

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 766**

51 Int. Cl.:
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03752492 .3**
96 Fecha de presentación: **22.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1539841**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **Producción de polímeros en condiciones supercríticas**

30 Prioridad:
20.09.2002 US 412541 P
05.12.2002 US 431077 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2012

73 Titular/es:
EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
A Corporation od the State Delaware 5200
Bayway Drive
Baytown, TX 77520-5200 , US

72 Inventor/es:
BRANT, PATRICK;
LUFT, GERHARD, FRANZ;
SHUTT, JOHN, RICHARD;
SMITH, LAWRENCE, CARL;
MCLAIN, DOUGLAS, J. y
BURKHARDT, TERRY, J.

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 391 766 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

Producción de polímeros en condiciones supercríticas.

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a polimerización de monómeros olefínicos con tres o más átomos de carbono en condiciones supercríticas.

Antecedentes

- 10 Desde mediados de los años 80 se han usado catalizadores de metalloceno en reactores de alta presión -- principalmente para producir polímeros de cadena principal de etileno incluyendo copolímeros de etileno con monómeros de uno o más de propileno, buteno y hexeno, junto con otros monómeros específicos tales como 4-metil-1,5-hexadieno. Por ejemplo la patente de EE.UU. 5.756.608, concedida a Langhausen et al., indica un procedimiento para polimerizar alquenos C₂ a C₁₀ usando catalizadores de metalloceno con puente.

- 15 La producción de polipropileno en condiciones de alta presión se ha considerado, sin embargo poco práctica y no operable a temperaturas muy por encima del punto crítico del propileno. Un procedimiento para producir polipropileno comercialmente útil en un sistema de alta presión proporcionaría ventajas, tales como reactividad aumentada o productividad del catalizador aumentada o mayor rendimiento o tiempos de residencia más cortos, etc. Asimismo, nuevos polímeros de polipropileno son también una necesidad constante para la preparación de productos nuevos y mejorados. Así hay una necesidad en la técnica de desarrollar nuevos procedimientos capaces de mayores eficacias y fabricación de nuevos polímeros de polipropileno.

- 20 Además existe también la necesidad de procedimientos de polimerización que sean suficientemente flexibles para usarse con otros monómeros. Por ejemplo, también es deseable un procedimiento de alta presión para preparar polibuteno o polihexeno.

- 25 La patente internacional WO 02/070572 desvela un procedimiento para la preparación de un polímero de propileno isotáctico cristalino que comprende desde 0,05 a 15% en peso de unidades de comonómero basado en el peso total del polímero, usando catalizadores de metalloceno.

- 30 La patente de EE.UU. 6.084.041, concedida a Andtsjö et al., desvela polimerización de propileno supercrítica en condiciones relativamente suaves (90-100°C y menos de 6,89 MPa de presión) usando catalizadores de Ziegler-Natta y de metalloceno soportados. Esta patente no se refiere a copolimerización de propileno a temperaturas o presiones mucho mayores que las descritas anteriormente. Tampoco desvela específicamente polimerización de propileno volumétrica usando catalizadores de metalloceno no soportados, solubles.

La patente de EE.UU. 5.969.062 concedida a Moll et al., describe un procedimiento para preparar copolímeros de etileno con α -olefinas en que se realiza polimerización a una presión entre 100-350 MPa y a una temperatura de 200-280°C. El catalizador se basa en un complejo de tetrametilciclopentadieniltitanio.

- 35 La patente de EE.UU. 5.408.017 describe un catalizador de polimerización olefínica para uso a temperaturas de polimerización de 140°C, 160°C o mayor. Principalmente, se dice que las temperaturas que exceden de la temperatura del punto de fusión y se aproximan a la temperatura de descomposición del polímero proporcionan alta productividad.

- 40 La patente internacional WO 93/11171 desvela un procedimiento de producción de poliolefina que comprende alimentar de manera continua monómero olefínico y un sistema catalizador de metalloceno a un reactor. El monómero se polimeriza de manera continua para proporcionar una mezcla de monómero y polímero. Las condiciones de reacción mantienen esta mezcla a una presión por debajo de la presión del punto de turbidez del sistema. Estas condiciones crean una fase rica en polímero y una rica en monómero y mantienen la temperatura de la mezcla por encima del punto de fusión del polímero.

- 45 La patente de EE.UU. 6.355.74 desvela un procedimiento para producir poliolefinas con una distribución de peso molecular bimodal. El procedimiento comprende producir una primera fracción de poliolefina en un primer reactor de bucle. El procedimiento acopla este primer reactor de bucle a un segundo reactor de bucle que prepara una segunda fracción de poliolefina. Al menos uno de los bucles usa condiciones supercríticas.

- 50 La patente internacional WO 92/14766 describe un procedimiento que comprende las etapas de: (a) alimentar de manera continua monómero olefínico y un sistema catalítico, con un componente de metalloceno y un componente cocatalizador, al reactor; (b) polimerizar de manera continua ese monómero en un reactor de zona de polimerización bajo presión elevada; (c) retirar de manera continua la mezcla de polímero/monómero del reactor; (d) separar de

manera continua monómero del polímero fundido; (e) reducir la presión para formar una fase rica en monómero y una rica en polímero y (f) separar monómero del reactor.

La patente de EE.UU. 5.326.835 describe producción de polietileno bimodal. La primera fase del reactor de esta invención es un reactor de bucle en que tiene lugar polimerización en un hidrocarburo de baja ebullición, inerte. Después del reactor de bucle, el medio de reacción se transporta a un reactor de fase gas donde tiene lugar polimerización de etileno en fase gas. El polímero producido parece tener una distribución de peso molecular bimodal.

La patente canadiense CA 2.118.711 (equivalente a la patente alemana DE 4.130.299) describe polimerización de propileno a 149°C y 151 MPa (1.510 bar) usando complejo de dicloruro de (CH₃)₂C(fluorenil)(ciclopentadienil)zirconio, metilalumoxano y trimetilaluminio. Se indica que la actividad catalítica es 8.380 gPP/g l^c h. Se indica que el M_p es 2.000. La patente canadiense CA 2,118,711 también describe polimerización de propileno con etileno a 190°C y 151 MPa (1508 bar) usando complejo de dicloruro de (CH₃)₂C(fluorenil)(ciclopentadienil)zirconio, metilalumoxano y trimetilaluminio. Se indica que la actividad catalítica es 24.358 g de Polímero/g l^c-h. Se indica que el M_p es 10.000.

Otras referencias de interés incluyen:

Polimerización de Olefinas Usando *ansa*-Metalocenos Altamente Congestionados bajo Alta Presión: Formación de Poliolefinas de Peso Molecular Superalto, Suzuki, et al., *Macromolecules*, 2000, 33, 754-759, patente europea EP 1123 226, patente internacional WO 00 12572, patente internacional WO 00 37514, patente europea EP 1 195 391, patente de EE.UU. 6.355.741 y Ethylene Bis(Indenyl) Zirconocenes..., Schaverien, C. J. et al., *Organometallics*, ACS, Columbus Ohio, vol 20, n° 16, agosto de 2.001, pág 3.436-3.452, patente internacional WO 96/34023, patente internacional WO 97/11098, patente de EE.UU. 5.084.534, patente de EE.UU. 2.852.501, patente internacional WO 93/ 05082, patente europea EP 129 368 B1, patente internacional WO 97/45434, patente japonesa JP 96-208535 199660807, patente de EE.UU. 5.096.867, patente internacional WO 96/12744, patente de EE.UU. 5.408.017, patente de EE.UU. 5.084.534, patente de EE.UU. 6.225.432, patente internacional WO 02/090399, patente europea EP 1 195 391, patente internacional WO 02/50145, patente de EE.UU. 2002 013440, patente internacional WO 01/46273, patente europea EP 1 008 607, patente japonesa JP-1998-110003A, patente de EE.UU. 6.562.914 y patente japonesa JP-1998-341202B2.

Otro artículo de interés es un resumen obtenido de la página web Borealis que afirma:

Barbo Loeffgren, E. Kokko, L. Huhtanen, M Lahelin, Petri Lehmus, Udo Stehling. "Metallocene-PP produced under supercritical conditions." 1ª Conferencia Bluesky sobre Polimerización de Olefinas Catalítica, 17.-20.6.2002, Sorrento, Italia., 0, 2.002. *"mPP producido en condiciones volumétricas (100% propileno), especialmente a temperatura elevada y bajo condiciones supercríticas, muestra comportamiento reológico indicativo para pequeñas cantidades de LCB en el polímero. Esto es una característica que se puede utilizar para producir mPP con resistencia a la fusión mejorada en condiciones industrialmente significativas."*

Sumario

Esta invención proporciona referido a un procedimiento para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto, en un sistema de polimerización que comprende propileno, cualquier comonómero presente, cualquier diluyente o disolvente presente, y el producto polimérico:

1) un sistema catalítico de (i) un compuesto catalítico de metaloceno, un compuesto catalítico de bisamida y/o un compuesto catalítico de bisimida y (ii) un activador,

2) propileno en una cantidad de 50% en peso o más del sistema de polimerización,

3) opcionalmente comonómero, y

4) opcionalmente un diluyente y/o disolvente, opcionalmente un diluyente y/o disolvente,

a una temperatura por encima de la temperatura del punto de turbidez y el sistema de polimerización hasta 210°C y una presión de entre 15 y 120 MPa y por encima de la presión del punto de turbidez del sistema de polimerización para proporcionar un polímero procedente de propileno que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende menos de 30% en peso de etileno, con un punto de fusión de 70 a 165°C.

Esta invención puede producir un polímero de propileno con una población de defectos 1,3-regio mayor que 5 por 10.000 unidades de monómero, un punto de fusión de 145°C o más, un g' de 0,97 o menos y un M_p mayor que 20.000.

Esta invención también se refiere a polímeros producidos en la presente memoria incluyendo un polímero de propileno con una población de defectos 1,3-regio mayor que 5 por 10.000 unidades de monómero, un punto de fusión de 145°C o más; un g' de 0,97 o más y un M_p mayor que 20.000.

Descripción de las figuras

- 5 La Figura 1 muestra que la conversión aumenta al aumentar la concentración de catalizador y al aumentar la presión.
- La Figura 2 muestra de punto de turbidez para Polímero Achieve™ 1635.
- La Figura 3 muestra isothermas de punto de turbidez para Polímero PP 45379 disuelto en propileno volumétrico.
- La Figura 4 muestra isothermas de punto de turbidez para Polímero PP 4062 disuelto en propileno volumétrico.
- 10 La Figura 5 muestra isopleas de punto de turbidez para Polímero Achieve™ 1635 disuelto en propileno volumétrico.
- La Figura 6 muestra isopleas de punto de turbidez para Polímero PP 45379 disuelto en propileno volumétrico.
- La Figura 7 muestra isopleas de punto de turbidez para Polímero PP 4062 disuelto en propileno volumétrico.
- La Figura 8 muestra una comparación de isopleas para PP 45379, Achieve™ 1635 y PP 4062 disueltos en propileno volumétrico.
- 15 Las Figuras 9, 10 y 11 muestran una comparación con los datos de la bibliografía como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2.000, 4.627
- La Figura 12 es una representación gráfica de G' frente a $\log M_p$ para PP1 y PP-9.

Definiciones

Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma:

- 20 1. Un sistema catalítico se define que es la combinación de un compuesto catalítico y un activador.
2. El punto de turbidez es la presión por debajo de la cual, a una temperatura determinada, el sistema de polimerización se hace turbio como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2.000, 4.627. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma, el punto de turbidez se mide alumbrando un láser de helio por el sistema de polimerización seleccionado en una celda de punto de turbidez sobre
- 25 una fotocelda y registrando la presión al comienzo de la dispersión de la luz para una determinada temperatura.
3. Una α -olefina superior se define que es una olefina con 4 o más átomos de carbono.
4. El uso del término "polimerización" incluye cualquier reacción de polimerización tal como homopolimerización y copolimerización.
5. Una copolimerización incluye cualquier reacción de polimerización de dos o más monómeros.
- 30 6. El nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se usa como se publica en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63 (5), 27 (1.985).
7. Cuando se hace referencia a un polímero como que comprende una olefina, las olefinas presentes en el polímero son la forma polimerizada de la olefina.
8. Se define que un oligómero son composiciones con 2-75 unidades mer.
- 35 9. Se define que un polímero son composiciones con 76 o más unidades mer.
10. Se usan las siguientes abreviaturas: Me es metilo, Ph es fenilo, Et es etilo, Pr es propilo, iPr es isopropilo, n-Pr es propilo normal, Bu es butilo, iBu es isobutilo, tBu es butilo terciario, p-tBu es para-butilo terciario, TMS es trimetilsililo, TIBA es trisobutilaluminio, MAO es metilalumoxano, pMe es para-metilo, flu es fluorenilo, cp es ciclopentadienilo.
- 40 Como se usa en la presente memoria, el término "polimerización en suspensión" significa un procedimiento de polimerización que implica al menos dos fases, por ejemplo, en que se forma un polímero sólido en forma de partículas, (por ejemplo, granular) en un medio de polimerización líquido, supercrítico o vapor o en un medio de polimerización líquido/vapor.

Como se usa en la presente memoria, el término "polimerización volumétrica" significa un procedimiento de polimerización en que el medio de polimerización es predominantemente monómero y contiene menos de 50% en peso de disolvente o diluyente.

Descripción Detallada

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para polimerizar propileno por encima de la temperatura y presión de punto de turbidez.

10 Por ilustración, se muestran curvas de punto de turbidez en las figuras 2-10 para tres muestras de polipropileno diferentes con diferentes pesos moleculares y cristalinidades disueltos en propileno (a 18% en peso). (Achieve 1635 PP es un polipropileno isotáctico catalizado con metalloceno comercialmente disponible con un Índice de Flujo de Fusión (I_1/I_2 -ASTM 1238, 190°C, 2,16kg) de 32 dg/min disponible en ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. ESCORENE PP 4062 es un polipropileno isotáctico comercialmente disponible con un IFF de 3,7 dg/min, disponible en ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. PP 45379 es un polipropileno isotáctico con un IFF de 300 dg/min producido usando un metalloceno soportado en un procedimiento de polimerización en suspensión.

15 Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma, sistema de polimerización se define que es monómero o monómeros más comonómeros más disolvente/diluyente más polímero.

En una realización preferida, el sistema de polimerización comprende menos de 20% en peso de hidrocarburos aromáticos. Preferiblemente menos de 20% en peso tolueno.

20 Preferiblemente, la temperatura del sistema de polimerización es 3°C o más por encima de la temperatura del punto de turbidez para el sistema de polimerización, alternativamente 5°C o más, alternativamente 10°C o más, alternativamente 15°C o más, alternativamente 20°C o más, alternativamente 25°C o más, alternativamente 30°C o más. Incluso más preferiblemente la temperatura está entre 145 y 200°C, preferiblemente 150 y 190°C, preferiblemente 150 a 180°C, preferiblemente 140 a 170°C.

25 Preferiblemente, la presión del sistema de polimerización es preferiblemente 5 MPa o más por encima de la presión del punto de turbidez, preferiblemente 50 MPa o más, preferiblemente 100 MPa. Preferiblemente, la presión es 5 MPa o más, preferiblemente 10 MPa o más. Incluso más preferiblemente la presión está entre 25 y 100 MPa, preferiblemente 30 y 75 MPa, lo más preferiblemente entre 25 y 50 MPa.

30 Preferiblemente está presente disolvente y o diluyente en el sistema de polimerización a 0 a 20, preferiblemente 0 a 15, preferiblemente 0 a 10, preferiblemente 0 a 5, preferiblemente, 0 a 4, preferiblemente 0 a 3, preferiblemente 0 a 2, preferiblemente 0 a 1% en peso.

En una realización preferida está presente propileno en el sistema de polimerización a 50% en peso o más, preferiblemente a 55% en peso o más, preferiblemente 60% en peso o más, preferiblemente a 65% en peso o más, preferiblemente 70% en peso o más, preferiblemente a 75% en peso o más, preferiblemente 80% en peso o más, preferiblemente a 85% en peso o más.

35 En una realización preferida el propileno y hasta 30% en moles de uno o más comonómeros está presente en el sistema de polimerización a 45% en peso o más, preferiblemente 50% en peso o más, preferiblemente a 55% en peso o más, preferiblemente 60% en peso o más, preferiblemente a 65% en peso o más, preferiblemente 70% en peso o más, preferiblemente a 75% en peso o más, preferiblemente 80% en peso o más, preferiblemente a 85% en peso o más.

40 En realizaciones preferidas en particular la temperatura del sistema de polimerización está entre 140 y 170°C y la presión del sistema de polimerización está entre 15 y 60 MPa. En realizaciones preferidas en particular además la temperatura del sistema de polimerización está entre 140 y 170°C y la presión del sistema de polimerización está entre 20 y 60 MPa.

45 En realizaciones preferidas en particular además la temperatura del sistema de polimerización está entre 140 y 170°C y la presión del sistema de polimerización está entre 25 y 60 MPa. En realizaciones preferidas en particular además la temperatura del sistema de polimerización está entre 140 y 170°C y la presión del sistema de polimerización está entre 30 y 60 MPa.

50 Los procedimientos de esta invención tienen lugar en un medio de polimerización supercrítico por encima del punto de turbidez del medio. Existe un estado supercrítico para una sustancia cuando la temperatura y la presión de la sustancia están por encima de su punto crítico. Cuando la presión o la temperatura exceden del estado crítico, el fluido está en su estado supercrítico. La presión crítica y la temperatura crítica de un fluido se pueden modificar combinándolo con otro fluido, tal como un diluyente u otro monómero. Así, para los fines de esta invención y las

reivindicaciones a la misma un medio de polimerización supercrítica es el estado en que el medio de polimerización está presente a una temperatura por encima de la temperatura crítica y la presión crítica del medio.

- 5 Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma, las temperaturas críticas (Tc) y las presiones críticas (Pc) se encuentran en el Manual de Química y Física, David R. Lide, redactor jefe, 82ª edición 2.001-2.002, CRC Press, LLC. Nueva York, 2.001. En particular la Tc y Pc de diversas moléculas se define que son:

Nombre	Tc (°C (°K))	Pc (MPa)	Nombre	Tc (°C (°K))	Pc (MPa)
Hexano	780,8 (507,6)	3,025	Propano	643,0 (369,8)	4,248
Isobutano	681,0 (407,8)	3,640	Tolueno	865,0 (591,8)	4,11
Etano	578,5 (305,3)	4,872	Metano	463,76 (190,56)	4,599
Ciclobutano	733,2 (460,0)	4,98	Butano	698,32 (425,12)	3,796
Ciclopentano	784,9 (511,7)	4,51	Etileno	555,54 (282,34)	5,041
1-Buteno	692,7 (419,5)	4,02	Propileno	638,1 (364,9)	4,60
1-penteno	738,0 (464,8)	3,56	Ciclopenteno	779,7 (506,5)	4,80
Pentano	742,9 (469,7)	3,370	Isopentano	733,6 (460,4)	3,38
Benceno	835,25 (562,05)	4,895	Ciclohexano	827,0 (553,8)	4,08
1-hexeno	777,2 (504,0)	3,21	Heptano	813,4 (540,2)	2,74
273,2K = 0 °C.					

- 10 En una realización preferida, el volumen combinado de monómero o monómeros y disolvente/diluyente comprende al menos 50% en peso de monómero neto, preferiblemente al menos 60% en vol de monómero neto, más preferiblemente al menos 70% en vol., más preferiblemente al menos 80% en vol., más preferiblemente al menos 90% en vol., más preferiblemente al menos 95% en vol.

- 15 En algunas realizaciones, están presentes comonómero opcional, diluyentes u otros fluidos en el medio de polimerización junto con el monómero. Los diluyentes, comonómeros y otros fluidos modifican cada uno el punto crítico del medio y por lo tanto, modifican el régimen de presión - temperatura dentro del cual un medio particular está en un estado supercrítico. Diluyentes, comonómeros y otros fluidos también modifican cada uno el comportamiento de la fase del medio de polimerización y por lo tanto, modifican el régimen de presión - temperatura dentro del cual un medio particular es de una sola fase. Por consiguiente, un medio de reacción de dos componentes puede presentar dos fases por encima de su punto crítico.

