno/ α -olefina que tienen un índice de distribución de

ramificación de cadena corta (SCBDI) mayor de un 30%. Tanto los polímeros sustancialmente lineales como lineales tienen un solo punto de fusión, en contraposición con los polímeros polimerizados por Ziegler tradicionales que tienen dos o más puntos de fusión (determinados usando calorimetría de barrido diferencial (DSC)).

Los polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales se caracterizan por tener:

a) un índice de fluidez, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$,

b) una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , definida por la ecuación:

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63, \text{ y}$$

c) una velocidad de cizallamiento crítica al inicio de la fractura de fusión superficial al menos un 50% mayor que la velocidad de cizallamiento crítica al inicio de la fractura de fusión superficial de un polímero de olefina lineal que tiene aproximadamente iguales I_2 y M_w/M_n .

El polímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal puede caracterizarse también por tener:

a) un índice de fluidez, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$,

b) una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , definida por la ecuación:

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63, \text{ y}$$

c) un índice de procesamiento (PI) menor o igual a un 70% del PI de un polímero de olefina que tiene aproximadamente iguales I_2 y M_w/M_n .

Se analizan muestras de producto interpolimérico de etileno/ α -olefina lineal y sustancialmente lineal mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) en una unidad cromatográfica Waters 150C a alta temperatura equipada con tres columnas de porosidad mixta (Polymer Laboratories 10^3 , 10^4 , 10^5 y 10^6), funcionando a una temperatura de sistema de 140°C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, del cual se preparan disoluciones de un 0,3% en peso de las muestras para inyección. El caudal es de 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de inyección es de 200 microlitros.

La determinación del peso molecular se deduce usando patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares (de Polymer Laboratories) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polietileno equivalentes se determinan usando los coeficientes apropiados de Mark-Houwink para

polietileno y poliestireno (como describen Williams y Word en "Journal of Polymer Science, Polymer Letters", vol. 6, p. 621, 1968) para derivar la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polyethylene}} = a * (M_{\text{polystyrene}})^b.$$

5 En esta ecuación, $a = 0,4316$ y $b = 1,0$. El peso molecular medio ponderado M_w , se calcula de la manera habitual de acuerdo con la siguiente fórmula: $M_w = \sum w_i * M_i$, en que w_i y M_i son la fracción en peso y el peso molecular, respectivamente, de la i -ésima fracción que se eluye de la columna de GPC.

10 Para los polímeros de etileno/ α -olefina lineales y sustancialmente lineales, la M_w/M_n es preferiblemente de 1,5 a 2,5.

Los polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales se preparan usando catalizadores de geometría restringida, preferiblemente catalizadores de geometría restringida como se dan a conocer en las solicitudes de patente de EE.UU. nº de serie
 15 545.403, presentada el 3 de julio de 1990; 758.654, presentada el 12 de septiembre de 1991; 758.660, presentada el 12 de septiembre de 1991 y 720.041, presentada el 24 de junio de 1991. Los catalizadores de polimerización de olefinas de metal de transición y monociclopentadienilo mostrados en la patente de EE.UU. nº 5.026.798 son también adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente
 20 invención, a condición de que las condiciones de reacción sean como las especificadas a continuación.

Los cocatalizadores adecuados para uso en la presente memoria incluyen, pero sin limitación, aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminóxano de metilo o aluminóxano de metilo modificado (preparado, por ejemplo,
 25 como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.041.584, la patente de EE.UU. nº 4.544.762, la patente de EE.UU. nº 5.015.749 y/o la patente de EE.UU. nº 5.041.585), así como compuestos formadores de iones no coordinantes compatibles inertes. Los cocatalizadores preferidos son compuestos de boro no coordinados inertes.

Las condiciones de polimerización para fabricar los polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales de la presente invención son generalmente aquellos
 30 útiles en el procedimiento de polimerización en disolución, aunque la aplicación de la presente invención no se limita a ello. También se cree que los procedimientos de polimerización en suspensión y en fase gaseosa son útiles, con la condición de que se empleen los catalizadores y las condiciones de polimerización apropiados.

Pueden usarse también procedimientos de polimerización en reactores múltiples para preparar los polímeros y copolímeros de olefina sustancialmente lineales de la presente invención, tales como los dados a conocer en la patente de EE.UU. nº 3.914.3421. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo, con al menos un catalizador de geometría restringida empleado en uno de los reactores.