- 20 Aunque esta descripción habla de dos fases para propileno neto con polipropileno disuelto convirtiendo a una sola fase anterior el punto de turbidez de la mezcla de reacción, la realidad es que el comportamiento de la fase es más complicado, especialmente cuando el medio de reacción es más complicado que el propileno neto. Esta complicación añadida se puede poner de manifiesto cada vez que el medio de reacción contiene un componente adicional, tal como un diluyente.

- 25 Los términos "sistema de polimerización de dos fases" o "medio de polimerización de dos fases" significa un sistema que tiene dos y, preferiblemente, sólo dos fases. En algunas realizaciones, las dos fases se refieren como una "primera fase" y una "segunda fase." En algunas realizaciones, la primera fase es o incluye una "fase monomérica," que incluye monómeros y también puede incluir disolvente y algo o parte del producto de polimerización. Preferiblemente, sin embargo, la fase monomérica no incluye el producto polimérico. Esto es, por ejemplo en una polimerización de propileno, la fase monomérica se puede referir como la "fase de propileno." Ninguna de las partes del sistema catalítico se considera que sea parte del sistema de polimerización, aunque algunas partes del sistema

catalítico pueden ser obviamente sólidas, por ejemplo, catalizadores soportados. Además, se considera que las partes del sistema catalítico pueden ser líquidas o vapor o parte de la fase vapor/líquido que existe en algunas realizaciones del procedimiento.

5 La invención selecciona la temperatura y presión a fin de que el polímero producido en la reacción y el medio de reacción que lo solvata quede en una sola fase, es decir, por encima del punto de turbidez del medio de reacción con ese polímero.

10 Diluyentes preferidos para uso en la presente invención incluyen uno o más de alcanos C_1 - C_{24} , tales como etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, n-hexano, tolueno, ciclohexano, xileno, hexanos mixtos y ciclopentano. Algunas realizaciones seleccionan un diluyente de diluyentes hidrocarbonados. En algunas realizaciones preferidas el diluyente comprende uno o más de etano, propano e isobutano. En algunas realizaciones preferidas el diluyente es reciclable.

15 Diluyentes preferidos también incluyen isoparafinas C_6 a C_{150} , preferiblemente isoparafinas C_6 a C_{100} , preferiblemente isoparafinas C_6 a C_{25} , más preferiblemente isoparafinas C_8 a C_{20} . Por isoparafina se quiere decir que las cadenas de parafina poseen ramificación alquílica C_1 a C_{10} a lo largo de al menos una parte de cada cadena de parafina. Más en particular, las isoparafinas son hidrocarburos alifáticos saturados cuyas moléculas presentan al menos un átomo de carbono unido a al menos otros tres átomos de carbono o al menos una cadena lateral (es decir, una molécula que tiene uno o más átomos de carbono terciarios o cuaternarios) y preferiblemente en las que el número total de átomos de carbono por molécula está en el intervalo entre 6 y 50 y entre 10 y 24 en otra realización y de 10 a 15 en otra realización más. Diversos isómeros de cada número de carbonos estará típicamente presente. Las isoparafinas también pueden incluir cicloparafinas con cadenas laterales ramificadas, en general como componente minoritario de las isoparafinas. Preferiblemente, la densidad (ASTM 4052, 15,6/15,6°C) de estas isoparafinas oscila desde 0,70 a 0,83 g/cm³; el punto de congelación es -40°C o menor, preferiblemente -50°C o menor, la viscosidad (ASTM 445, 25°C) es de 0,5 a 20 cSt a 25°C y los pesos moleculares medios en el intervalo de 100 a 300 g/mol. Las isoparafinas adecuadas están comercialmente disponibles bajo el nombre comercial ISOPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 6.197.285, 3.818.105 y 3.439.088 y vendidas comercialmente como series ISOPAR de isoparafinas. Otras isoparafinas adecuadas también están comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales SHELLSOL (por Shell), SOLTROL (por Chevron Phillips) y SASOL (por Sasol Limited). SHELLSOL es un producto del Grupo de Empresas Royal Dutch/Shell, por ejemplo Shellsol TM (punto de ebullición = 215-260°C). SOLTROL es un producto de Chevron Phillips Chemical Co. LP, por ejemplo SOLTROL 220 (punto de ebullición = 233-280°C). SASOL es un producto de Sasol Limited (Johannesburg, Sudáfrica), por ejemplo SASOL LPA-210, SASOL-47 (punto de ebullición = 238-274°C).

35 En otra realización, los diluyentes preferidos incluyen n-parafinas C_5 a C_{25} , preferiblemente n-parafinas C_5 a C_{20} , preferiblemente n-parafinas C_5 a C_{15} que tienen menos de 0,1%, preferiblemente menos de 0,01% de compuestos aromáticos. Las n-parafinas adecuadas están comercialmente disponibles bajo el nombre comercial NORPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se venden comercialmente como series NORPAR de n-parafinas. En otra realización, los diluyentes preferidos incluyen hidrocarburo alifático desaromatizado que comprende una mezcla de parafinas normales, isoparafinas y cicloparafinas. Típicamente son una mezcla de parafinas, isoparafinas y cicloparafinas normales de C_4 a C_{25} , preferiblemente C_5 a C_{18} , preferiblemente C_5 a C_{12} . Contienen niveles muy bajos de hidrocarburos aromáticos, preferiblemente menos de 0,1, preferiblemente menos de 0,01 aromáticos. Los hidrocarburos alifáticos desaromatizados adecuados están comercialmente disponibles bajo el nombre comercial EXXSOL (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se venden comercialmente como series EXXSOL de hidrocarburos alifáticos desaromatizados.

45 En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros de olefinas C_6 a C_{14} y/u oligómeros de olefinas lineales con 6 a 14 átomos de carbono, más preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente 10 átomos de carbono con una viscosidad cinemática de 10 o más (cuando se mide por ASTM D 445) y preferiblemente con un índice de viscosidad ("IV"), cuando se mide por ASTM D-2270 de 100 o más.

50 En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros de parafinas C_{20} a C_{1500} , preferiblemente parafinas C_4 a C_{1000} , preferiblemente parafinas C_{50} a C_{750} , preferiblemente parafinas C_{50} a C_{500} . En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros de: 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno. Dichos oligómeros están comercialmente disponibles como SHF y SuperSyn PAO's (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX). Otros oligómeros útiles incluyen los vendidos bajo los nombres comerciales Synfluid™ disponibles en ChevronPhillips Chemical Co. en Pasadena Texas, Durasyn™ disponibles en BP Amoco Chemicals en Londres Inglaterra, Nexbase™ disponible en Fortum Oil and Gas en Finlandia, Synton™ disponible en Crompton Corporation en Middlebury CN, USA, EMERY™ disponible en Cognis Corporation en Ohio, USA.

Con respecto a medios de polimerización de propileno, los monómeros y diluyentes preferidos son los que son solubles en y son inertes a propileno y cualquier otro componente de polimerización a las temperaturas y presiones de polimerización.

5 Como se mencionó anteriormente, los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria se realizan bajo condiciones supercríticas. Esta característica proporciona un límite de presión y temperatura inferior -- la temperatura y presión crítica del medio de reacción. La temperatura y la presión también restringidas en el extremo superior. El intervalo de temperatura superior es la temperatura de descomposición o de límite del polipropileno. Las siguientes temperaturas, en °C, son límites de temperatura inferiores útiles para todos los procedimientos de la invención: 130, 140, 150, 160 y 170. Las siguientes temperaturas, en °C, son límites de temperatura superiores útiles para todos los procedimientos de la invención: 190

10 En otra realización preferida, la temperatura de polimerización es desde 100 a 200°C, más preferiblemente 105 a 150°C, más preferiblemente 120 a 160°C más preferiblemente 120 a 140°C, más preferiblemente 140 a 160°C.

15 Prácticamente, la presión está limitada por las propiedades deseadas del polipropileno resultante. Las siguientes presiones, en MPa, son límites de presión inferiores útiles para todos los procedimientos de la invención: 30, 50, 60, 80 y 100 MPa. Las siguientes presiones, en MPa, son límites de presión superiores útiles para todos los procedimientos de la invención: 30, 50, 60, 80 y 100 MPa.

20 El límite inferior en todos los intervalos anteriores puede ser 20 MPa, más bien 15 MPa. En otra realización, el límite inferior en todos los intervalos anteriores es 25 MPa, más bien que 15 MPa. En otra realización, el límite inferior en todos los intervalos anteriores es 30 MPa, más bien que 15 MPa. En otra realización, el límite inferior en todos los intervalos anteriores es 40 MPa, más bien que 15 MPa. En otra realización, el límite inferior en todos los intervalos anteriores es 50 MPa, más bien que 15 MPa.

Se espera que cualquier intervalo de temperatura se pueda combinar con cualquier intervalo de presión, siempre que la temperatura y la presión elegidas sean de manera que el medio de reacción esté por encima de su punto de turbidez.

25 Temperaturas por encima de 140°C y presiones entre 100-150 MPa son útiles en particular.

Monómeros

El procedimiento descrito en la presente memoria se puede usar para polimerizar propileno .

30 El polímero producido en la presente memoria puede ser un copolímero de una o más alfa-olefinas proquirales C₃ a C₃₀ lineales o ramificadas u olefinas que contienen anillo de C₅ a C₃₀ o combinaciones de las mismas capaces de polimerizarse por catalizadores estereoespecíficos y no estereoespecíficos. Proquiral, como se usa en la presente memoria, se refiere a monómeros que favorecen la formación de polímero isotáctico o sindiotáctico cuando se hacen polimerizar usando catalizador(es) estereoespecífico(s).

35 En una realización preferida, los procedimientos descritos en la presente memoria se pueden usar para producir homopolímeros o copolímeros. (Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, un copolímero puede comprender dos, tres, cuatro o más unidades de monómeros diferentes.)

40 Preferiblemente, el polímero es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero es un copolímero que comprende propileno y etileno, preferiblemente el copolímero comprende menos de 40% en peso de etileno, más preferiblemente menos de 30% en peso de etileno, preferiblemente el copolímero comprende menos de 20% en peso de etileno, más preferiblemente menos de 10% en peso de etileno. Los copolímeros pueden comprender uno o más comonómeros diolefinicos, preferiblemente una o más diolefinas C₂ a C₄₀.

45 En otra realización preferida, el polímero producido en la presente memoria es un copolímero de propileno y uno o más monómeros lineales, ramificados o cíclicos de C₂ o C₄ a C₂₀, preferiblemente una o más alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas de C₂ o C₄ a C₁₂. Preferiblemente, el polímero producido en la presente memoria es un copolímero de propileno y uno o más de etileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1 y 3,5,5-trimetil-hexeno-1.

En una realización preferida, los copolímeros descritos en la presente memoria comprenden al menos 50% en moles de propileno como un primer monómero y hasta 50% en moles de otros monómeros.

En otra realización, el polímero comprende:

50 un primer monómero presente a de 40 a 95% en moles, preferiblemente de 50 a 90% en moles, preferiblemente de 60 a 80% en moles y

un comonomero presente a de 5 a 40% en moles, preferiblemente de 10 a 60% en moles, más preferiblemente de 20 a 40% en moles y

un termonómero presente a de 0 a 10% en moles, más preferiblemente de 0,5 a 5% en moles, más preferiblemente de 1 a 3% en moles.

5 En una realización preferida, el comonomero comprende uno o más de cualquier alfa-olefina C₂ a C₄₀ lineal, ramificada o cíclica (con la condición de que si hay etileno presente, esté presente en 5% en moles o menos) incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, butadieno, hexadieno, heptadieno, pentadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, dodecadieno, estireno, 3,5,5- trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, ciclopentadieno y ciclohexeno.

10 En una realización preferida, el termonómero comprende uno o más de cualquier alfa-olefina C₂ a C₄₀ lineal, ramificada o cíclica (con la condición de que si hay etileno presente, esté presente en 5% en moles o menos) incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, butadieno, hexadieno, heptadieno, pentadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, dodecadieno, estireno, 3,5,5- trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, ciclopentadieno y ciclohexeno.

15 En una realización preferida, los polímeros descritos antes comprenden además uno o más dienos de hasta 10% en peso, preferiblemente a 0,00001 a 1,0% en peso, preferiblemente de 0,002 a 0,5% en peso, incluso más preferiblemente de 0,003 a 0,2% en peso, basado en el peso total de la composición. En algunas realizaciones, se añaden 500 ppm o menos de dieno a la polimerización, preferiblemente 400 ppm o menos, preferiblemente 300 ppm o menos. En otras realizaciones, se añaden al menos 50 ppm de dieno a la polimerización o 100 ppm o más o 150 ppm o más.

En otra realización los procedimientos descritos en la presente memoria se usan para producir copolímeros de propileno con otras unidades de monómero, tales como etileno, otra a-olefina, diolefina a-olefínica o monómeros diolefínicos no conjugados, por ejemplo olefinas C₄-C₂₀, diolefinas C₄-C₂₀, olefinas cíclicas C₄-C₂₀, olefinas estirénicas C₈-C₂₀.

25 Otros monómeros insaturados además de los descritos específicamente anteriormente se pueden copolimerizar usando los procedimientos de la invención, por ejemplo, estireno, estireno alquil-sustituido, etilideno norborneno, norbornadieno, dicitropentadieno, vinilciclohexano, vinilciclohexeno, acrilatos y otros monómeros olefínicamente insaturados, incluyendo otras olefinas cíclicas, tales como ciclopenteno, norborneno y norbornenos alquil-sustituidos. La copolimerización también puede incorporar macromonómeros α-olefínicos producidos in-situ o añadidos a partir de otra fuente. Algunas realizaciones de la invención limitan la copolimerización de macromonómeros α-olefínicos a macromonómeros con 2.000 unidades mer o menos. La Patente de Estados Unidos N° 6.300.451 desvela muchos comonomeros útiles. Esa descripción se refiere a comonomeros como "un segundo monómero".

30 Cuando se desean copolímeros de propileno, se pueden copolimerizar los siguientes monómeros con propileno: etileno, but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, dicitropentadieno, norborneno, α,ω-dienos C₄-C₂₀₀₀, C₄-C₂₀₀ o C₄-C₄₀ lineales o ramificados; olefinas cíclicas C₄-C₂₀₀₀, C₄-C₂₀₀ o C₄-C₄₀ y α-olefinas C₄-C₂₀₀₀, C₄-C₂₀₀ o C₄-C₄₀ lineales o ramificadas.

Sistemas Catalíticos

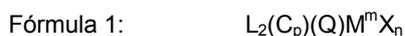
40 Los procedimientos descritos en la presente memoria se usan preferiblemente con un sistema catalítico que comprende compuestos catalíticos de tipo de un solo sitio junto con un activador. Se define que un sistema catalítico es la combinación de al menos un compuesto catalítico y al menos un activador.

Compuestos Catalíticos

Compuestos catalíticos que se pueden usar en los procedimientos de esta invención incluyen cualquier compuesto catalítico que pueda polimerizar monómeros en condiciones de polimerización supercríticas. Dichos compuestos catalíticos típicamente no se recomponen a las temperaturas de polimerización.

45 En una realización preferida, los procedimientos descritos en la presente memoria pueden usar cualquier catalizador de polimerización de olefinas capaz de polimerizar propileno si ese catalizador es suficientemente activo en las condiciones de polimerización de la invención. Así, los metales de transición del Grupo-3-10 pueden formar catalizadores de polimerización adecuados. Un catalizador de polimerización de olefinas adecuado podrá coordinarse a, o de otro modo asociarse con, una insaturación alqueniolo.

50 Compuestos catalíticos útiles en particular que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen compuestos catalíticos de metaloceno representados por las fórmulas I y II.



donde:

Cp es un anillo de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un anillo de indenilo sustituido o no sustituido o un anillo de fluorenilo sustituido o no sustituido;

Q es un grupo que contiene heteroátomo;

5 z es 0 ó 1;

L es un grupo puente que conecta Cp a Q,

M es un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6;

m es 3, 4, 5 ó 6;

10 X es un halógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un grupo hidrocarboxi sustituido o no sustituido o un grupo que contiene heteroátomo sustituido o no sustituido y

n es m menos 2.

En una realización preferida, z es 1, L se representa por la fórmula:

R_qSi- donde cada R es, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₂₀ sustituido o no sustituido y q es 1, 2, 3 ó 4 y Q es un grupo que contiene nitrógeno, preferiblemente un grupo hidrocarbilo sustituido con nitrógeno.

15 En una realización preferida, el compuesto catalizador de metaloceno se representa por la fórmula II: L_z(Cp)₂M^mX_n donde:

cada Cp es independientemente un anillo de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un anillo de indenilo sustituido o no sustituido o un anillo de fluorenilo sustituido o no sustituido;

z es 0 ó 1;

20 L es un grupo puente que conecta Cp a Cp,

M es un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6;

m es 3,4, 5 ó 6;

X es un halógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un grupo hidrocarboxi sustituido o no sustituido o un grupo que contiene heteroátomo sustituido o no sustituido y

25 n es m menos 2.

En una realización preferida, z es 1, L se representa por la fórmula: R_qSi- donde cada R es, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₂₀ sustituido o no sustituido y q es 1, 2, 3 ó 4 y ambos grupos Cp son anillos de indenilo sustituidos en las posiciones 2 y 4.

Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma:

30 La expresión "radical hidrocarbilo" a veces se usa de forma intercambiable con "hidrocarbilo" a lo largo de este documento. Para los fines de esta descripción, "radical hidrocarbilo" incluye radicales C₁-C₅₀. Estos radicales pueden ser lineales, ramificados o cíclicos incluyendo policíclicos. Estos radicales pueden ser saturados, parcialmente insaturados o completamente insaturados y cuando son cíclicos pueden ser aromáticos o no aromáticos.

35 Los radicales hidrocarbilo sustituidos son radicales en que al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado con un heteroátomo o con al menos un grupo funcional tal como NRⁿ, ORⁿ, PRⁿ, SRⁿ, BRⁿ, SiRⁿ, GeRⁿ o donde al menos un átomo o grupo no hidrocarbonado se ha insertado dentro del radical hidrocarbilo, tal como O, S, NRⁿ, PRⁿ, BRⁿ, SiRⁿ, GeRⁿ, donde Rⁿ es independientemente un radical hidrocarbilo o halocarboxi. El grupo funcional puede ser un radical organometaloide.

40 Los radicales halocarboxi son radicales en que uno o más átomos de hidrógeno de hidrocarbilo han sido sustituidos con al menos un halógeno o grupo que contiene halógeno (por ejemplo, F, Cl, Br, I).

Los radicales halocarboxi sustituidos son radicales en que al menos un átomo de hidrógeno del hidrocarbilo o halógeno ha sido sustituido con al menos un grupo funcional tal como NRⁿ, ORⁿ, PRⁿ, SRⁿ, BRⁿ, SiRⁿ, GeRⁿ o donde al menos un átomo que no es carbono o grupo se ha insertado dentro del radical halocarboxi tal como O, S,

NR", PR", BR", SiR"₂, GeR"₂ y similares donde R" es independientemente un radical hidrocarbilo o halocarbilo siempre que al menos un átomo de halógeno quede en el radical halocarbilo original. El grupo funcional puede ser un radical organometaloide.

5 En algunas realizaciones, el radical hidrocarbilo se selecciona independientemente de isómeros de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo, octadecenilo, nonadecenilo, eicosenilo, heneicosenilo, docosenilo, tricosenilo, tetracosenilo, pentacosenilo, hexacosenilo, heptacosenilo, octacosenilo, nonacosenilo, triacontenilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo, decinilo, undecinilo, dodecinilo, tridecinilo, tetradecinilo, pentadecinilo, hexadecinilo, heptadecinilo, octadecinilo, nonadecinilo, eicosinilo, heneicosinilo, docosinilo, tricosinilo, tetracosinilo, pentacosinilo, hexacosinilo, heptacosinilo, octacosinilo, nonacosinilo o triacontinilo.

15 Para esta descripción, cuando un radical está listado indica ese tipo de radical y todos los demás radicales formados cuando ese tipo de radical se somete a las sustituciones definidas antes. Los radicales alquilo, alqueno y alquino listados incluyen todos los isómeros incluyendo los isómeros cíclicos cuando sea adecuado, por ejemplo butilo incluye n-butilo, 2-metilpropilo, 1-metilpropilo, terc-butilo y ciclobutilo (y ciclopropilos sustituidos análogos); pentilo incluye n-pentilo, ciclopentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo y neopentilo (y ciclobutilos y ciclopropilos sustituidos análogos); butenilo incluye las formas E y Z de 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-1-propenilo y 2-metil-2-propenilo (y ciclobutenilos y ciclopropenilos). El compuesto cíclico que tiene sustituciones incluye todas las formas isómeras, por ejemplo, metilfenilo incluiría orto-metilfenilo, meta-metilfenilo y para-metilfenilo; dimetilfenilo incluiría 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-difenilmetilo, 3,4-dimetilfenilo y 3,5-dimetilfenilo.

20 Los compuestos de metaloceno preferidos incluyen un grupo de catalizadores adecuados basados en mono- o bis-ciclopentadieno. Compuestos útiles incluyen compuestos de metales de transición que comprenden ligandos extraíbles descritos en la Patente de EE.UU. 5.198.401 y la patente internacional WO 92/00333. Las síntesis de estos compuestos son conocidas de la bibliografía publicada.

25 Descripciones adicionales de compuestos de metaloceno con, o que se pueden alquilar para contener, al menos un ligando extraíble para formar cationes de metales de transición catalíticamente activos aparecen en la bibliografía de patentes. (Por ejemplo, la patente europea EP-A-0 129 368, las patentes de EE.UU. 4.871.705, 4.937.299, 5.324.800, 5.470.993, 5.491.246, 5.512.693, la patente europea EP-A-0 418 044, la patente europea EP-A-0 591 756, las patentes internacionales WO-A-92/00333, WO-A-94/01471 y WO 97/22635.)

30 Dichos metalocenos se pueden describir como mono- o bisciclopentadienilo sustituidos de metales de transición de los Grupos 3, -4, -5 ó -6. Los ligandos de metales de transición pueden ser sustituidos ellos mismos con uno o más grupos y los ligandos pueden formar puente entre sí a través de un heteroátomo al metal de transición.

35 Son útiles realizaciones en que los anillos de ciclopentadienilo (incluyendo sistemas de anillos condensados, a base de ciclopentadienilo, sustituidos, tales como indenilo, fluorenilo, azuleno o sus análogos sustituidos), cuando forman puente entre sí, son alquilo inferior sustituido (C₁-C₆) en la posición 2 (con o sin un sustituyente de posición 4 similar en el anillo condensado). Los anillos de ciclopentadienilo pueden comprender adicionalmente sustituyentes alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo y arilalquilo, los últimos como estructuras lineales, ramificadas o cíclicas incluyendo estructura multianillo, por ejemplo, las de las patentes de EE.UU. 5.278.264 y 5.304.614.

40 En algunas realizaciones, dichos sustituyentes deberían tener cada uno características esencialmente de hidrocarbilo y contendrán típicamente hasta 30 átomos de carbono y pueden contener heteroátomos tales como 1 a 5 átomos no de hidrógeno o no de carbono, por ejemplo, N, S, O, P, Ge, B y Si.

45 Una entidad química se refiere como que está sustituida cuando al menos uno de sus átomos de hidrógeno ha sido reemplazado con un grupo funcional o cuando al menos un átomo o grupo no de hidrógeno ha sido insertado dentro de ella.

50 Lo siguiente describe sistemas catalíticos útiles en procedimientos de la invención: patente de EE.UU. 06365763, patente de EE.UU. 06365764, patente de EE.UU. 06369254, patente de EE.UU. 06384144, patente de EE.UU. 06388118, patente de EE.UU. 06391989, patente de EE.UU. 06391991, patente de EE.UU. 06399533, patente de EE.UU. 06403737 y patente de EE.UU. 06410661.

Compuestos catalíticos de metaloceno preferidos útiles en esta invención se representan por la fórmula:



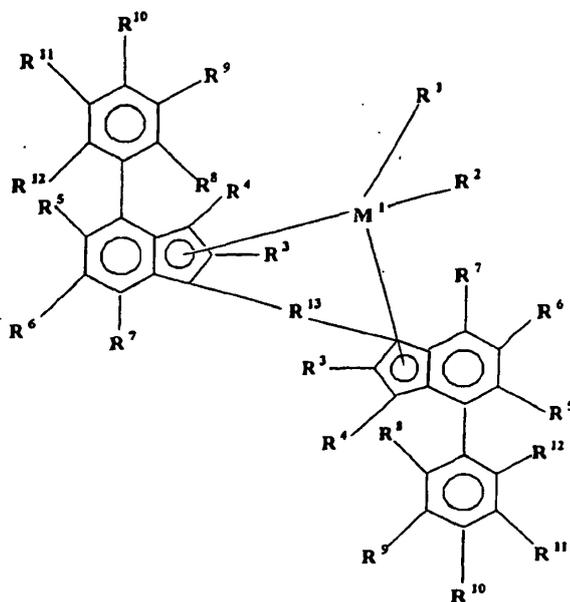
donde M es un metal del Grupo -3 -10; L_A es un ligando ciclopentadienilo o heterociclopentadienilo sustituido o no sustituido enlazado a M y L_B es un ligando como se define para L_A o es un ligando de heteroátomo unido a M. L_A y L_B pueden unirse entre sí por un puente que contiene un elemento del Grupo 13-16. L_C es un ligando no oxidante, neutro, opcional, unido a M (i igual a 0 a 3) y D y E son los ligandos lábiles iguales o diferentes, que opcionalmente forman puente entre sí, L_A o L_B . Cada uno de D y E está unido a M. Algunas realizaciones seleccionan que M sea un miembro de los metales de transición de los Grupos 3-6. Otras realizaciones seleccionan que M sea un metal de transición del Grupo 4. Algunas realizaciones seleccionan que M sea Ti, Zr o Hf. L_A y L_B se denominan a veces ligandos auxiliares debido a que se cree que ayudan al centro de metal a retener la estructura electrónica y geométrica correcta para polimerizaciones de olefinas.

La función restringe típicamente D y E en al menos dos maneras: (1) en la activación, se rompe cualquiera de la conexiones D-M o E-M y (2) quedan los insertos de los monómeros entre cualquiera de D-M o E-M. D y E se eligen típicamente para maximizar estas funciones.

Ciclopentadienilo también incluye sistemas de anillo condensado incluyendo pero no limitándose a radicales indenilo y fluorenilo. También, el uso de anillos o anillos condensados que contienen heteroátomo, donde un átomo del Grupo 13-16, no de carbono, reemplaza a un carbono del anillo está dentro del término "ciclopentadienilo" para esta memoria descriptiva. Véase, por ejemplo, el fundamento y las ilustraciones de la patente internacional WO 98/37106, con prioridad con la patente de EE.UU. N° de Serie 08/999.214, presentada el 29/12/97 y la patente internacional WO 98/41530, con prioridad con la patente de EE.UU. N° de Serie 09/042.378, presentada el 13/3/98. Las estructuras de ciclopentadienilo sustituidas pueden presentar uno o más átomos de hidrógeno reemplazados por una estructura de hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o que contiene heteroátomo similar. Las estructuras de hidrocarbilo incluyen específicamente anillos alquilo lineales, ramificados y cíclicos C_1 - C_{30} y anillos fusionados y colgantes aromáticos. Estos anillos también pueden estar sustituidos con estructuras de anillo.

Compuestos catalíticos de metalloceno preferidos también incluyen los compuestos de mono- y bisciclopentadienilo tales como los enumerados y descritos en las patentes de EE.UU. 5.01 7.714,5.324.800 y la patente internacional WO 92/00333 y la patente europea EP-A-0 591 756.

Los catalizadores de tipo metalloceno ejemplares adicionales incluyen los compuestos de metalloceno representados por la fórmula:

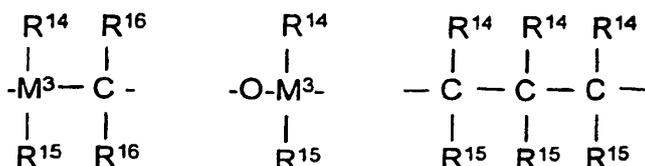
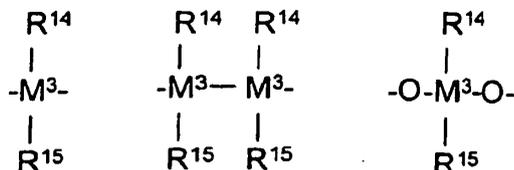


En la estructura anterior, M^1 se selecciona de titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno o tungsteno.

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y se seleccionan de átomos de hidrógeno, grupos alquilo C_1 - C_{10} , grupos alcoxi C_1 - C_{10} , grupos arilo C_6 - C_{10} , grupos ariloxi C_6 - C_{10} , grupos alquenilo C_2 - C_{10} , grupos alquenilo C_2 - C_{40} , grupos arilalquilo C_7 - C_{40} , grupos alquilarilo C_7 - C_{40} , grupos arilalquenilo C_8 - C_{40} , grupos OH o átomos de halógeno o dienos conjugados que están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidrocarbilo, tri(hidrocarbilsililo) o hidrocarbilo, tri(hidrocarbilsilil)hidrocarbilo. El dieno conjugado contiene hasta 30 átomos sin contar hidrógeno. R^3 - R^{12} son iguales o diferentes y se seleccionan de átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo halogenados o no halogenados C_1 - C_{10} , grupos arilo halogenados o no halogenados C_6 - C_{10} , grupos alquenilo halogenados o no

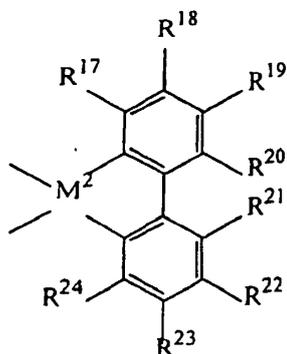
halogenados C₂-C₁₀, grupos arilalquilo halogenados o no halogenados C₇-C₄₀, grupos alquilarilo halogenados o no halogenados C₇-C₄₀, grupos arilalqueno halogenados o no halogenados C₈-C₄₀, radicales -NR'₂, -SR', -OR', -OSiR'₃ o -PR'₂ en que R' es uno de un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀ o un grupo arilo C₆-C₁₀ o dos o más radicales adyacentes R⁵ a R⁷ junto con los átomos que los unen pueden formar uno o más anillos.

5 R¹³ se selecciona de:



10 -B(R¹⁴)-, -Al(R¹⁴)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -N(R¹⁴)-, -CO-, -P(R¹⁴)-, -P(O)(R¹⁴)-, -B(NR¹⁴R¹⁵)- y -B[N(SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶)₂]-. R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de: hidrógeno, halógeno, grupos alquilo C₁-C₂₀, grupos arilo C₆-C₃₀, grupos alcoxi C₁-C₂₀, grupos alqueno C₂-C₂₀, grupos arilalquilo C₇-C₄₀, grupos arilalqueno C₈-C₄₀ y grupos alquilarilo C₇-C₄₀ o R¹⁴ y R¹⁵, junto con el átomo o los átomos que los unen, forman un anillo y M³ se selecciona de: carbono, silicio, germanio y estaño.

Alternativamente, R¹³ se representa por la fórmula:



15 en la que R¹⁷ a R²⁴ son como se define para R¹ y R² o dos o más radicales adyacentes R¹⁷ a R²⁴, incluyendo R²⁰ y R²¹, junto con los átomos que los unen forman uno o más anillos; M² es carbono, silicio, germanio o estaño.

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² pueden ser idénticos o diferentes y tener los significados indicados para R³ a R⁷.

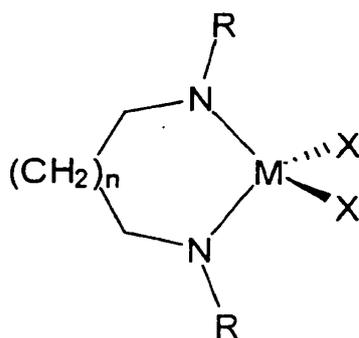
20 En una realización preferida, se usa dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(dodecilamido)titanio como catalizador de polimerización. Compuestos catalíticos de metaloceno mono-ciclopentadienil-sustituidos con MAO en exceso como activador forma un sistema catalítico preferido.

Algunos polímeros producidos por estos sistemas pueden presentar diferentes tacticidades que las producidas a menores temperaturas y presiones.

25 En otra realización, también se pueden usar complejos catalíticos de escandio en los procedimientos de esta invención con o sin un activador, véase la patente de EE.UU. 6403773 para más información sobre estos complejos.

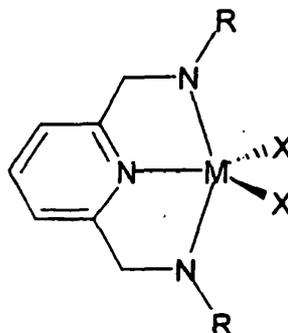
En otra realización, se pueden usar compuestos catalíticos no de metaloceno, tales como compuestos catalíticos de bisamida. Se define que los compuestos catalíticos de bisamida son compuestos catalíticos de bisamida bidentados, compuestos catalíticos de piridin-bisamida y compuestos catalíticos de amino-bisamida.

Los compuestos catalíticos de bisamida bidentados son los representados por la siguiente fórmula:



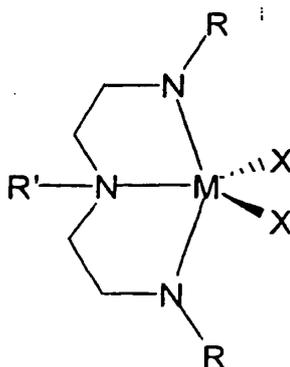
- 5 M es Ti, Zr o Hf. R son los mismos o diferentes radicales alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido. X son los mismos o diferentes radicales alquilo, arilo o haluro. Alquilos y arilos sustituidos pueden ser alquil-, aril- y halo-sustituidos. Cuando X es un haluro, el compuesto catalítico de bisamida se modifica químicamente primero típicamente para transformar X en un ligando extraíble. Esto se puede hacer por alquilación, por ejemplo.

También son útiles en la presente memoria compuestos catalíticos de piridin-bisamida. Los compuestos catalíticos de piridin-bisamida son los compuestos que tienen la siguiente fórmula:



- 10 M es Ti, Zr o Hf. R son los mismos o diferentes radicales alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido. X son los mismos o diferentes radicales alquilo, arilo o haluro. Alquilos y arilos sustituidos pueden ser alquil-, aril- y halo-sustituidos. Cuando X es un haluro, el compuesto catalítico de piridin-bisamida se modifica químicamente primero típicamente para transformar X en un ligando extraíble. Esto se puede hacer por alquilación, por ejemplo.

También son útiles en la presente memoria compuestos catalíticos de amino-bisamida. Los compuestos catalíticos de amino-bisamida son los representados por la siguiente fórmula:

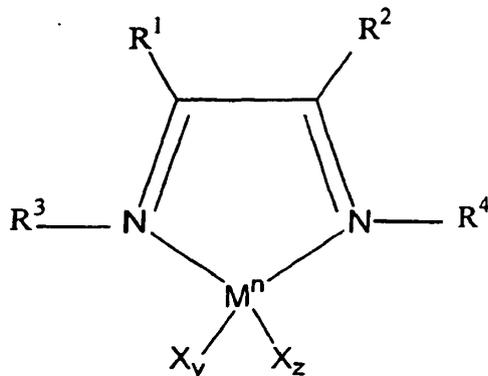


- 15 M es Ti, Zr o Hf. R y R' son los mismos o diferentes radicales alquilo, arilo, alquilo sustituido o arilo sustituido. X son los mismos o diferentes radicales alquilo, arilo o haluro. Alquilos y arilos sustituidos pueden ser alquil-, aril- y halo-sustituidos. Cuando X es un haluro, el compuesto catalítico de amino-bisamida se debe modificar químicamente primero para transformar X en un ligando extraíble. Esto se puede hacer por alquilación, por ejemplo.

- 20 Son adecuados compuestos adicionales como catalizadores de polimerización de olefinas para uso en esta invención. Estos serán cualquiera de los compuestos del Grupo 3-1 0 que se pueda convertir por abstracción de ligando o por escisión del enlace en un catalizador catiónico y estabilizarse en ese estado por un anión de no

coordinación o de coordinación débil. Ese anión debería ser suficientemente lábil para ser desplazado por un monómero insaturado tal como propileno.

Los compuestos catalíticos adicionales que se pueden usar en la presente memoria incluyen compuestos catalíticos de bisimida representados por la fórmula:



5

donde M es un grupo 8, 9, 10, metal, preferiblemente un grupo 10 metal, preferiblemente Pd, Pt o Ni;

n es el estado de oxidación de M y puede ser 2, 3 ó 4;

cada X es independientemente un halógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un grupo hidrocarboxi sustituido o no sustituido o un grupo que contiene heteroátomo sustituido o no sustituido;

10 y es 0 ó 1;

z es 0 ó 1, donde $n = y + z + 2$;

R¹ es un heteroátomo, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅₀ sustituido o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅₀ no sustituido;

R² es un heteroátomo, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅₀ sustituido o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅₀ no sustituido;

15 R³ es un heteroátomo, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅₀ sustituido o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅₀ no sustituido, preferiblemente un grupo fenilo;

R⁴ es un heteroátomo, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅₀ sustituido o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅₀ no sustituido, preferiblemente un grupo fenilo,

donde cualquier grupo R adyacente puede formar sistemas de anillos condensados.

20 Compuestos ejemplares incluyen los descritos en la literatura de patentes. Las publicaciones de patente internacionales WO 96/23010, WO 97/48735 y Gibson, et al., Chem. Comm., págs. 849-850 (1.998), que desvela ligandos basados en diimina para compuestos del Grupo 8-10 que experimentan activación iónica y polimerizan olefinas. Se describen sistemas catalíticos de polimerización de metales del Grupo 5-10, en que el centro activo está muy oxidado y estabilizado por sistemas de ligandos, polianiónicos, de número de coordinación bajo, en la Patente de EE.UU. 5.502.124 y su Patente de EE.UU. divisional 5.504.049. Véanse también los compuestos catalíticos organometálicos del Grupo 5 de la Patente de EE.UU. 5.851.945 y los catalizadores organometálicos, del Grupo 5-10, o que contienen ligando tridentado de la Patente de EE.UU. N° 6. 294. 495. Se describen compuestos precusores de catalizador del Grupo 11, activables con cocatalizadores de ionización, útiles para moléculas polares olefínicas y vinílicas en la patente internacional WO 99/30822.

30 La Patente de EE.UU. 5.318.935 describe compuestos bisamido catalíticos, de puente y de no puente, de metales del Grupo 4 capaces de polimerización de α -olefinas. Los compuestos del Grupo -4 bis(arilamido) con puente para la polimerización de olefinas se describen por D. H. McConville, et al, en Organometallics 1.995, 14, 5.478-5.480. Esta referencia presenta métodos sintéticos y caracterización de compuestos. Un trabajo adicional que aparece en D. H. McConville, et al, Macromolecules 1.996, 29, 5.241, -5.243, describe compuestos del Grupo -4 bis(arilamido) con puente que son catalizadores para la polimerización de 1-hexeno. Los compuestos de metales de transición adecuados para la invención adicionales incluyen los descritos en la patente internacional WO 96/40805. Se describen complejos de polimerización de olefinas de metales del Grupo 3 o Lantánidos catiónicos en la Solicitud de Patente de EE.UU. en tramitación con la presente N° de Serie 09/408.050, presentada el 29 de septiembre de 1.999. Un ligando bidentado monoaniónico y dos ligandos monoaniónicos estabilizan los compuestos catalíticos, que se pueden usar en la presente memoria.

35

La bibliografía describe muchos compuestos catalíticos adecuados adicionales que se pueden usar en esta invención. Véase, por ejemplo, V. C. Gibson, et al; "The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life Beyond Metallocenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 428-447 (1.999).

Mezclas

5 En una realización preferida, los procedimientos de esta invención se pueden usar con dos o más compuestos catalíticos al mismo tiempo o en serie. En particular, se pueden activar dos compuestos catalíticos diferentes con los mismos activadores o diferentes y se introducen en el sistema de polimerización al mismo tiempo o en tiempos diferentes.

10 Como se mencionó anteriormente, el procedimiento de la invención puede emplear mezclas de compuestos catalíticos para seleccionar las propiedades que se desean del polímero. Se pueden emplear sistemas catalíticos mixtos en procedimientos de la invención para modificar o seleccionar propiedades físicas o moleculares deseadas. Por ejemplo, sistemas catalíticos mixtos pueden controlar la distribución de pesos moleculares de polipropileno isotáctico cuando se usa con los procedimientos de la invención o para los polímeros de la invención.