El componente C) está presente en la composición polimérica de la presente invención en cantidades de 5, preferiblemente de 10 y lo más preferiblemente de 15 a 45, preferiblemente a 40, y lo más preferiblemente a 35% en peso, basada en el peso total de la composición polimérica.

Opcionalmente, la composición de la presente invención puede comprender una poliolefina adicional, que es diferente del termoplástico de poliolefina de A). Por ejemplo, si A) es polipropileno, puede incluirse opcionalmente polietileno. El polietileno puede ser un polietileno de alta densidad (HDPE en inglés), un polietileno de baja densidad (LDPE en inglés) o un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE en inglés). Preferiblemente, el polietileno es un HDPE. La cantidad de poliolefina adicional usada en la composición polimérica de la presente invención es típicamente de 0 a 20, generalmente de 1 a 20% en peso, basada en el peso total de la composición polimérica. Si se usa dicha poliolefina adicional, se añade en sustitución de una porción de A, B o C o cualquier combinación de los mismos.

Adicionalmente, la composición polimérica de la presente invención puede contener opcionalmente cargas inorgánicas como óxidos de silicio, óxidos de aluminio, talco, carbonato de calcio, mica, wollastonita, microesferas de vidrio, fibras de vidrio y mezclas de los mismos. Las cargas inorgánicas preferidas incluyen fibras de vidrio, mechas de fibra de vidrio o fibras de vidrio cortadas que tienen longitudes de 0,1 a 10 mm y L/D de 5 a 100. Están disponibles dos de dichas fibras de vidrio en Owens Corning Fiberglas con las referencias OCF 187A™ o 497™.

La cantidad de carga inorgánica usada en la composición polimérica de la presente invención es típicamente de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 0 a 40, más preferiblemente de 0 a 30 y lo más preferiblemente de 0 a 20% en peso, basada en el peso total de la composición polimérica.

Adicionalmente, pueden incluirse también en las composiciones de la presente invención aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, productos fenólicos con impedimento estérico tales como Irganox 1010, fosfitos (por ejemplo, Irgafos 168)), aditivos de adhesión, aditivos antibloqueo, pigmentos, agentes de acoplamiento y

otras cargas, en la medida en que no interfieran con las propiedades potenciadas descubiertas por los solicitantes.

Las formulaciones se mezclan intensivamente mediante cualquier método conveniente, incluyendo combinación en seco de los componentes individuales y posterior mezclado en estado fundido, directamente en el extrusor usado para preparar el artículo acabado (por ejemplo, la pieza de automoción), o mediante mezclado en estado prefundido en un extrusor separado (por ejemplo, un mezclador Banbury).

Hay muchos tipos de operaciones de moldeo que pueden usarse para conformar artículos o piezas fabricados a partir de las composiciones dadas a conocer en la presente memoria, incluyendo diversos procedimientos de moldeo por inyección (por ejemplo, el descrito en "Modern Plastics Encyclopedia/89", ejemplar de mediados de octubre de 1988, volumen 65, número 11, pág. 264-268, "Introduction to Injection Molding" y en la pág. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics", y procedimientos de moldeo por soplado (por ejemplo, el descrito en "Modern Plastics Encyclopedia/89", ejemplar de mediados de octubre de 1988, volumen 65, número 11, pág. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" y de extrusión de perfiles. Los ejemplos de artículos fabricados incluyen parachoques de automóviles, salpicaderos, cubiertas y parrillas de neumáticos, así como otros artículos domésticos y personales incluyendo, por ejemplo, cámaras frigoríficas.

En una realización, la composición de la presente invención comprende:

A) un termoplástico de poliolefina,

B) un copolímero en bloques hidrogenado de un compuesto aromático vinílico y un monómero diénico conjugado que tiene un nivel de hidrogenación aromática de al menos un 70%, y

C) al menos un polímero de etileno/ α -olefina lineal o sustancialmente lineal,

en la que el peso total de A), B) y C) es generalmente al menos de un 90% en peso, típicamente de al menos un 95, preferiblemente al menos un 98, más preferiblemente al menos un 99, aún más preferiblemente al menos un 99,5 y lo más preferiblemente un 100% en peso, basado en el peso total de la composición.