15 Se pueden usar sistemas catalíticos mixtos con los procedimientos de polimerización de la invención para adaptar la distribución de copolímeros de la composición con alta productividad catalítica. Estos sistemas también se pueden usar, opcionalmente, con incorporación de dienos para facilitar la ramificación de cadenas largas usando sistemas catalíticos mixtos y altos niveles de polímeros terminados en vinilo.

En realizaciones preferidas, se pueden usar juntos dos o más de los compuestos catalíticos anteriores.

En otra realización, las combinaciones de catalizadores preferidas incluyen dos o más cualesquiera de:

- 20 dicloruro de μ -dimetil-sililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio,
 μ -dimetil-sililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio-dimetilo,
 dicloruro de 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-butil-terciario-9-fluorenil)hafnio,
 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-butil-terciario-9-fluorenil)hafniodimetilo,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(dodecilamido)titanio-dimetilo,
- 25 dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(dodecilamido)titanio,
 dicloruro de 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-butil-terciario-9-fluorenil)hafnio,
 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-butil-terciario-9-fluorenil)hafniodimetilo,
 dicloruro de dimetilsililbis(indenil)hafnio,
 dimetilsililbis(indenil)hafniodimetilo,
- 30 dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metilindenil)circonio,
 dimetilsilil-bis(2-metilindenil)circoniodimetilo,
 dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metilfluorenil)circonio,
 dimetilsilil-bis(2-metilfluorenil)circoniodimetilo,
 dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-5,7-propilindenil)circonio,
- 35 dimetilsilil-bis(2-metil-5,7-propilindenil)circoniodimetilo,
 dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-5-fenilindenil)circonio,
 dimetilsilil-bis(2-metil-5-fenilindenil)circoniodimetilo,
 dicloruro de dimetilsilil-bis(2-etil-5-fenilindenil)circonio,
 dimetilsilil-bis(2-etil-5-fenilindenil)circoniodimetilo,
- 40 dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-5-bifenilindenil)circonio y

dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-5-bifenilindenil)circonio-dimetilo.

- Una combinación preferida en particular incluye dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)-(dodecilamido)titanio y dicloruro de μ -dimetil-sililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio. Otra combinación preferida en particular incluye dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(dodecilamido)titanio y μ -dimetil-sililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circoniodimetilo. Otra combinación preferida en particular incluye dicloruro de 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-butil-terciario-9-fluorenil)hafnio y dicloruro de μ -dimetil-sililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio. Otra combinación preferida en particular incluye 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-butil-terciario-9-fluorenil)hafniodimetilo y μ -dimetil-sililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circoniodimetilo.
- 5 En otra realización el compuesto catalítico no es dicloruro de dimetilmetenil(flourenil)(ciclopentadienil)circonio [Me₂C(flu)(cp)ZrCl₂].

Activadores y Métodos de Activación para Compuestos Catalíticos

Los compuestos catalíticos descritos en la presente memoria se combinan con activadores para uso en los procedimientos de esta invención.

- 15 Se define un activador como cualquier combinación de reactivos que aumenta la velocidad a la que un complejo de metal polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Un activador también puede afectar al peso molecular, grado de ramificación, contenido de comonómero u otras propiedades del polímero.

A. Activadores de Alumoxano y Alquil-Aluminio

- En una realización, se usan uno o más alumoxanos como activador en los procedimientos de la invención. Los alumoxanos, llamados a veces aluminoxanos en la técnica, en general son compuestos oligómeros que contienen subunidades de - Al(R)-O-, en las que R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizador, en particular cuando el ligando que se puede abstraer es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones más detalladas, véase las patentes de EE.UU. , 4.665.208, , 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018,4.908.463,4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y las patentes europeas EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y la patente internacional WO 94/10180.

- 30 Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador con un exceso molar de 5.000 veces de Al/M frente al compuesto catalizador (por sitio catalítico del metal). La relación molar mínima de activador a compuesto catalizador típicamente es 1:1.

- Los alumoxanos se pueden producir por la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. Los MMAO se pueden producir por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior tal como triisobutilaluminio. Los MMAO normalmente son más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, ejemplos no limitantes de ellos se describen en las patentes de EE.UU. N° 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346 y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, y las publicaciones de patente internacional PCT WO 94/10180 y WO 99/15534, puede ser preferible usar un metilalumoxano visualmente claro. Un alumoxano turbio o gelificado se puede filtrar para producir una disolución clara o el alumoxano claro se puede decantar de la disolución turbia. Otro alumoxano preferido es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (disponible en el comercio en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial *Modified Metilalumoxane type 3A*, cubierto por el número de patente de EE.UU. 5.041.584).

- 45 Los compuestos de alquilaluminio u organoaluminio que se pueden usar como activadores (o depuradores) incluyen: trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio.

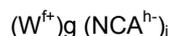
B. Activadores Ionizantes

- Está dentro del alcance de esta invención usar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronafilboro, aniones de heteroborano polihalogenados (patente internacional WO 98/43983), ácido bórico (Patente de EE.UU. N° 5.942.459) o combinación de los mismos como activador en los procedimientos de esta invención. También está dentro del alcance de esta invención el uso de activadores neutros o iónicos solos o combinados con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de: alquilos, alquilenos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de: halógeno, compuestos arilos mono o multicíclicos (incluyendo sustituidos con halógenos), alquilos y alqueniolo y mezclas de los mismos, se prefieren los grupos alqueniolo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Más preferiblemente, los tres grupos son alquilos que tienen 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Lo más preferiblemente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado pero no coordinado o coordinado sólo débilmente al ión remanente del compuesto ionizante. >Tales compuestos se describen en las publicaciones de patente europea EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B 1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004 y las Patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124 y la Solicitud de Patente de EE.UU. N° de Serie 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1.994.

Los activadores preferidos incluyen un componente catiónico y uno aniónico y se pueden representar por la siguiente fórmula:



W^{f+} es un componente catiónico que tiene la carga $f+$

NCA^{h-} es un anión no coordinante que tiene la carga $h-$

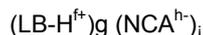
f es un número entero de 1 a 3.

h es un número entero de 1 a 3.

g y h están restringidos por la relación: $(g) \times (f) = (h) \times (i)$.

El componente catiónico, (W^{f+}) puede incluir ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas o ácidos de Lewis reducibles capaces de protonar o abstraer un resto, tales como un alquilo o arilo, de un metaloceno análogo o compuesto catalizador que contiene metal de transición del Grupo 15, que da como resultado una especie de metal de transición catiónica.

En una realización preferida, los activadores incluyen un componente catiónico y uno aniónico y se pueden representar por la siguiente fórmula:



en la que LB es una base de Lewis neutra;

H es hidrógeno;

NCA^{h-} es un anión no coordinante que tiene la carga $h-$

f es un número entero de 1 a 3,

h es un número entero de 1 a 3,

g y h están restringidos por la relación: $(g) \times (f) = (h) \times (i)$.

El catión activante (W^{f+}) puede ser un ácido de Bronsted, $(LB-H^{f+})$, capaz de donar un protón al compuesto catalizador de metal de transición que da como resultado un catión de metal de transición, incluyendo amonios, oxonios, fosfonios, sililios y mezclas de los mismos, preferiblemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N -metilnilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N -dimetilnilina, metildifenilamina, piridina, p -bromo N,N -dimetilnilina, p -nitro- N,N -dimetilnilina, fosfonios de trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilfosfina, oxonios de éteres tales como dimetil éter, dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como dietil tioéteres y tetrahidrotiofeno y mezclas de los mismos.

El catión activador (W^{f+}) también puede ser un resto que abstrae tal como plata, carbonios, tropilio, carbenios, ferrocenios y mezclas, preferiblemente carbonios y ferrocenios. Lo más preferiblemente (W^{f+}) es trifenil-carbonio o N,N -dimetilnilinio.

- El componente aniónico ($\text{NCA}^{\text{h-}}$) incluye los que tienen la fórmula $[\text{T}^{\text{j+}}\text{Q}_k]^{\text{h-}}$ en la que j es un número entero de 1 a 3; k es un número entero de 2 a 6; $k - j = h$; T es un elemento seleccionado del Grupo 13 ó 15 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente boro o aluminio y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido con o sin puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido y radicales hidrocarbilo sustituidos con halógeno, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la condición de que Q sea un haluro no más de una vez. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente cada Q es un grupo arilo fluorado y lo más preferiblemente cada Q es un grupo pentafluorarilo. Ejemplos de ($\text{NCA}^{\text{h-}}$); adecuados incluyen también compuestos de diboro como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.447.895.
- 5
- 10 En la técnica se conocen aniones adecuados adicionales y serán adecuados para usar con los catalizadores de la invención. Véanse en particular, las patentes de EE.UU. 5.278.119 y los artículos de revisión de S. H. Strauss, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", *Chem. Rev.*, 93, 927-942 (1.993) y C. A. Reed, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids", *Acc. Chem. Res.*, 31, 133 -139 (1.998).
- 15 Los ejemplos ilustrativos pero no limitantes de los compuestos de boro que se pueden usar como un cocatalizador activador en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio trisustituidas tales como:
- tetrafenilborato de trimetilamonio,
tetrafenilborato de trietilamonio,
- 20 tetrafenilborato de tripropilamonio,
tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,
tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,
tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,
tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,
- 25 tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),
tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
- 30 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio),
tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio,
- 35 tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio,
tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio,
tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio,
tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
- 40 tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio y
tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio);

sales de dialquilamonio tales como: di-(i-propil)amonio

tetraquis(pentafluorofenil)borato y dicitlohexilamonio

tetraquis(pentafluorofenil)borato y sales de fosfonio trisustituidas tales como:

5 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

Lo más preferiblemente, el activador estequiométrico iónico es tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y/o tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

10 En una realización, también se considera un método de activación que usa compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero son capaces de producir un catión de catalizador de metaloceno análogo y su anión no de coordinación, y se describen en las patentes europeas EP-A- 0 426 637, EP-A- 0 573 403 y la Patente de EE.UU. N° 5.387.568.

15 La expresión "anión no coordinante" (NCA) significa un anión que, o bien no se coordina con dicho catión o bien se coordina sólo débilmente con dicho catión, permaneciendo de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Aniones no coordinantes "compatibles" son aquéllos que no se degradan a la neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone. Los aniones no coordinantes útiles de acuerdo con esta invención son los que son compatibles, estabilizan el catión metálico en el sentido de equilibrar su carga iónica, aunque mantienen suficiente labilidad para permitir el desplazamiento por un monómero etilénica o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Estos tipos de cocatalizadores a veces usan triisobutil-aluminio o triocil-aluminio como depurador.

20 El procedimiento de la invención también puede usar compuestos cocatalizadores o compuestos activadores que inicialmente son ácidos de Lewis neutros pero que forman un complejo metálico catiónico y un anión no coordinante o un complejo zwitteriónico tras reacción con los compuestos de la invención. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)-boro o aluminio actúan para abstraer un ligando hidrocarbilo o hidruro para dar un complejo metálico catiónico de la invención y estabilizar el anión no coordinante, véanse las patentes europeas EP-A-0427697 y EP-A-0520732 para ilustraciones de los compuestos de metaloceno del Grupo 4 análogos. Véanse también los métodos y compuestos de la patente europea EP-A-0495375. Para la formación de complejos zwitteriónicos usando compuestos del Grupo 4 análogos, véanse las patentes de EE.UU. 5.624.878; 5.486.632; y 5.527.929.

30 En la técnica se conocen ácidos de Lewis neutros adicionales y son adecuados para abstraer ligandos aniónicos formales. Véase en particular el artículo de revisión de E. Y.-X. Chen y T. J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships"; Chem. Rev., 100, 1.391-1.434 (2.000).

35 Cuando el compuesto catalítico no contiene al menos un ligando híbrido o hidrocarbilo pero contiene al menos un ligando de grupo funcional, tal como ligandos cloruro, amido o alcoxi y los ligandos de grupo funcional no son capaces de abstracción ionizante discreta con los compuestos precursores aniónicos ionizantes, estos ligandos de grupo funcional se pueden convertir por reacciones de alquilación conocidas con compuestos organometálicos tales como hidruros de litio o aluminio o alquilos, alquilalumoxanos, reactivos de Grignard, etc. Véanse las patentes europeas EP-A-0500944, EP-A1-0570982 y EP-A1-0612768 para procedimientos análogos que describen la reacción de compuestos de alquilaluminio con compuestos de metaloceno sustituidos con dihaluro análogos antes o con la adición de compuestos precursores de anión no coordinante activador.

40 Cuando los cationes de precursores de anión no coordinante son ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas (excluyendo el agua) o ácidos de Lewis reducibles tales como cationes ferrocenio o de plata o cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos tales como los de sodio, magnesio o litio, la relación molar de compuesto catalítico a activador puede ser cualquier relación. También se pueden usar combinaciones de compuestos activadores descritos para la activación. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)boro se puede usar como metilalumoxano.

C. Activadores No Ionizantes

Los activadores típicamente son ácidos de Lewis fuertes que pueden tener la función de activador ionizante o no ionizante. Los activadores previamente descritos como activadores ionizantes también se pueden usar como activadores no ionizantes.

50 La abstracción de ligandos neutros formales se puede lograr con ácidos de Lewis que presentan una afinidad por los ligandos neutros formales. Estos ácidos de Lewis típicamente son insaturados o débilmente coordinados. Los ejemplos de activadores no ionizantes incluyen $R^{10}(R^{11})_3$, donde R^{10} es un elemento del grupo 13 y R^{11} es un

hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. Típicamente, R^{11} es un areno o un areno perfluorado. Los activadores no ionizantes también incluyen compuestos de metal de transición débilmente coordinados tales como complejos de olefina de valencia baja.

5 Los ejemplos no limitantes de activadores no ionizantes incluyen BMe_3 , BEt_3 , $B(iBu)_3$, BPh_3 , $B(C_6F_5)_3$, $AlMe_3$, $AlEt_3$, $Al(iBu)_3$, $AlPh_3$, $B(C_6F_5)_3$, alumoxano, $CuCl$, $Ni(1,5\text{-ciclooctadieno})_2$.

En la técnica se conocen ácidos de Lewis neutros adicionales y serán adecuados para abstraer ligandos neutros formales. Véase en particular el artículo de revisión de E. Y.-X. Chen y T. J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships", Chem. Rev., 100, 1.391-1.434 (2.000).

10 Los activadores no ionizantes preferidos incluyen $R^{10}(R^{11})_3$, donde R^{10} es un elemento del grupo 13 y R^{11} es un hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. Típicamente, R^{11} es un areno o un areno perfluorado.

15 Los activadores no ionizantes más preferidos incluyen $B(R^{12})_3$, donde R^{12} es un areno o un areno perfluorado. Los activadores no ionizantes incluso más preferidos incluyen $B(C_6H_5)_3$ y $B(C_6F_5)_3$. Un activador no ionizante particularmente preferido es $B(C_6F_5)_3$. Los activadores más preferidos son activadores ionizantes y no ionizantes basados en perfluoroarilborano y perfluoroarilboratos tales como $PhNMe_2H^+ B(C_6F_5)_4^-$, $(C_6H_5)_3C^+ B(C_6F_5)_4^-$ y $B(C_6F_5)_3$.

Activadores preferidos adicionales que se pueden usar con los compuestos catalíticos descritos en la presente memoria incluyen los descritos en la patente internacional WO 03/064433A1.

20 En general, el compuesto o los compuestos catalíticos y el activador se combinan en relaciones de 1.000:1 a 0,5:1. En una realización preferida, los compuestos catalíticos y el activador se combinan en una relación de 300:1 a 1:1, preferiblemente 150:1 a 1:1, para boranos, boratos, aluminatos, la relación es preferiblemente 1:1 a 10:1 y para compuestos de alquilaluminio (tales como cloruro de dietilaluminio combinado con agua) la relación es preferiblemente 0,5:1 a 10:1.

25 En una realización preferida, la relación del primer catalizador al segundo catalizador o adicional es de 5:95 a 95:5, preferiblemente de 25:75 a 75:25, incluso más preferiblemente de 40:60 a 60:40.

30 En general, los compuestos catalíticos y el activador combinados se combinan en relaciones de 1:10.000 a 1:1, en otras realizaciones los compuestos catalíticos y el activador combinados se combinan en relaciones de 1:1 a 100:1. Cuando se usan activadores de alumoxano o alquil-aluminio, la relación molar de compuesto catalítico a activador combinados es de 1:5.000 a 10:1, alternativamente de 1:1.000 a 10:1; alternativamente, 1:500 a 2:1 o 1:300 a 1:1. Cuando se utilizan activadores ionizantes, la proporción molar de compuesto catalítico a activador combinados es de 10:1 a 1:10; 5:1 a 1:5; 2:1 a 1:2 ó 1,2:1 a 1:1. Se pueden usar múltiples activadores, incluyendo el empleo de mezclas de alumoxanos o alquil-aluminios con activadores ionizantes.

Soportes

35 En otra realización, las composiciones catalíticas de esta invención incluyen un material de soporte o vehículo. Por ejemplo, el uno o más componentes catalíticos y/o el uno o más activadores pueden estar depositados sobre, en contacto con, vaporizados con, unidos a, o incorporados dentro, adsorbidos o absorbidos en, o sobre, uno o más soportes o vehículos.

40 El material de soporte es cualquiera de los materiales de soporte convencionales. Preferiblemente, el material de soporte es un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno-divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico o mezclas de los mismos.

45 El sistema de polimerización puede comprender menos de 5% en peso de especies polares, preferiblemente menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 1.000 ppm, más preferiblemente menos de 750 ppm, más preferiblemente menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 250 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm.

50 Las especies polares incluyen compuestos que contienen oxígeno (excepto alumoxanos) tales como alcoholes, oxígeno, cetonas, aldehídos, ácidos, ésteres y éteres.

En otra realización, el sistema de polimerización comprende menos de 5% en peso de trimetilaluminio y/o trietilaluminio, preferiblemente menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, más

preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 1.000 ppm, más preferiblemente menos de 750 ppm, más preferiblemente menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 250 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm.

- 5 En otra realización preferida, el sistema de polimerización comprende metilalumoxano y menos de 5% en peso de trimetilaluminio y/o trietilaluminio, preferiblemente menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 1.000 ppm, más preferiblemente menos de 750 ppm, más preferiblemente menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 250 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm.

10 Los procedimientos pueden usar catalizadores soportados, finamente divididos, para preparar copolímeros de propileno /1-hexeno con más de 1,0% en moles de hex-1-eno. Además de soportes finamente divididos, los procedimientos de la invención pueden usar soportes de sílice de combustión en que el diámetro de partícula del soporte puede oscilar de 200 angstroms a 1.500 angstroms, suficientemente pequeño para formar un coloide con reacción media.

15 Procedimiento de Polimerización

Esta invención se refiere a procedimientos para polimerizar olefinas que comprenden poner en contacto una o más olefinas con al menos tres átomos de carbono con un compuesto catalítico y un activador en un medio de polimerización supercrítica en un reactor.

- 20 En la presente invención se pueden usar uno o más reactores en serie o en paralelo. El compuesto catalítico y el activador se pueden suministrar en forma de una disolución o suspensión, por separado al reactor, en línea activado justo antes del reactor o preactivado y bombeado como una disolución o suspensión activada al reactor.

25 Una operación preferida es dos disoluciones activadas en línea. Las polimerizaciones se llevan a cabo en una sola operación en un solo reactor, en que el monómero, comonómeros, catalizador/activador, depurador y modificadores opcionales se añaden de forma continua a un solo reactor o en una operación en reactores en serie, en que los componentes anteriores se añaden a cada uno de dos o más reactores conectados en serie. Los componentes catalíticos se pueden añadir al primer reactor en la serie. El componente catalítico también se puede añadir a ambos reactores, añadiéndose un componente en la primera reacción y otro componente en los otros reactores.

30 Los métodos de la invención también cubren la polimerización de propileno en reactores de alta presión donde, preferiblemente, el reactor es sustancialmente no reactivo con los componentes de la reacción de polimerización y puede resistir las altas presiones y temperaturas que tienen lugar durante la reacción de polimerización. Tales reactores se conocen como reactores de alta presión para los fines de esta descripción. Resistir estas altas presiones y temperaturas permitirá que el reactor mantenga el propileno en condiciones supercríticas. Los recipientes de reacción adecuados incluyen los conocidos en la técnica para mantener reacciones de polimerización de etileno supercríticas u otras de alta presión. Los reactores adecuados se seleccionan de reactores de: autoclave, tubular y autoclave/tubular, entre otros.

35 Los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria operan bien en reactores autoclave y tubular. Típicamente, los reactores autoclave presentan relaciones de longitud a diámetro de 1:1 a 20:1 y están provistos de agitador multihoja de alta velocidad (hasta 157 rad/s (1.500 RPM)). Las presiones del autoclave son típicamente mayores que 6 MPa con un máximo de típicamente menos de 260 MPa.

40 Cuando el autoclave presenta una relación de longitud a diámetro baja (tal como menos de 4) típicamente se inyectan propileno y otros monómeros en una sola posición. Pero la inyección en dos o más posiciones en el autoclave también es posible. Por ejemplo, en los reactores en que la relación longitud a diámetro es alrededor de 4-20, el reactor puede contener hasta seis posiciones de inyección diferentes. Adicionalmente, en los autoclaves mayores, uno o más dispositivos de fijación lateral soportan el agitador de alta velocidad. Estos dispositivos de fijación también pueden dividir el autoclave en dos o más zonas. Las hojas de mezcla en el agitador pueden diferir de zona a zona para permitir obturar el flujo o volver a mezclar, en gran parte independientemente, en las zonas separadas. Se pueden conectar en serie dos o más autoclaves con una o más zonas para adaptar la estructura del polímero.

45 Los reactores tubulares también son adecuados para uso en esta invención, preferiblemente reactores tubulares capaces de operar hasta aproximadamente 350 MPa.

Los reactores tubulares preferidos están provistos de puntos de enfriamiento externos y uno o más de inyección a lo largo de la zona de reacción (tubular). Como en los autoclaves, estos puntos de inyección sirven como puntos de entrada para monómeros (tales como propileno), uno o más comonómeros, catalizadores o mezclas de éstos.

5 En reactores tubulares, el enfriamiento externo permite la conversión de monómero aumentada relativa a un autoclave, donde la baja relación superficie a volumen impide cualquier eliminación de calor significativa. Los reactores tubulares tienen una válvula de salida especial que puede enviar una onda de choque de presión en dirección contraria a lo largo del conducto. La onda de choque ayuda a sacar cualquier resto de polímero que se haya formado en las paredes del reactor durante la operación. Otra manera de tratar los depósitos de las paredes es fabricar el conducto con superficies internas sin pulir, lisas. Los reactores tubulares preferidos pueden operar a presiones hasta 360 MPa y preferiblemente tienen longitudes de 100-2.000 metros y diámetros internos normalmente menores que 10 cm.

10 Los trenes del reactor que emparejan autoclaves con reactores tubulares también pueden servir en procedimientos de la invención. En tales casos, el autoclave precede típicamente al reactor tubular. Tales sistemas pueden presentar inyección de componentes de catalizador y/o alimentación adicionales en diversos puntos en el autoclave y más en particular a lo largo de la longitud del conducto.

15 En ambos reactores, autoclaves y tubular, en la inyección, las alimentaciones son preferiblemente a temperatura ambiente o por debajo para proporcionar máxima producción de polímero dentro de los límites de máxima temperatura de operación. En la operación en autoclave, un precalentador opera al comienzo, pero no después de la reacción alcanza el estado estacionario si la primera zona de mezcla tiene algunas características de retromezcla. En reactores tubulares, la primera sección de conducto de doble camisa se calienta más bien que se enfría y opera de manera continua puesto que un reactor tubular es por naturaleza de flujo tapón. En ambos reactores, autoclaves y tubular, multizona, el catalizador no sólo puede ser inyectado a la entrada, sino también opcionalmente en uno o más puntos a lo largo del reactor. Se alimenta el catalizador inyectado a la entrada y otros puntos de inyección pueden ser iguales o diferentes en términos de contenido, densidad o concentración. Elegir diferentes alimentaciones de catalizador permite la adaptación del diseño del polímero. En la válvula de salida del reactor, la presión cae a niveles por debajo de la cual tiene lugar separación de fases crítica. Por lo tanto, el recipiente aguas abajo contiene una fase rica en polímero y una fase escasa en polímero. Típicamente, las condiciones en este recipiente se mantienen supercríticas y la temperatura se mantiene por encima de la temperatura de cristalización del producto polimérico. El efluente del reactor autoclave o tubular se despresuriza a la entrada del separador de alta presión (HPS, por sus siglas en inglés). En las polimerizaciones basadas en propileno hay abiertas elecciones alternativas para el diseño relativo a la tecnología del proceso del polietileno a alta presión clásica.

20 En la válvula de salida del reactor la presión cae para empezar la separación de polímero y monómero, comonomeros y propano, no reaccionados. La temperatura en este recipiente se mantendrá por encima del punto de cristalización del producto polimérico pero la presión puede estar por debajo del punto crítico. Sólo es necesario que la presión sea suficientemente alta para que el propileno se pueda condensar frente a agua de enfriamiento estándar. Después se puede reciclar la corriente de reciclado líquida al reactor con un sistema de bombeo de líquido en vez de los hipercompresores requeridos para unidades de polietileno. La presión relativamente baja en este separador reducirá la concentración de monómero en la fase polimérica líquida que dará como resultado una velocidad de polimerización mucho menor. Esta velocidad de polimerización puede ser suficientemente baja para hacer funcionar este sistema sin añadir un veneno catalítico o "destructor". Si se requiere un destructor catalítico (por ejemplo, para evitar reacciones en el reciclado a alta presión) entonces se debe hacer provisión para retirar cualquier veneno catalítico potencial de la corriente de monómero rica en propileno reciclada, por ejemplo, por el uso de adsorbentes de lecho fijo o por eliminación con un alquilaluminio.

25 Alternativamente, el HPS se puede hacer funcionar por presión crítica del propileno pero dentro de la región de dos fases. Este es el método económicamente preferido si se tiene que producir polipropileno con una planta de HPPE renovada. El destilado de cabeza del HPS reciclado se enfría y se elimina la cera antes de ser devuelto a la succión del compresor secundario, que es típico de la operación de una planta de HPPE.

30 El polímero de este recipiente de presión intermedia o alta irá después por otra etapa de reducción de presión a un separador de baja presión. La temperatura de este recipiente se mantendrá por encima del punto de fusión del polímero de manera que el polímero de este recipiente se puede alimentar como un líquido directamente a un extrusor o mezclador estático. La presión en este recipiente se mantendrá baja usando un compresor para recuperar los monómeros no reaccionados, al condensador y sistema de bombeo referido anteriormente.

35 Además de reactores autoclave, reactores tubulares o reactores que combinan éstos, también funcionan los reactores de tipo bucle. En este tipo de reactor, entra monómero y sale polímero de manera continua en diferentes puntos a lo largo del bucle, mientras que una bomba en línea hace circular de manera continua el contenido (líquido de reacción). Las proporciones de alimentación/producto retirado controlan el tiempo de residencia medio total. Una camisa de enfriamiento retira calor de la reacción del bucle. Industrialmente, no se hace funcionar típicamente un reactor de bucle a las presiones altas encontradas en autoclaves y conductos.

40 Los reactores de bucle de baja presión comerciales tienen diámetros de 16 a 24 pulgadas (41 a 61 cm) y longitudes de 100 a 200+ metros. La operación en un único polipropileno supercrítico en fase disolución de propileno es

preferiblemente a presiones mayores que 25 a 30 MPa. A estas presiones, son necesarios tubos de bucle de menor diámetro, paredes más gruesas, dando como resultado potenciales dificultades en bomba sobre eficacia y máxima capacidad del reactor permisible.

5 Además de reactores autoclave, reactores tubulares o una combinación de estos reactores, son útiles reactores de tipo bucle en esta invención. En este tipo de reactor, entra monómero y sale polímero de manera continua en diferentes puntos a lo largo del bucle, mientras que una bomba en línea hace circular de manera continua el contenido (líquido de reacción). Las proporciones de alimentación/producto retirado controlan el tiempo de residencia medio total. Una camisa de enfriamiento retira calor de la reacción del bucle. Después del reactor de bucle, el medio de reacción se puede transportar a un reactor de fase gas donde tiene lugar polimerización en fase gas. Como dos entornos muy diferentes crean el polímero, presenta una distribución de peso molecular bimodal. Este procedimiento en dos fases se puede modificar para trabajar con el procedimiento de la aplicación inmediata. Por ejemplo, un reactor de bucle de primera fase puede usar propileno como el monómero y un medio de reacción a base de propileno como el hidrocarburo de baja ebullición inerte.

15 La publicación de patente internacional PCT WO 19/14766 describe un procedimiento que comprende las etapas de: (a) alimentar de manera continua monómero olefínico y un sistema catalítico, con un componente de metaloceno y un componente cocatalizador, al reactor; (b) polimerizar de manera continua ese monómero en un reactor de zona de polimerización bajo presión elevada; (c) retirar de manera continua la mezcla de polímero/monómero del reactor; (d) separar de manera continua monómero del polímero fundido; (e) reducir presión para formar una fase rica en monómero y una rica en polímero y (f) separar monómero del reactor. La técnica de zonas de polimerización descrita en el procedimiento anterior se puede practicar usando las condiciones del procedimiento de la invención inmediata. Es decir, el procedimiento anterior es adecuado para uso con esta invención siempre que al menos una zona de polimerización prepare el propileno o el medio de reacción que contenga propileno supercrítico.

20 En general, las temperaturas de entrada de alimentación son en general, o están por debajo de, la temperatura ambiente para proporcionar enfriamiento a la reacción exotérmica en el reactor que opera por encima de la temperatura de cristalización del producto polimérico. Para una alimentación de propileno predominantemente con un catalizador que produce isotacticidad del polímero significativa, la temperatura del reactor estará por encima de 145°C.

25 Los procedimientos descritos en la presente memoria pueden tener tiempos de residencia tan cortos como 0,5 segundos y tan largos como varias horas. En realizaciones preferidas, los tiempos de residencia son de 1 segundo a 30 minutos, preferiblemente 5 segundos a 10 minutos, más preferiblemente de 10 segundos a 5 minutos, más preferiblemente de 10 segundos a 3 minutos. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia se puede seleccionar de 10, 30, 45, 50, 60, 120 y 150 segundos. Los tiempos de residencia máximos se pueden seleccionar de 200, 300, 400, 500 ó 600 segundos. En general, los procedimientos de la invención eligen tiempos de residencia de desde 30-600 segundos; más en particular 45-400 ó 60-300 segundos. En general, los procedimientos de la invención eligen tiempos de residencia de desde 301 segundos a 1 hora; más en particular 30 s a 30 minutos; 45-400 ó 60-300 s. En otra realización, los tiempos de residencia de la polimerización de propileno son hasta 5 minutos.

30 En algunas realizaciones, los procedimientos de la invención producen polímero a una proporción de 268-4.788 kPa (560-10.000 LB/w-Ft²). Más en particular, las proporciones de producción pueden oscilar desde 268-958 (560-2.000) ó 287-718 (600-1.500).

35 Dividiendo la cantidad total de polímero que se recoge durante el tiempo de reacción por la cantidad de propileno añadido a la reacción proporciona la proporción de conversión. La proporción de conversión monómero a polímero para los procedimientos descritos es alta. Los procedimientos de la invención se pueden realizar a proporciones de conversión de 60 o menos, 10-60, 20-60, 30-60, 40-60, 10-50, 20-50, 30-50, 40-50, 10-40, 20-40 ó 30-40 por ciento de conversión, preferiblemente mayor que 30 o mayor que 40 por ciento de conversión.

40 Las productividades catalíticas oscilan desde 828 a 5.940 kg de PP/kg catalizador * h. Estos altos niveles de productividad del catalizador pueden resultar en bajos sólidos residuales en el producto polimérico. Se prefiere una cantidad de sólidos residual menor que 0,5% en peso, en particular menos de 0,3% en peso o más en particular menos de 0,1% en peso de residuo de sólidos totales.

Comonomeros, catalizadores dobles y estructura polimérica

45 En reactores con múltiples puntos de inyección para catalizador y alimentación, existe la posibilidad de adaptar el diseño del polímero. El uso de más de un catalizador con diferente peso molecular y capacidades estructurales permite una amplia variedad de composiciones de producto (por ejemplo, bimodal, mixta lineal con ramificada de cadena larga).

50 Las diversas olefinas tendrán diferentes relaciones de reactividad para un catalizador determinado así una operación de tipo flujo tapón permitirá la disminución gradual composicional si, por ejemplo, no se inyectan alimentaciones

abajo al reactor o compensación de la disminución gradual si se inyecta preferentemente el monómero más reactivo a lo largo del conducto. Un reactor autoclave de retromezcla ideal de una sola zona no permitirá la disminución gradual de composición polimérica pero el uso de múltiples catalizadores aún es aplicable. La operación de dos de tales autoclaves en serie o paralelo puede permitir el uso de adaptación por modificación de la composición de alimentación fresca al segundo reactor.

Destrucción del catalizador

El efluente del reactor se despresuriza a una presión intermedia significativamente por debajo de la presión del punto de turbidez pero sin embargo supercrítica para esa composición. Esto permite la separación de una fase rica en polímero para purificación adicional y una fase rica en propileno para compresión de reciclado posterior al reactor.

Esta separación se realiza en un recipiente conocido como un separador de alta presión (HPS). Como este recipiente también presenta un tiempo de residencia significativo, la actividad catalítica se destruye por adición de una especie polar tal como agua, alcohol o estearato de sodio/calcio. La elección y la cantidad de agente destructor dependerá de los requisitos para limpieza del propileno y comonomeros reciclados así como las propiedades del producto, si el agente destructor presenta baja volatilidad.

Alternativamente, la separación intermedia se puede hacer a presiones muy por debajo del punto crítico a fin de que la concentración de monómero y por lo tanto la reactividad en el separador de alta presión sea relativamente baja. La cantidad relativamente pequeña de polimerización continuada en este recipiente puede no ser un problema, así la adición de compuestos que desactivan el catalizador como se hace en procedimientos de PP se puede evitar presumiendo que no tienen lugar reacciones no deseadas en el sistema de reciclado de presión alta o intermedia. Si no se añaden compuestos destructores, entonces se puede eliminar la etapa de retirada del destructor.

Elección de pureza de la alimentación de Propileno

El propileno está comercialmente disponible a dos niveles de pureza - grado polimérico a 99,5% y grado químico a 93 a 95%. La elección de alimentación fijará el nivel de purga requerido desde el reciclado para evitar sobredilución de la alimentación por propano inerte. La presencia de propano en el reactor y HPS aumentará la presión de la curva del punto de turbidez para una temperatura determinada pero disminuirá la eficacia de la polimerización debido a una disminución en concentraciones de propileno (y otra olefina) en el reactor. La elevación de la presión del punto de turbidez debido a propano ensanchará la ventana de operación del HPS. En copolimerizaciones de propileno con cantidades limitadas de etileno, se observará un efecto similar en la elevación de la presión del punto de turbidez debido a la presencia de bajos niveles de etileno en el HPS.

Operación del Separador de Baja Presión

El LPS (por sus siglas en inglés) funcionando a presión justo por encima de la atmosférica es justo un simple flash subcrítico de componentes de luz, agentes reaccionantes y oligómeros de los mismos, para el único fin de producir una masa fundida polimérica que contiene bajo contenido en volátiles entrando en el extrusor de acabado o mezclador estático.

Productos Poliméricos

Esta invención puede producir un polímero de propileno con una población de defecto 1,3-regio mayor que 5 por 10.000 unidades de monómero, un punto de fusión de 70°C o más preferiblemente 145°C o más y un g' de 0,97 o más y un Mp mayor que 20.000.

Esta invención también se refiere a copolímero que comprende propileno y un comonomero con una población de defecto 1,3-regio mayor que 5 por 10.000 unidades de monómero, un punto de fusión de 70°C o más, preferiblemente 145°C o más y un g' de 0,97 o más y un Mp mayor que 10.000.

Los polímeros producidos por procedimientos de la invención pueden estar en cualquier estructura incluyendo bloque, lineal, radial, estrella, ramificada y combinaciones de éstas.

Algunas realizaciones de la invención producen polipropileno y copolímeros de polipropileno con una única microestructura. El procedimiento de la invención se puede practicar de manera que se formen las nuevas composiciones isotácticas y sindiotácticas. En otras realizaciones, los procedimientos de la invención forman polímeros cristalinos.

Los procedimientos de la invención producen polímeros de propileno con un punto de fusión de 70 a 165°C y un peso molecular medio ponderal de 2.000 a 1.000.000, 10.000 a 1.000.000, 5.000 a 500.000, 25.000 a 250.000 ó 35.000 a 150.000.

Los procedimientos de la invención producen polímero con un calor de fusión, ΔH_f , de 1-30 J/g, 2-20 J/g o 3-10 J/g. En otra realización, el procedimiento de esta invención produce polímeros con un H_f de hasta 110 J/g, preferiblemente 50 a 110 J/g, más preferiblemente 70 a 100 J/g.

5 Los procedimientos descritos en la presente memoria pueden producir polímeros con poca o ninguna ceniza o residuo de catalizador o soportes. En una realización preferida, los polímeros producidos en la presente memoria comprenden menos de 1% en peso de sílice, preferiblemente menos de 0,1% en peso de sílice, preferiblemente menos de 100 ppm de sílice, preferiblemente menos de 10 ppm.

10 Se pueden usar dienos como comonomero para aumentar el peso molecular del polímero resultante y crear ramificación de cadena larga. Se puede usar cloruro de vinilo como comonomero para aumentar el grado de terminación vinílica en el polímero.

15 Los procedimientos de la invención pueden producir polipropileno ramificado de cadena larga. Se puede conseguir ramificación de cadena larga usando el procedimiento de la invención sin tener en cuenta si se usa α,ω -dieno u otro dieno tal como vinilnorborneno. En una realización preferida, se usa menos de 0,5% en peso de dieno. Alternativamente, realizaciones con menos de 0,4% en peso, 0,3% en peso, 0,2% en peso, 1.000 ppm, 500 ppm, 200 ppm o 100 ppm.

20 En algunas realizaciones, la presente invención implica usar como comonomero un α,ω -dieno y los copolímeros de olefina/ α,ω -dieno resultantes de ese uso. Adicionalmente, la presente invención implica una reacción de copolimerización de monómeros olefínicos, en la que la reacción incluye copolimerización de propileno y etileno con un α,ω -dieno y los copolímeros que se forman. Estos copolímeros se pueden emplear en una variedad de artículos incluyendo, por ejemplo, películas, fibras, tales como fibras hiladas y sopladas de masa fundida, telas, tales como telas no tejidas y artículos moldeados. Más en particular, estos artículos incluyen, por ejemplo, películas fundidas, películas orientadas, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, artículos de espuma, materiales laminados de espuma y artículos termoconformados.

25 Se debería observar que aunque se prefieren α,ω -dienos lineales, también se pueden emplear otros dienos para preparar polímeros. Estos incluirían α,ω -dienos sustituidos, ramificados, tales como 2-metil-1,9-decadieno; dienos cíclicos, tales como vinilnorborneno o tipos aromáticos, tales como divinilbenceno.

30 La invención puede producir copolímeros que tienen de 98 a 99,999 por ciento en peso de unidades de olefina y de 0,001 a 2,000 por ciento en peso unidades α,ω -dieno. Las realizaciones de copolímero pueden presentar un peso molecular medio ponderal de 50.000 a 2.000.000, temperaturas de cristalización de 50 °C a 140 °C y un caudal de masa fundida (CMF) de 0,1 dg/min a 1.500 dg/min. Obsérvese que estas realizaciones indican altas temperaturas de cristalización de manera intrínseca; no hay necesidad de agentes de nucleación añadidos de manera externa.