En otra realización, la composición de la presente invención comprende:

A) una resina de polipropileno,

B) un copolímero en bloques hidrogenado de un compuesto aromático vinílico y un monómero diénico conjugado que tiene un nivel de hidrogenación aromática de al menos un 70%, y

C) al menos un polímero de etileno/ α -olefina lineal o sustancialmente lineal.

5 Las composiciones de la presente invención tienen un equilibrio mejorado de flujo, rigidez y resistencia al impacto que puede encontrar uso en muchas aplicaciones tales como piezas moldeadas y perfiles extruidos y piezas de interior y exterior de automóviles.

10 Para ilustrar la presente invención se proporcionan los siguientes ejemplos. Las cantidades son en partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLOS 1-6

15 Se preparan combinaciones con las composiciones dadas en la Tabla 1. Se combinan en seco aglomerados de los materiales, se mezclan intensivamente en un extrusor de un husillo y se moldean por inyección los especímenes de ensayo. Se determinan los resultados de impacto Izod entallado a -29°C y de módulo de tracción a 23°C .

20

Tabla 1

Ej.	Polipropileno ¹	Elastómero de poliolefina ²	Copolímero en bloques hidrogenado	Izod ⁴ (J/m)	Módulo de tracción ⁵ (Gpa)
1	75	20	5 ³	27	1,44
2	55	40	5 ³	496	0,85
3	75	23	2 ³	32	1,37
4	55	43	2 ³	763	0,88
Comparativo 5	70	25	*5	21	1,41
Comparativo 6	50	45	*5	571	0,86

¹disponible en Amoco con la referencia Amoco 9934

²combinación 50/50 de AFFINITY™ 8180/8200 disponible en The Dow Chemical Company.

³copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno totalmente hidrogenado que tiene un Mn de 100.000 y un 20% de contenido de estireno hidrogenado.

5 *copolímero pentabloque de estireno-butadieno-estireno totalmente hidrogenado que tiene un Mn de 60.000 y un 85% de contenido de estireno hidrogenado. ⁴Método ASTM D-256

⁵Método ASTM D-638

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
 - A) un termoplástico de poliolefina,
 - 5 B) un copolímero en bloques hidrogenado flexible de un compuesto aromático vinílico y un monómero diénico conjugado que tiene un nivel de hidrogenación aromática de al menos un 70% medido por espectrometría UV-VIS; y en la que el copolímero tiene una relación en peso de bloque de polímero diénico conjugado hidrogenado a bloque de polímero aromático vinílico hidrogenado de más de 40:60, y
 - 10 C) al menos una poliolefina de caucho o elastomérica.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la poliolefina de C) es un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal o sustancialmente lineal.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la poliolefina de A) es polipropileno o un copolímero de etileno-propileno.
4. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la poliolefina de A) es una combinación de polipropileno y un copolímero de etileno-propileno.
- 20 5. La composición de la reivindicación 3 ó 4, en la que el copolímero de etileno-propileno contiene de 5 a 20% de etileno y de 80 a 95% de propileno.
- 25 6. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la poliolefina de A) está presente en una cantidad de 30 a 75% en peso, basada en el peso total de la composición.
7. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el
- 30 copolímero en bloques hidrogenado es un copolímero en bloques de estireno-butadieno hidrogenado.
8. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la composición comprende de 1 a 45% en peso del copolímero en bloques hidrogenado
- 35 de B), basado en el peso total de la composición.

9. La composición de la reivindicación 1, en la que la poliolefina de C) se selecciona del grupo consistente en los homopolímeros de α -olefinas, copolímeros de etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, un terpolímero de etileno, propileno y hexadieno, un terpolímero de etileno, propileno y etiliden-norborneno y derivados injertados de los mismos.

10. La composición de la reivindicación 9, en la que la poliolefina de C) es copolímero de etileno/1-octeno.

10

11. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la poliolefina de C) está presente en una cantidad de 5 a 45% en peso, basada en el peso total de la composición.

15

12. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende adicionalmente una segunda poliolefina que es diferente del termoplástico de poliolefina de A).

13. La composición de la reivindicación 12, en la que la segunda poliolefina es polietileno de alta densidad.

20

14. La composición de la reivindicación 13, en la que la cantidad de polietileno de alta densidad es de 1 a 20% en peso, basada en el peso total de la composición polimérica.

25