35 En otras realizaciones, el copolímero incluye de 90 a 99,999 por ciento en peso de unidades de propileno, de 0,000 a 8 por ciento en peso de unidades olefina distintas de unidades propileno y de 0,001 a 2 por ciento en peso unidades α,ω -dieno. Las realizaciones de copolímero pueden presentar pesos moleculares medios ponderales de 20.000 a 2.000.000, temperaturas de cristalización (sin la adición de agentes de nucleación externa) de 115 °C a 135 °C y CMF de 0,1 dg/min a 100 dg/min. La olefina que acompaña puede ser cualquiera de: α -olefinas C_2 - C_{20} , diolefinas (con una olefina interna) y mezclas de las mismas. Más específicamente, las olefinas incluyen: etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno y -1-dodeceno.

40 Copolímeros de polipropileno isotáctico preparados en condiciones supercríticas etileno y comonomeros C_1 - C_{12} tales como but-1-eno, 3-metilpent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno y oct-1-eno. El procedimiento de la invención puede preparar estos copolímeros sin el uso de disolvente o en un entorno con baja concentración de disolvente.

45 En una realización preferida, los polímeros producidos presentan una cantidad de sólidos residual menor que 0,5% en peso, se prefiere en particular menor que 0,3% en peso o más en particular menor que 0,1% en peso de residuo de sólidos totales.

Los polímeros de propileno preferidos producidos típicamente comprenden 0 a 50% en peso de un comonomero, preferiblemente 1 a 40% en peso, preferiblemente 2 a 30% en peso, preferiblemente 4 a 20% en peso, preferiblemente 5 a 15% en peso, preferiblemente 5 a 10% en peso y presentan uno o más de:

50 1. un calor de fusión de 30 J/g o más, preferiblemente 50 J/g o más, preferiblemente 60 o más, preferiblemente 70 o más, preferiblemente 80 o más, preferiblemente 90 o más, preferiblemente 95 o más, preferiblemente 100 o más, preferiblemente 105 o más O un H_f de 30 J/g o menor, más preferiblemente 20 J/g o menor preferiblemente 0;

2. un Índice de Ramificación (g'_{prom}) de 1,0 o menor, preferiblemente 0,98 o menor, preferiblemente 0,97 o menor, preferiblemente 0,96 o menor, preferiblemente 0,95 o menor, preferiblemente 0,94 o menor, preferiblemente 0,93 o menor, más preferiblemente 0,92 o menor, más preferiblemente 0,91 o menor, más preferiblemente 0,90 o menor;
- 5 3. un peso molecular medio ponderal (cuando se mide por GPC DRI) de 20.000 o más, preferiblemente 50.000 a 2.000.000, preferiblemente 100.000 a 1.000.000, preferiblemente 150.000 a 900.000, preferiblemente 200.000 a 800.000;
4. un caudal de masa fundida de 0,5 dg/min o más, preferiblemente 0,7 dg/min o más, preferiblemente 1,0 dg/min o más, preferiblemente entre 0,1 y 1.500 dg/min;
5. un porcentaje de cristalinidad (%X) de 30% o más, preferiblemente entre 40 y 50%;
- 10 6. una temperatura de fusión de 145°C o más, preferiblemente 150 °C o más, preferiblemente 155°C o más, preferiblemente entre 145 y 160 °C;
7. una temperatura de cristalización de 25°C o más, preferiblemente 45 °C o más, preferiblemente 65°C o más, preferiblemente de 100 °C y
- 15 8. un Mp/Mn (cuando se mide por GPC DRI) de aproximadamente 1 a 20 , preferiblemente 1,5 a 8, preferiblemente 2 a 4.

En otra realización los polímeros producidos e la presente memoria tienen una población de defectos 1,3-regio mayor que 10 por 10.000 unidades de monómero, preferiblemente mayor que 15 por 10.000 unidades de monómero, preferiblemente mayor que 20 por 10.000 unidades de monómero, preferiblemente mayor que 25 por 10.000 unidades de monómero.

- 20 En otra realización los polímeros producidos en la presente memoria tienen una viscosidad de masa fundida menor que 10 Pa.s (10.000 centipoises) a 180°C cuando se mide en un viscosímetro Brookfield, preferiblemente entre 1 y 3 Pa.s (1.000 y 3.000 cps) para algunas realizaciones (tales como envasado y adhesivos) y preferiblemente entre 5 y 10 Pa.s (5.000 y 10.000) para otras aplicaciones.

Formulaciones

- 25 En algunas realizaciones, el polímero producido por esta invención se puede mezclar con otro u o otros polímeros más, incluyendo, pero no limitándose a, polímero(s) termoplástico(s) y/o elastómero(s).

- 30 Un "polímero o polímeros termoplásticos" es un polímero que puede ser fundido por calor y después enfriado sin cambio apreciable en propiedades. Los polímeros termoplásticos incluyen típicamente, pero no se limitan a, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), resinas estireno-acrilonitrilo, anhídrido estireno maleico, poliimidaz, policetonas aromáticas o mezclas de dos o más de los anteriores. Las poliolefinas preferidas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden una o más olefinas C₂ a C₄₀ lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente polímeros que comprenden propileno copolimerizado con una o más olefinas C₂ o C₄ a C₄₀, preferiblemente una alfa-olefina C₃ a C₂₀, más preferiblemente α -olefinas C₃ a C₁₀. Las poliolefinas más preferidas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden etileno, incluyendo, pero no limitándose a, etileno copolimerizado con una olefina C₃ a C₄₀, preferiblemente una alfa-olefina C₃ a C₂₀, más preferiblemente propileno y/o buteno.

- 40 "Elastómeros" incluye todos los cauchos naturales y sintéticos, incluyendo los definidos en ASTM D1566). Los ejemplos de elastómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, caucho de etileno propileno, caucho de etileno propileno monómero de dieno, cauchos de copolímeros de bloques estirénicos (que incluyen SI, SIS, SB, SBS, SEBS donde S=estireno, I=isobutileno y B=butadieno), caucho de butilo, caucho de halobutilo, copolímeros de isobutileno y para-alquilestireno, copolímeros halogenados de isobutileno y para-alquilestireno, caucho natural, poliisopreno, copolímeros de butadieno con acrilonitrilo, policloropreno, caucho de acrilatos de alquilo, caucho de isopreno clorado, caucho de acrilonitrilo e isopreno clorado, caucho de polibutadieno (tanto cis como trans).

- 45 En otra realización, el polímero producido por esta invención se combina con uno o más de polipropileno isotáctico, polipropileno altamente isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, polibuteno, etileno - acetato de vinilo, polietileno de baja densidad (densidad 0,915 a menos de 0,935 g/cm³) polietileno de baja densidad lineal, polietileno de densidad ultrabaja (densidad 0,86 a menos de 0,90 g/cm³), polietileno de densidad muy baja (densidad 0,90 a menos de 0,915 g/cm³), polietileno de densidad media (densidad 0,935 a menos de 0,945 g/cm³), polietileno de densidad alta (densidad 0,945 a 0,98 g/cm³), etileno - acetato de vinilo, etileno - acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico, poli(metacrilato de metilo) o cualesquiera otros polímeros polimerizables por un procedimiento por radicales libres de alta presión, poli(cloruro de vinilo), polibuteno-

1, polibuteno isotáctico, resinas ABS, caucho de etileno-propileno (EPR), EPR vulcanizado, EPDM, copolímero de bloque, copolímeros de bloque estirénicos, poliamidas, policarbonatos, resinas PET, polietileno reticulado, polímeros que son un producto de hidrólisis de EVA que equivale a un copolímero de etileno - alcohol vinílico, polímeros de monómeros aromáticos tales como poliestireno, poli-1 ésteres, poliactal, poli(fluoruro de vinilideno), polietilenglicoles y/o poliisobutileno.

En otra realización se mezclan elastómeros con el polímero producido por esta invención para formar composiciones endurecidas de caucho. En algunas realizaciones preferidas en particular, la composición endurecida de caucho es un sistema de dos (o más) fases donde el elastómero es una fase discontinua y el polímero producido por esta invención es una fase continua. Esta mezcla se puede combinar con agentes de pegajosidad y/u otros aditivos como se describe en la presente memoria.

En otra realización, el polímero producido por esta invención se puede mezclar con elastómeros u otros polímeros blandos para formar copolímeros de impacto. En algunas realizaciones, la mezcla es un sistema de dos (o más) fases donde el elastómero o polímero blando es una fase discontinua y el polímero producido por esta invención es una fase continua. Esta mezcla se puede combinar con agentes de pegajosidad y/u otros aditivos, como se describe en la presente memoria.

En algunas realizaciones, los polímeros de la invención descritos anteriormente se combinan con polietilenos metalocenos (los mPE) o polipropilenos metalocenos (los mPP). Los homopolímeros o copolímeros mPE y mPP son producidos típicamente usando catalizadores de metal de transición de mono- o bis-ciclopentadienilo junto con un activador de alumoxano y/o un anión no de coordinación en disolución, suspensión acuosa, alta presión o fase gas. El catalizador y el activador pueden estar soportados o no soportados y los anillos de ciclopentadienilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Diversos productos comerciales producidos con tales combinaciones de catalizador/activador están comercialmente disponibles en ExxonMobil Chemical Company en Baytown, Texas con los nombres comerciales EXCEED™, ACHIEVE™ y EXACT™. Para más información sobre los métodos y los catalizadores/activadores para producir tales homopolímeros y copolímeros véanse las patentes internacionales WO 94/26816; WO 94/03506; las patentes europeas EP A 277.003; EP A 277.004; la Patente de EE.UU. N° 5.153.157; la Patente de EE.UU. N° 5.198.401; la Patente de EE.UU. N° 5.240.894; la Patente de EE.UU. N° 5.017.714; la Patente canadiense CA 1.268.753; la Patente de EE.UU. N° 5.324.800; la patente europea EP A 129.368; la Patente de EE.UU. N° 5.264.405; la patente europea EP A 520.732; la patente internacional WO 92 00333; la Patente de EE.UU. N° 5.096.867; la Patente de EE.UU. N° 5.507.475; la patente europea EP A 426 637; la patente europea EP A 573 403; la patente europea EP A 520 732; la patente europea EP A 495 375; la patente europea EP A 500 944; la patente europea EP A 570 982; la patente internacional WO 91/09882; la patente internacional WO 94/03506 y la Patente de EE.UU. N° 5.055.438.

En algunas realizaciones, el polímero de esta invención está presente en las mezclas anteriores a de 10 a 99% en peso, basado en el peso de los polímeros en la mezcla, preferiblemente 20 a 95% en peso, incluso más preferiblemente al menos 30 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 40 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 50 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 60 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 70 a 90% en peso.

Las mezclas descritas anteriormente pueden ser producidas por: (a) mezcla de los polímeros de la invención con uno o más polímeros (como se describió anteriormente) por (b) conexión de los reactores en serie para hacer mezclas de reactor in situ o por (c) uso de más de un catalizador en el mismo reactor para producir múltiples especies de polímeros. Los polímeros se pueden mezclar juntos previamente a ser puesto en el extrusor o se pueden mezclar en un extrusor.

Cualquiera de los polímeros anteriores se puede funcionalizar. Funcionalizado significa que el polímero se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Ácidos o anhídridos insaturados preferidos incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contenga al menos un doble enlace y al menos un grupo carbonilo. Los ácidos representativos incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo (-C=O). Los ejemplos incluyen ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metil-crotónico y cinámico, así como sus derivados anhídridos, ésteres y sales. Se prefiere en particular el anhídrido maleico. El ácido o anhídrido insaturado está presente preferiblemente a 0,1% en peso a 5% en peso, preferiblemente a 0,5% en peso a 4% en peso, incluso más preferiblemente a 1 a 3% en peso, basado en el peso de la resina hidrocarbonada y el ácido o anhídrido insaturado.

Los agentes de pegajosidad pueden mezclarse con los polímeros de esta invención y/o con mezclas del polímero producido por esta invención (como se describió anteriormente). Los ejemplos de agentes de pegajosidad útiles incluyen, pero no se limitan a, resinas hidrocarbonadas alifáticas, resinas hidrocarbonadas alifáticas modificadas con aromáticos, resinas de policiclopentadieno hidrogenado, resinas de policiclopentadieno, gomarresinas, ésteres de gomarresinas, colofonias de madera, ésteres de colofonias de madera, colofonias de resina de leñas celulósicas,

- ésteres de colofonias de resina de lejiás celulósicas, politerpenos, politerpenos modificados con aromáticos, fenólicos de terpeno, resinas de policiclopentadieno hidrogenado modificado con aromáticos, resina alifática hidrogenada, resinas alifáticas aromáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados y terpenos modificados y ésteres de colofonia hidrogenados. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad está hidrogenado. En otras realizaciones el agente de pegajosidad es no polar. (Los agentes de pegajosidad no polares están sustancialmente exentos de monómeros con grupos polares. Preferiblemente, los grupos polares no están presentes; sin embargo, si están presentes, preferiblemente no están presentes a más de 5% en peso, preferiblemente no más de 2% en peso, incluso más preferiblemente no más de 0,5% en peso.) En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad tiene un punto de ablandamiento (Anillo y Bola, medido por ASTM E-28) de 80°C a 140°C, preferiblemente 100°C a 130°C.
- En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad está funcionalizado. Por funcionalizado se entiende que la resina hidrocarbonada se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Los ácidos o anhídridos insaturados preferidos incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contenga al menos un doble enlace y al menos un grupo carbonilo. Los ácidos representativos incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo (-C=O). Los ejemplos incluyen ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metil-crotónico y cinámico, así como sus derivados de anhídridos, ésteres y sales. Se prefiere en particular el anhídrido maleico. El ácido o anhídrido insaturado está presente preferiblemente a 0,1% en peso a 10% en peso, preferiblemente a 0,5% en peso a 7% en peso, incluso más preferiblemente a 1 a 4% en peso, basado en el peso de la resina hidrocarbonada y el ácido o anhídrido insaturado.
- El agente de pegajosidad, si está presente, está presente típicamente a 1% en peso a 50% en peso, basado en el peso de la mezcla, más preferiblemente 10% en peso a 40% en peso, incluso más preferiblemente 20% en peso a 40% en peso. Preferiblemente, no obstante, el agente de pegajosidad no está presente, o si está presente, está presente en menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente en menos de 1% en peso.
- En otra realización los polímeros producidos por esta invención, y/o las mezclas de los mismos, comprenden además un agente de reticulación. Los agentes de reticulación preferidos incluyen los que tienen grupos funcionales que pueden reaccionar con el grupo ácido o anhídrido. Los agentes de reticulación preferidos incluyen: alcoholes, multioles, aminas, diaminas y/o triaminas. Ejemplos de agentes de reticulación útiles en esta invención incluyen poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, hexametildiamina, dietilaniinopropilamina y/o mentanodiamina.
- En otra realización, los polímeros de esta invención, y/o mezclas de los mismos, comprenden además aditivos típicos conocidos en la técnica tales como cargas, agentes de cavitación, antioxidantes, tensioactivos, adyuvantes, plastificantes, mezclas madre de bloque, antibloque, coloreadas, pigmentos, colorantes, agentes auxiliares de elaboración, estabilizantes UV, neutralizantes, lubricantes, ceras y/o agentes de nucleación. Los aditivos pueden estar presentes en las cantidades típicamente eficaces conocidas en la técnica, tales como 0,001% en peso a 10% en peso.
- Las cargas, agentes de cavitación y/o agentes de nucleación preferidos incluyen: dióxido de titanio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sílice, dióxido de silicio, negro de carbón, arena, cuentas de vidrio, agregados de mineral, talco y arcilla.
- Los antioxidantes preferidos incluyen antioxidantes fenólicos, tales como Irganox 1010, Irganox, 1076, ambos disponibles en Ciba-Geigy. Los aceites preferidos incluyen aceites parafínicos o nafténicos tales como Primol 352 o Primol 876, disponibles en ExxonMobil Chemical France, S.A. en París, Francia.
- Aceites más preferidos incluyen aceites alifáticos nafténicos o aceites blancos.
- Plastificantes y/o adyuvantes preferidos incluyen aceites de parafina, polibutenos y ftalatos. Plastificantes preferidos en particular incluyen ftalatos tales como ftalato de diisoundecilo (DIUP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalatos de dioctilo (DOP) y polibutenos, tales como Parapol 950 y Parapol 1300 disponibles en ExxonMobil Chemical Company en Houston Texas. Plastificantes preferidos adicionales incluyen los descritos en la patente internacional WO 0118109A1 y USSN 10/640.435.
- Los agentes auxiliares de elaboración, lubricantes, ceras y/o aceites preferidos incluyen productos de bajo peso molecular tales como cera, aceite o polímero de bajo Mn, (bajo significa por debajo de Mn de 5.000, preferiblemente por debajo de 4.000, más preferiblemente por debajo de 3.000, incluso más preferiblemente por debajo de 2.500). Las ceras preferidas incluyen ceras polares o no polares, ceras funcionalizadas, ceras de polipropileno, ceras de polietileno y modificadores de ceras. Las ceras preferidas incluyen ESCOMER™ 101.
- Las ceras funcionalizadas preferidas incluyen las modificadas con un alcohol, un ácido o una cetona. Funcionalizado significa que el polímero se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Ácidos o anhídridos insaturados preferidos incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contenga al menos un doble enlace y

al menos un grupo carbonilo. Los ácidos representativos incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo ($-C=O$). Los ejemplos incluyen ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metil-crotónico y cinámico, así como sus anhídridos, ésteres y sales derivados.

- 5 Se prefiere en particular el anhídrido maleico. El ácido o anhídrido insaturado está presente preferiblemente a 0,1% en peso a 10% en peso, preferiblemente a 0,5% en peso a 7% en peso, incluso más preferiblemente a 1 a 4% en peso, basado en el peso de la resina hidrocarbonada y el ácido o anhídrido insaturado. Ejemplos preferidos incluyen ceras modificadas por metil cetona, anhídrido maleico o ácido maleico. Los polímeros de bajo Mn preferidos incluyen polímeros de alfa-olefinas inferiores tales como propileno, buteno, penteno y hexeno. Un polímero preferido en particular incluye polibuteno con un Mn menor que 1.000. Un ejemplo de dicho polímero está disponible bajo el nombre comercial PARAPOL™ 950 de ExxonMobil Chemical Company. PARAPOL™ 950 es un polímero de polibuteno líquido con un Mn de 950 y una viscosidad cinemática de $2,20 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (220 cSt) a 100°C, cuando se mide por ASTM D 445.

Estabilizantes UV y/o antioxidantes preferidos incluyen Irganox 1010.

15 Aplicaciones

- Los polímeros producidos por la invención (y mezclas de los mismos como se describió anteriormente) formados in situ o por mezcla física se usan preferiblemente en cualquier aplicación de termoplástico o elastómero conocida. Los ejemplos incluyen usos en partes moldeadas, películas, cintas, láminas, tubos, manguera, hojas, recubrimiento de alambres y cables, adhesivos, suelas de zapatos, parachoques, juntas, fuelle, películas, fibras, fibras elásticas, no tejidos; hilados, materiales de sellado, vestimentas quirúrgicas y dispositivos médicos.

Adhesivos

- Los polímeros producidos por la invención o mezclas de los mismos se pueden usar como adhesivos, solos o combinados con agentes de pegajosidad. El agente de pegajosidad está presente típicamente a 1% en peso a 50% en peso, basado en el peso de la mezcla, más preferiblemente 10% en peso a 40% en peso, incluso más preferiblemente 20% en peso a 40% en peso. También se pueden añadir otros aditivos, como se describió anteriormente.

- Los adhesivos se pueden usar en cualquier aplicación adhesiva, incluyendo pero no limitándose a, desechables, embalaje, materiales laminados, adhesivos sensibles a la presión, etiquetas de cintas, fijador de madera, fijador de papel, no tejidos, marcaje de carreteras y recubrimientos reflectantes. En algunas realizaciones, los adhesivos de esta invención se pueden usar para construcción de pañales desechables y and armazón de compresas, unión elástica en aplicaciones de conversión, embalaje, etiquetado, fijación de libros, fijación de la madera y de otros montajes de artículos desechables. Las aplicaciones preferidas en particular incluyen: bandas elásticas para las piernas de los pañales de bebés, cinta frontal de los pañales, dobladillo para las piernas levantadas de pañales, construcción del armazón del pañal, estabilización del núcleo del pañal, capa de transferencia de líquidos del pañal, laminación de la cubierta exterior del pañal, laminación del dobladillo elástico del pañal, estabilización del núcleo de compresas femeninas, tira adhesiva de las compresas femeninas, fijador de filtración industrial, laminación de materiales de filtros industriales, laminación de máscaras de filtros, laminación de batas quirúrgicas, laminación de vendaje quirúrgico y embalaje de productos perecederos.

- Los adhesivos descritos anteriormente se pueden aplicar a cualquier sustrato. Los sustratos preferidos incluyen: madera, papel, cartón, plástico, termoplástico, caucho, metal, hoja de metal (tales como hola de aluminio y hoja de estaño), superficies metalizadas, tela, no tejidos (en particular fibras hiladas de polipropileno o no tejidos) fibras hiladas, cartón, piedra, escayola, vidrio (incluyendo recubrimientos de óxido de silicio (SiO_x) aplicados por evaporación de óxido de silicio sobre una superficie de película), espuma, roca, materiales cerámicos, películas, espumas poliméricas (tales como espuma de poliuretano), sustratos recubiertos con tintas, colorantes, pigmentos y PVDC o combinaciones de los mismos. Los sustratos preferidos adicionales incluyen: polietileno, polipropileno, poliacrilatos, acrílicos, poli(tereftalato de etileno) o cualquiera de los polímeros enumerados anteriormente como adecuados para mezclas. El tratamiento de corona, la irradiación de haces electrónicos, irradiación gamma, microondas o silanización pueden modificar cualquiera de los sustratos anteriores.

Películas

- El polímero producido por esta invención descrito anteriormente y las mezclas de los mismos se pueden formar en películas monocapa o multicapa. Estas películas pueden ser conformadas por cualquiera de las técnicas convencionales conocidas en la técnica, incluyendo extrusión, coextrusión, revestimiento por extrusión, laminación, soplado, trama de bastidores y fundido. La película se puede obtener por el procedimiento de película plana o procedimiento tubular, que puede estar seguido por la orientación en una dirección uniaxial o en dos direcciones mutuamente perpendiculares en el plano de la película. Una o más de las capas de la película pueden estar orientadas en las direcciones transversal y/o longitudinal en la misma o en diferentes extensiones. Esta orientación

puede tener lugar antes o después de unir las capas individuales. Por ejemplo, se puede recubrir por extrusión o laminar una capa de polietileno en una capa de polipropileno orientada o se pueden coextruir juntos el polietileno y el polipropileno en una película orientada después. Asimismo, se podría laminar el polipropileno orientado a polietileno orientado o se podía recubrir polietileno orientado en polipropileno, después opcionalmente se podía orientar incluso más la combinación. Típicamente, las películas se orientan en la Dirección de la Máquina (DM) en una relación de hasta 15, preferiblemente entre 5 y 7 y en la Dirección Transversal (DT) en una relación de hasta 15, preferiblemente 7 a 9. Sin embargo, en otra realización la película se orienta en la misma extensión en ambas direcciones, DM y DT. En otra realización, la capa que comprende la composición polimérica de esta invención (y/o las mezclas de la misma) se pueden combinar con una o más de otras capas. La(s) otra(s) capa(s) puede(n) ser cualquier capa típicamente incluida en estructuras de película multicapa. Por ejemplo, la otra capa o las otras capas pueden ser:

1. Poliolefinas. Las poliolefinas preferidas incluyen homopolímeros o copolímeros de olefinas de 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente olefinas de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un copolímero de una α -olefina y otra olefina o α -olefina (se define que el etileno es una α -olefina para los fines de esta invención). Preferiblemente homopolietileno, homopolipropileno, propileno copolimerizado con etileno y o buteno, etileno copolimerizado con uno o más de propileno, buteno o hexeno y dienos opcionales. Los ejemplos preferidos incluyen polímeros termoplásticos tales como polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, polipropileno isotáctico, polipropileno altamente isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, elastómeros tales como caucho de etileno y propileno, caucho de etileno, propileno y dieno monómero, neopreno y mezclas de polímeros termoplásticos y elastómeros, tales como por ejemplo, elastómeros termoplásticos y plásticos endurecidos de caucho.

2. Polímeros polares. Los polímeros polares preferidos incluyen homopolímeros y copolímeros de ésteres, amidas, acrilatos, anhídridos, copolímeros de una olefina de 2 a 20 átomos de carbono, tales como etileno y/o propileno y/o buteno con uno o más monómeros polares tales como acetatos, anhídridos, ésteres, alcohol y o acrílicos. Los ejemplos preferidos incluyen poliésteres, poliamidas, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y poli(cloruro de vinilo).

3. Polímeros catiónicos. Los polímeros catiónicos preferidos incluyen polímeros o copolímeros de olefinas geminalmente disustituidas, olefinas de alfa-heteroátomos y/o monómeros estirénicos. Las olefinas disustituidas geminalmente, preferidas, incluyen: isobutileno, isopenteno, isohepteno, isohexano, isoocteno, isodeceno e isododeceno. Las olefinas α -heteroátomo preferidas incluyen éter vinílico y vinilcarbazol, los monómeros estirénicos preferidos incluyen estireno, alquilestireno, para-alquilestireno, alfa-metilestireno, cloro-estireno y bromo-para-metilestireno. Los ejemplos preferidos de polímeros catiónicos incluyen caucho de butilo, isobutileno copolimerizado con para-metilestireno, poliestireno y poli- α -metilestireno.

4. Varios. Otras capas preferidas pueden ser papel, madera, cartón, metal, hojas de metal (tales como hoja de aluminio y hoja de estaño), superficies metalizadas, vidrio (incluyendo revestimientos de óxido de silicio (SiO_x) aplicados por evaporación de óxido de silicio sobre una superficie de la película), tela, fibras hiladas y no tejidas (particularmente fibras hiladas de polipropileno o no tejidos) y sustratos revestidos con tintas, colorantes, pigmentos y PVDC. Las películas pueden variar de espesor dependiendo de la aplicación deseada, sin embargo las películas de un espesor de 1 a 250 μm son normalmente adecuadas. Las películas deseadas para embalaje son normalmente de 10 a 60 μm de espesor. El espesor de la capa de cierre es típicamente 0,2 a 50 μm . Puede haber una capa de cierre en las superficies tanto interna como externa de la película o puede estar presente la capa de cierre sólo en la superficie interna o en la externa. Aditivos tales como aditivos de bloqueo, de antibloqueo, antioxidantes, pigmentos, cargas, agentes auxiliares de elaboración, estabilizantes de luz UV, neutralizantes, lubricantes, tensioactivos y/o agentes de nucleación también pueden estar presentes en una o más de una capa en las películas. Los aditivos preferidos incluyen dióxido de silicio, dióxido de titanio, polidimetilsiloxano, talco, colorantes, cera, estearato de calcio, negro de humo, resinas de bajo peso molecular y cuentas de vidrio. En otra realización, se puede modificar una o más capas por tratamiento de corona, irradiación de haces de electrones, irradiación gamma o irradiación de microondas. En algunas realizaciones, se modifica una o ambas capas de las capas de la superficie por tratamiento en corona. Las películas descritas en la presente memoria también pueden comprender de 5 a 60% en peso, basado en el peso del polímero y la resina, de una resina hidrocarbonada. La resina puede estar combinada con el polímero de la(s) capa(s) de cierre o se puede combinar con el polímero en las(s) capa(s) del núcleo. La resina presenta preferiblemente un punto de ablandamiento por encima de 100°C, incluso más preferiblemente de 130 a 180°C. Las resinas hidrocarbonadas preferidas incluyen las descritas anteriormente. Las películas que comprenden una resina hidrocarbonada pueden estar orientadas en direcciones uniaxial o biaxial en el mismo grado o en diferentes.

Las películas descritas anteriormente se pueden usar como películas de estiramiento y/o adherencia. Las películas de estiramiento y/o adherencia se usan en diversas operaciones de unión de madejas, embalaje y peletización. Para impartir propiedades de adherencia o mejorar las propiedades de adherencia de, una película particular, se ha utilizado una serie de aditivos de pegajosidad conocidos. Aditivos de pegajosidad comunes incluyen polibutenos,

resinas de terpeno, estearato de metal alcalino y colofonias hidrogenadas y ésteres de colofonia. El procedimiento físico conocido referido como descarga en corona también puede modificar las propiedades de adherencia de una película. Algunos polímeros (tales como copolímeros de etileno y acrilato de metilo) no requieren aditivos de adherencia y se pueden usar como capas de adherencia sin agentes de pegajosidad. Las películas de estiramiento/adherencias pueden comprender una capa antideslizante que comprende cualquier poliolefina adecuada o combinación de poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y propileno y polímeros obtenidos de etileno y/o propileno copolimerizado con cantidades minoritarias de otras olefinas, en particular olefinas C₄-C₁₂. En particular, se prefieren polipropileno y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, por sus siglas en inglés). El polipropileno adecuado es normalmente sólido e isotáctico, es decir, mayor que 90% de insolubles de heptano caliente, con caudales de masa fundida de amplia variación de desde 0,1 a 300 g/10 min. Adicionalmente, la capa antideslizante puede incluir uno o más aditivos antideslizantes (deslizamiento y/o antibloqueo), que se pueden añadir durante la producción de la poliolefina o mezcla con posterioridad para mejorar las propiedades deslizantes de esta capa. Dichos aditivos son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, sílices, silicatos, tierras de diatomeas, talcos y diversos lubricantes. Estos aditivos se utilizan preferiblemente en cantidades que oscilan desde 100 ppm a 20.000 ppm, más preferiblemente entre 500 ppm y 10.000 ppm, en peso basado en el peso de la capa antideslizante. La capa antideslizante también puede incluir, si se desea, otro u otros aditivos más como se describió anteriormente.

Se pueden usar polímeros producidos en la presente memoria para no tejidos, capas de sellado, polipropileno orientado y termoconformado de alta claridad.

20 Telas Sopladas de Masa Fundida e Hiladas

El polímero fabricado en condiciones supercríticas en la presente memoria es útil para telas sopladas de masa fundida e hiladas. Los procedimientos de la invención se pueden usar para preparar PP para fibras hiladas (SB) y soplada de masa fundida (MB) (ambas por sus siglas en inglés). Los polímeros de la invención típicos presentan niveles de cenizas por debajo de 1.000, 900, 700, 500, 400, 300, 200, 100, 50, 10, 1, 0,5 ó 0,1 ppm. Algunas realizaciones presentan niveles de cenizas de 1-500 ppb. Todas estas características se combinan para reducir la acumulación de polímero en las salidas de la boquilla. Estos productos pueden presentar altos CMF de 300-5.000 útiles para aplicaciones de fibras.

Ceras

Una elección apropiada de condiciones de operación y alimentaciones de monómero y comonómero proporciona ceras de polipropileno a partir de polímeros y procedimientos de la invención. Algunas realizaciones de la invención son ceras de polipropileno isotáctico. Como tales estos materiales son adecuados para modificación de la viscosidad en adhesivos, como portadores para tintas y otras aplicaciones. Algunas realizaciones de ceras de polipropileno seleccionan viscosidades de masa fundida de desde 3×10^{-3} -2 Pa.s (3-2.000 cP) a 180 °C. Algunas realizaciones de la invención producen ceras de polipropileno sindiotáctico.

El procedimiento de la invención puede preparar polipropileno isotáctico ramificado de cadena larga en unas condiciones de conversión de monómero alta (35+% y especialmente 45+%). Algunas realizaciones usan cantidades mayores de diluyente para activar la ramificación de cadena larga.

La ramificación de cadena larga también se favorece por operación de la polimerización en condiciones supercríticas pero con una fase rica en polímero y una fase escasa en polímero. Hacer esto permite que la fase rica en polímero tenga una concentración en monómero inferior y una concentración local mayor de polímero terminado en vinilo.

Una elección apropiada de condiciones de operación y alimentaciones de monómero y comonómero, 180-200°C y 20-150 MPa, proporciona ceras de polipropileno a partir de polímeros y procedimientos de la invención. Algunas realizaciones de la invención son ceras de polipropileno isotáctico. Como tales estos materiales son adecuados para modificación de la viscosidad en adhesivos, películas y otras aplicaciones. Algunas realizaciones de la invención producen ceras de polipropileno sindiotáctico.

Artículos de Uso Final

Se pueden usar polímeros de la invención que comprenden materiales laminados como una lámina termoconformable donde el sustrato se pulveriza o se moldea por inyección para acoplarlo con la lámina de material laminar de capa de ionómero/de sujeción. El material compuesto está formado en la conformación deseada para fabricar el artículo o artículo de material compuesto. Diversos tipos de materiales de sustrato forman artículos muy deseables. El material laminado se puede usar con sustratos de plástico tales como homopolímeros, copolímeros, espumas, copolímeros de impacto, copolímeros aleatorios y otras aplicaciones. Específicamente, algunos artículos en que se puede incorporar la presente invención son los siguientes: partes de vehículo, especialmente partes exteriores tales como parachoques y rejillas, estribos, guardabarros, puertas, capós, tapicería y otras partes se pueden fabricar a partir de los materiales laminados, materiales compuestos y métodos de la invención.

Otros artículos también se pueden denominar, por ejemplo: encimeras, encimeras de superficies laminadas, revestimientos de piscinas/cubiertas/ cubiertas de barcos, velas de barcos, camisas de cables, motocicletas/motonieves/vehículos exteriores, cascos marinos/interior y exterior de canoas, equipaje, ropa/tela (combinadas con no tejido), material de tiendas, GORETEX™, aplicaciones resistentes a radiación Gamma, cajas electrónicas (TV, VCR y ordenadores), un sustituto de madera para cubiertas y otros materiales de construcción exteriores, edificios prefabricados, paneles de mármol sintético para construcción, recubrimiento de paredes, vagones tolva, revestimiento de suelos, materiales compuestos de polímero/madera, azulejo de vinilo, aplicaciones de baño/ducha/aseo y sustituto de vidrio translúcido, revestimientos, césped/ mobiliario de exterior, aparatos tales como refrigeradores, lavadoras, juguetes para niños, señalización reflectante y otros artículos reflectantes en carreteras y ropa, equipo de deporte tal como tablas de snowboard, tablas de surf, esquís, escúter, ruedas en patines en línea, CD para resistencia a los arañazos, asientos de estadio, aerospace revestimientos de nuevos accesos aeroespaciales, artículos de papel plástico, cascos para deportes, utensilios de cocina aptos para microondas de plástico y otras aplicaciones para plásticos y metal de recubrimiento donde es deseable una superficie lustrada y altamente resistente a los arañazos, aunque no esté sometida a algas/decoloración.

Los copolímeros de polipropileno producidos son adecuados para aplicaciones tales como artículos moldeados, incluyendo botes moldeados por inyección y soplado y artículos moldeados usados en artículos automovilísticos, tapicerías interiores y exteriores. Ejemplos de otros métodos y aplicaciones para fabricar polímeros de polipropileno y para los cuales pueden ser útiles los polímeros de polipropileno se describen en la Enciclopedia of Chemical Technology, por Kirk-Othmer, Cuarta Edición, vol. 17, en las páginas 748-819. En esos casos en que la aplicación es para artículos moldeados, los artículos moldeados pueden incluir una variedad de partes moldeadas, en particular partes moldeadas relativas a y usadas en la industria del automóvil tal como, por ejemplo, parachoques, paneles laterales, felpudos, cuadros de mando y paneles de instrumentos. Los artículos de espuma son otra aplicación y ejemplos en que son útiles plásticos de espuma, tales como polipropileno de espuma, se pueden encontrar en la Enciclopedia of Chemical Technology, por Kirk-Othmer, Cuarta Edición, vol. 11, en las páginas 730-783. Los artículos de espuma son útiles en particular para aplicaciones de la construcción y automovilísticas. Ejemplos de aplicaciones de construcción incluyen aislamiento de calor y sonido, aparatos industriales y domésticos y embalaje. Ejemplos de aplicaciones automovilísticas incluyen partes automovilísticas interiores y exteriores, tales como defensas del parachoques, cuadros de mando y revestimientos interiores.

Las composiciones poliolefinicas son adecuadas para artículos tales como: componentes de automóviles, camisas de alambres y cables, tuberías, películas agrícolas, geomembranas, juguetes, equipo para deporte, dispositivos médicos, fundido y soplado de películas de embalaje, extrusión de tubos, tuberías y perfiles, equipo de deportes, mobiliaria exterior (por ejemplo, mobiliario de jardín) y equipo de patios de recreo, componentes para barcos y embarcaciones submarinas y otros de tales artículos. En particular, las composiciones son adecuadas para componentes de automóviles tales como parachoques, rejillas, piezas de adorno, cuadros de mandos y paneles instrumentales, componentes de puertas exteriores y maleteros, alerones, parabrisas, tapacubos, carcasas de espejos, paneles estructurales, moldes laterales protectores, y otros componentes interiores y exteriores asociados a los automóviles, camiones, barcos y otros vehículos. En particular, las composiciones son adecuadas para componentes automovilísticos tales como parachoques, rejillas, partes de la tapicería, cuadros de mando y paneles de instrumentos, componentes exteriores de la puerta y el capó, spoiler, parabrisas, cubos, armazón del retrovisor, panel de carrocería, moldeo lateral protector y otros componentes interiores y exteriores asociados a automóviles, camiones, barcos y otros vehículos.

Otros artículos y productos útiles se pueden conformar de manera económica por la práctica de nuestra invención incluyendo: cajones, envases, embalaje, labware, tales como botes de rodillo para crecimiento de cultivos y botes de medio, felpudos para oficinas, soportes de muestras de instrumentación y ventanas de muestra; envases de almacenaje de líquidos tales como bolsas, sacos y botes para almacenaje e infusión IV de sangre o disoluciones; material de embalaje incluyendo aquéllos para cualquier dispositivo médico o fármacos incluyendo dosis unitarias u otro paquete de ampollas o burbujas así como para envolver o contener alimento conservado por irradiación. Otros artículos útiles incluyen tubos médicos y válvulas para cualquier dispositivo médico incluyendo estuches para infusión, catéteres y tratamiento respiratorio, así como materiales de embalaje para dispositivos médicos o alimento que es irradiado incluyendo bandejas, así como líquido almacenado, en particular agua, leche o zumo, envases incluyendo porciones unitarias y envases de almacenaje voluminosos así como medios de transferencia tales como tubos, tuberías y tal.

Productos Moldeados

Los polímeros descritos anteriormente se pueden usar también para preparar los productos moldeados de esta invención en cualquier procedimiento de moldeo, incluyendo, pero no limitándose a, moldeo por inyección, moldeo por inyección asistida por gas, moldeo por soplado y extrusión, moldeo por soplado e inyección, moldeo con estiramiento y soplado por inyección, moldeo por compresión, moldeo rotacional, moldeo de espuma, termoconformación, extrusión laminar y extrusión de perfiles. Los procedimientos de moldeo son muy conocidos para los profesionales con experiencia ordinaria en la técnica.

- Las composiciones descritas en la presente memoria pueden tomar la forma de artículos de uso final deseable, mediante cualquier medio adecuado conocido en la técnica. Métodos típicamente usados son la termoconformación, conformación en vacío, moldeo por soplado, moldeo rotacional, moldeo por embarrado, moldeo por transferencia, moldeo a mano o por contacto, moldeo por vaciado, moldeo en moldes acoplados y conformación en frío, moldeo por inyección, técnicas de atomización, co-extrusión de perfiles o sus combinaciones.
- La termoconformación es un procedimiento para conformar al menos una lámina de plástico plegable en una forma deseada. Se describe una realización de una secuencia de termoconformación; sin embargo esto no se debería interpretar como limitante de los métodos de termoconformación útiles con las composiciones de esta invención. Primero, una película extruida de la composición de esta invención (y cualesquiera otras capas o materiales) se coloca en un bastidor de lanzadera para mantenerla durante el calentamiento. El bastidor de lanzadera se ajusta en el horno que pre-calienta la película antes de la conformación. Una vez que se calienta la película, el bastidor de lanzadera vuelve a ajustarse al instrumento de conformación. Después la película se somete a vacío en el instrumento de conformación para mantenerla en su lugar y se cierra el instrumento de formación. El instrumento de formación puede ser instrumento de tipo "macho" o "hembra". El instrumento permanece cerrado para enfriar la película y después se abre el instrumento. Después el estratificado conformado se separa del instrumento.
- La termoconformación se realiza por vacío, presión positiva de aire, conformación a vacío asistida por tapón o combinaciones y variaciones de éstas, una vez que la lámina de material alcanza temperaturas de termoconformación, típicamente de 140°C o 185°C o superiores. Se usa una etapa de burbuja pre-estirada, especialmente en piezas grandes, para mejorar la distribución del material. En una realización, un bastidor articulador levanta el estratificado calentado hacia un instrumento de conformación macho, asistido por la aplicación de un vacío desde los orificios del instrumento de conformación macho. Una vez que el estratificado está firmemente formado sobre el instrumento de conformación macho, el estratificado modelado termoconformado se enfría después, típicamente por sopladores. La conformación asistida por tapón se usa generalmente para piezas pequeñas de embutición. El material del tapón, diseño y cronometraje pueden ser críticos para la optimización del procedimiento. Los tapones fabricados de espuma aislante evitan el enfriamiento prematuro del plástico. La forma del tapón es normalmente similar a la cavidad del molde, pero más pequeña y sin detalles parciales. Un fondo de tapón redondo promoverá usualmente una distribución uniforme de material y un espesor uniforme de los flancos. Para un polímero semi-cristalino tal como polipropileno, las velocidades de tapón rápidas proporcionan generalmente la mejor distribución de material en la pieza.
- El estratificado conformado se enfría después en el molde. Es deseable un enfriamiento suficiente para mantener una temperatura de molde de 30°C a 65°C. La pieza está por debajo de 90 °C a 100 °C antes de la expulsión en una realización. Son deseables polímeros del más bajo caudal de masa fundida para el buen comportamiento en termoconformación. El estratificado conformado se recorta después en el material estratificado en exceso.
- El moldeo por soplado es otro medio adecuado de conformación, que incluye moldeo por soplado e inyección, moldeo por soplado de multi-capas, moldeo por soplado y extrusión y moldeo con estiramiento y soplado y es especialmente adecuado para objetos sustancialmente cerrados o huecos, tales como, por ejemplo, tanques de gases y otros recipientes de fluidos. El moldeo por soplado se describe con más detalle en, por ejemplo, CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING 90-92 (Jacqueline I. ed., Kroschwitz, John Wiley & Sons 1.990).
- Aún en otra realización de los procedimientos de conformación y conformado, se puede usar co-extrusión de perfiles. Los parámetros de procedimientos de co-extrusión de perfiles son como lo mencionado anteriormente para el procedimiento de moldeo por soplado, excepto que las temperaturas de la boquilla (zona dual superior e inferior) varían de 150°C - 235°C, los bloques de alimentación son de 90°C - 250°C y las temperaturas de tanques de enfriamiento de agua son de 10°C - 40°C.
- Una realización de un procedimiento de moldeo por inyección se describe como sigue. El estratificado conformado se coloca en el instrumento de moldeo por inyección. Se cierra el molde y el material sustrato se inyecta en el molde. El material sustrato tiene una temperatura de masa fundida entre 200°C y 300°C en una realización y de 215°C a 250°C y se inyecta en el molde a una velocidad de inyección de entre 2 y 10 segundos. Tras la inyección, el material se envasa o mantiene en un momento y a una presión predeterminada para hacer la pieza dimensional y estéticamente correcta. Periodos de tiempo típicos son de 5 a 25 segundos y presiones de 1.380 kPa a 10.400 kPa. El molde se enfría entre 10 °C y 70°C para enfriar el sustrato. La temperatura dependerá del lustre y aspecto deseados. El tiempo típico de enfriamiento es de 10 a 30 segundos, dependiendo en parte del espesor. Finalmente, el molde se abre y el artículo de material compuesto conformado se expulsa.
- Igualmente, se pueden fabricar artículos moldeados inyectando polímero fundido en un molde que conforma y solidifica al polímero fundido en la geometría y espesor deseables de artículos moldeados. Se puede preparar una lámina extruyendo de una boquilla un perfil sustancialmente plano sobre un rodillo de enfriamiento, o alternativamente por calandrado. Se considerará que la lámina tenga un espesor de 10 milipulgadas a 100

milipulgadas (254 μm a 2.540 μm), aunque la lámina puede ser sustancialmente más gruesa. Se puede obtener tubería calibrada o tubería por extrusión de perfiles para usos en aplicaciones médicas, de agua potable o drenaje de terrenos. El procedimiento de extrusión de perfiles implica la extrusión de polímero fundido a través de una boquilla. La tubería calibrada o tubería extruidas se solidifican después por agua fría o aire frío en artículos continuos extruidos. La tubería calibrada estará generalmente en el intervalo de 0,31 cm a 2,54 cm de diámetro exterior y tendrá un espesor de pared en el intervalo de 254 μm a 0,5 cm. La tubería estará generalmente en el intervalo de 2,54 cm a 254 cm de diámetro exterior y tendrá un espesor de pared en el intervalo de 0,5 cm a 15 cm. La lámina producida a partir de los productos de una realización de una versión de la presente invención se puede usar para formar recipientes. Tales recipientes se pueden conformar por termoconformación, conformación a presión en fase sólida, estampado u otras técnicas de conformar. También se pueden conformar láminas para cubrir suelos o paredes u otras superficies.

En una realización del procedimiento de termoconformación, la temperatura del horno está entre 160°C y 195°C, el tiempo en el horno entre 10 y 20 segundos y la temperatura de la boquilla típicamente una boquilla macho, entre 10°C y 71°C. El espesor final del estratificado conformado y enfriado (temperatura ambiente) es de 10 μm a 6.000 μm en una realización, de 200 μm a 6.000 μm en otra realización y de 250 μm a 3.000 μm en aún otra realización y de 500 μm a 1.550 μm en aún otra realización, siendo un intervalo deseable cualquier combinación de cualquier espesor límite superior con cualquier espesor límite inferior.

En una realización del procedimiento de moldeo por inyección, en la que un material sustrato se moldea por inyección en un instrumento que incluye el estratificado conformado, la temperatura de la masa fundida del material sustrato está entre 230°C y 255°C en una realización y entre 235°C y 250°C en otra realización, el tiempo de llenado de 2 a 10 segundos en una realización, de 2 a 8 segundos en otra realización y una temperatura del instrumento de 25°C a 65°C en una realización y de 27°C a 60°C en otra realización. En una realización deseable, el material sustrato está a una temperatura suficientemente caliente para fundir cualquier material adhesivo de co-extrusión o capa de refuerzo para lograr la adhesión entre las capas.

Aún en otra realización de la invención, las composiciones de esta invención pueden ser sujetas a un material sustrato usando una operación de moldeo por soplado. El moldeo por soplado es particularmente útil en aplicaciones tales como para fabricar artículos cerrados, tales como tanques de combustible y otros recipientes de fluidos, equipos de patios de recreo, mobiliario al aire libre y pequeñas estructuras cercadas. En una realización de este procedimiento, las composiciones de esta invención son extruidas a través de una cabeza multi-capas, seguido por la colocación del estratificado no enfriado en un parísón del molde. El molde, con modelo macho o hembra dentro, se cierra después y se sopla aire en el molde para formar la pieza.

Se entenderá por los expertos en la materia que las etapas esbozadas anteriormente se pueden variar, dependiendo del resultado deseado. Por ejemplo, la lámina extruida de las composiciones de esta invención se puede termoconformar directamente o ser moldeada por soplado sin enfriamiento, omitiéndose por tanto una etapa de enfriamiento. Se pueden variar otros parámetros también con el fin de lograr un artículo acabado de material compuesto con características deseables.

No Tejidos y Fibras

Los polímeros descritos anteriormente también se pueden usar para preparar las telas no tejidas y las fibras de esta invención en cualquier procedimiento de fabricación de tela no tejida y fibra, incluyendo pero no limitándose a, soplado de masa fundida, hilado, apertura de película y cardado de fibra cortada. También se puede usar un procedimiento de filamento continuo. Preferiblemente se usa un procedimiento de hilado. Los procedimientos de hilado son conocidos en la técnica. En general implica la extrusión de fibras a través de una hilera. Estas fibras se extraen después usando aire de alta velocidad y se disponen en una cinta sin fin. Después se usa en general un rodillo de calandrado para calentar la red y unir las fibras entre sí aunque se pueden usar otras técnicas tales como unión sónica y unión adhesiva. La tela se puede preparar con polipropileno de metaloceno mixto sólo, mezclado físicamente con otro polipropileno de metaloceno mixto o mezclado físicamente con polipropileno de metaloceno solo. Asimismo, las telas de esta invención se pueden preparar con polipropileno de metaloceno mixto mezclado de manera física con polímero producido con Ziegler-Natta convencional. Si se mezcla, la tela de esta invención está constituida preferiblemente por al menos 50% de polipropileno de metaloceno mixto. Con estas telas no tejidas, los fabricantes pueden mantener las propiedades deseables de las telas preparadas con polipropileno producido con metaloceno mientras se aumenta la resistencia de la tela y se aumenta de manera potencial la velocidad de la línea comparado con telas fabricadas usando polímeros convencionales.

Ejemplos

Cromatografía de Exclusión por Tamaños de Polímeros

Se caracterizó la distribución de peso molecular usando Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC, por sus siglas en inglés). El peso molecular (peso molecular medio ponderal, Mp, y peso molecular medio numérico, Mn) se

determinó usando una Cromatografía de Exclusión por Tamaños a Alta Temperatura (cualquiera de Waters Corporation o Polymer Laboratories), provista de un detector de índice de refracción diferencial (DRI, por sus siglas en inglés), un detector de difusión de luz online y un viscosímetro. Los detalles experimentales no descritos a continuación, incluyendo cómo se calibraron los detectores, se describen en: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, 6.812-6.820, (2.001).

Se usaron tres columnas PLgel de 10 mm Mixed-B de Polymer Laboratories. El caudal nominal fue 0,5 cm³/min y el volumen de inyección nominal fue 300 microlitros. Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) estaban contenidos en una estufa mantenida a 135°C.

El disolvente para el experimento SEC se preparó disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros del reactivo de Aldrich, 1,2,4 tricloobenceno (TCB) (grado reactivo). La mezcla de TCB se filtró después a través de un pre-filtro de vidrio de 0,7 μm y posteriormente a través de un filtro de Teflón de 0,1 μm. El TCB se desgaseó después con un desgaseador online antes de entrar en el SEC.

Se prepararon disoluciones poliméricas poniendo polímero seco en un envase de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, calentando después la mezcla a 160°C con agitación continua durante 2 horas. Todas las cantidades se midieron gravimétricamente. Las densidades de TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135°C. La concentración de inyección osciló de 1,0 a 2,0 mg/ml, siendo usadas concentraciones más bajas para muestras de peso molecular más alto.

Antes de procesar cada muestra, el detector DRI y el inyector se purgaron. Después, el caudal en el aparato fue aumentado hasta 0,5 ml/minuto y se dejó estabilizar el DRI durante 8-9 horas antes de inyectar la primera muestra. Se encendió el láser LS en 1 a 1,5 horas antes de barrer las muestras por barrido del láser en modo función a poca potencia durante 20-30 minutos y después encendiendo a potencia total en modo de regulación de la luz.

La concentración, *c*, en cada punto del cromatograma se calcula a partir de la señal DRI restada de la línea de base, *I*_{DRI}, usando la siguiente ecuación:

$$c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

donde *K*_{DRI} es una constante determinada calibrando el DRI y (dn/dc) es el mismo que el descrito más adelante para el análisis LS. Las unidades de los parámetros en toda esta descripción del método SEC son de tal modo que la concentración se expresa en g/cm³, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g.

El detector de dispersión de la luz es o un mini-DAWN de Alta Temperatura de Tecnología Wyatt o un Detector de Precisión 2040 LALLS. Se analizan los datos con las fórmulas estándar para dispersión de la luz estática.

$$\frac{K_o c}{\Delta R(\theta, c)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

Aquí, $\Delta R(\theta, c)$ es la intensidad de dispersión Rayleigh en exceso al ángulo de dispersión θ , *c* es la concentración de polímero, *M* es el peso molecular del polímero, *A*₂ es el segundo coeficiente de virial de la disolución, *P*(θ) es el factor de forma y *K*_o es la constante óptica para el sistema:

$$K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A} \quad (3)$$

en que *N*_A es el número de Avogadro y dn/dc es el incremento del índice de refracción para el sistema. Para el detector LALLS se mide la intensidad de dispersión a 15° y se asume *P*(θ)=1. Las concentraciones usadas en los análisis son los valores obtenidos de la salida de DRI. El índice de refracción *n* para TCB a 135 C para una longitud de onda de 690 nm es 1,500. Además, *A*₂ = 0,0006 para polímeros de propileno y 0,0015 para polímeros de buteno y (dn/dc) = 0,104 para polímeros de propileno y 0,098 para polímeros de buteno.

El viscosímetro usado fue un viscosímetro de alta temperatura Viscotek Corporation que tiene cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente de Wheatstone con dos transductores de presión. Un transductor mide la caída de presión total a través del detector, y el otro, posicionado entre los dos lados del puente, mide una presión diferencial. La viscosidad específica, η_s , para la disolución que fluye a través del viscosímetro, se calcula a partir de sus datos de salida. La viscosidad intrínseca, [η], en cada punto del cromatograma se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_s = c[\eta] + 0,3(c[\eta])^2$$

donde c se determinó de la salida de DRI.

El índice de ramificación (g') se calcula usando los datos de salida del método SEC-DRI-LS-VIS como sigue. La viscosidad intrínseca media, $[\eta]_{avg}$, de la muestra se calcula por:

$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

5 donde los sumatorios son sobre los intervalos cromatográficos, i , entre los límites de integración. El índice de ramificación g' se define como:

$$g' = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^\alpha}$$

10 donde $k = 0,0002288$ y $\alpha = 0,705$ para polímeros de propileno y $k = 0,00018$ y $\alpha = 0,7$ para polímeros de buteno. M_v es el peso molecular medio relativo a la viscosidad basado en los pesos moleculares determinados por análisis LS.

Calorimetría Diferencial de Barrido

15 El punto de fusión (T_f), calor de fusión (ΔH_f), pico de fusión múltiple y cualquier medida relacionada con detección de fusión cristalina o cristalización se mide por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés). Un procedimiento típico usado fue como sigue - preferiblemente, 5 mg a 9 mg de polímero que ha envejecido a temperatura ambiente durante al menos 24 horas, se ponen en un Calorímetro Diferencial de Barrido. Se calienta la muestra a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ para alcanzar una temperatura final de 200°C . Con posterioridad, se enfrió la muestra a temperatura ambiente a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, durante lo cual la salida térmica registra el calor de cristalización. La temperatura de cristalización (T_{cmax}) se registra como la temperatura en el pico de la exoterma de cristalización. Después se calienta de nuevo la muestra a 200°C . Se registra la salida térmica como el área bajo el pico de fusión, o los picos, de la muestra que es típicamente un pico máximo a 160°C . El punto de fusión se registra como la temperatura de la mayor absorción de calor dentro del intervalo de fusión de la muestra. En algunos casos, después del ciclo de calentamiento se enfrió la muestra por debajo de temperatura ambiente previamente al segundo ciclo de calentamiento.

25 La temperatura de la reacción fue de $150^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ hasta $190^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. El tiempo de residencia se mantuvo constante a 300 segundos. Se seleccionó la concentración de catalizador de 0,03 a 0,07 ppm en mol de alimentación de metal basado en conversiones estimadas de 10 y 20%. La relación molar de metal aluminio/circonio fue aproximadamente 10.000 en todos los ensayos. Se obtuvo un 99,8% de propileno puro de Linde AG, Wiesbaden, en bombas de 33 kg. El propileno tenía una densidad de $1,91 \text{ kg/m}^3$ (0°C , 1.013 mbar), un Mp de $42,08 \text{ g/mol}$, una temperatura de fusión de $-185,25^\circ\text{C}$, una entalpía de fusión de $69,9 \text{ kJ/kg}$, un punto de ebullición a $1,91 \text{ kg/m}^3$ (1.013 mbar) de $-47,75^\circ\text{C}$, una temperatura crítica de $91,85^\circ\text{C}$, una presión crítica de 46,2 bar (4,62 MPa) y otro CnHm menor que 1.000 ppm. Se obtuvo metilalumoxano (Mp 58,01, densidad $0,93 \text{ g/ml}$ a 20°C , 30% en peso en tolueno, 13,0 a 14,5% de aluminio) de Crompton GmbH. Se obtuvo tri-isobutilaluminio (TIBAL) (Mp 198,33, densidad $0,789 \text{ g/ml}$ a 20°C , 13,0 a 13,4% de aluminio) de Crompton GmbH, Bergkamen. Se obtuvo el 95% de hexano puro de Sigma-Aldrich, Deisenhofen. Se purificó el hexano por reflujo sobre una aleación de sodio-potasio durante 3 horas, seguido por destilación en una atmósfera inerte. El hexano tenía un Mp de $86,18 \text{ g/mol}$, una temperatura de fusión de $-95,53^\circ\text{C}$, una entalpía de fusión de $147,8 \text{ kJ/kg}$, un punto de ebullición a $1,91 \text{ kg/m}^3$ (1.013 mbar) de $68,75^\circ\text{C}$, una temperatura crítica de $234,25^\circ\text{C}$, una presión crítica de 29,7 bar (2,97 MPa), una entalpía de evaporación de 3.335 kJ/kg , un nivel de no volátiles menor que 0,0015%, menor que 0,02% de agua y menor que 0,001% de ácidos (CH_3COOH).

40 Se recogió RMN de ^{13}C a 125°C en un espectrómetro de RMN Varian. Las concentraciones de muestra fueron aproximadamente 10% en peso (p/vol) en perdeutero tetracloroetano. Tubos de RMN de 10-mm contenían estas muestras. Las condiciones de adquisición fueron un pulso de 90 grados, desacoplamiento de banda ancha no restringido, aproximadamente 15 segundos entre adquisiciones de datos sucesivos, un ancho de barrido de 8.000 Hz, resolución digital $0f < 0,2 \text{ Hz}$ con el espectro final constituido por al menos 1.000 adquisiciones de datos promediados en el tiempo.

45 Se recogió RMN de ^1H a 125°C en un espectrómetro de RMN Varian. Las concentraciones de muestra fueron aproximadamente 1,5% en peso (p/vol) en perdeutero tetracloroetano. Tubos de RMN de 5-mm contenían estas muestras. Las condiciones de adquisición fueron pulso de $< 45^\circ$ -grados, aproximadamente 8 segundos entre

adquisiciones de datos sucesivas y una anchura de barrido de al menos 10 ppm con el espectro final constituido por al menos 120 adquisiciones de datos promediados en el tiempo.

Unidad de polimerización

- 5 El núcleo de la unidad fue un autoclave de polimerización (volumen 100 ml), diseñado para una presión máxima de 200 MPa (2.000 Bar) y una temperatura máxima de 300°C y que contenía un agitador, mecanismo impulsor magnético, un calentador eléctrico (controlado por el termopar TIC-504) y un disco de ruptura. Se midió la presión con un transductor de presión (PIRC) y manómetro. Un termopar midió la temperatura en el interior del autoclave. El autoclave se conectó al sistema dosificador de monómero y catalizador y al dispositivo de muestreo. Se preparó propileno en dos tanques con un volumen de 6 l cada uno. Se alimentó por una bomba de membrana a través del eje del agitador en el autoclave. La presión en la línea de alimentación de propileno se midió y se indicó por un manómetro. Se midió el hexano por una línea de alimentación desde un tanque con un volumen de 3 l usando una segunda bomba de membrana. Se pusieron treinta ml de disolución catalítica en una bomba de tipo jeringa. A medida que la disolución catalítica era dispensada desde la jeringa, se diluía con hexano antes de entrar en el reactor. La presión en la línea de alimentación del catalizador se midió con un manómetro.
- 10
- 15 Después del autoclave, se liberó la presión a ambiente por una válvula de salida operada de manera automática. Se recogieron las muestras de polímero en receptáculos por debajo de la válvula de salida. Se unió cada receptáculo a la válvula de salida uno después de otro. Se liberó el propileno no reaccionado a una baliza. El polímero que se formó antes de alcanzar el estado estacionario se recogió en un receptáculo separado.

Procedimiento de Ensayo de Polimerización

20 Procedimiento I

- Para retirar impurezas, se trató propileno con tri-iso-butilaluminio (TIBA) como depurador durante aproximadamente un día. Para este fin se midió una mezcla de hexano y TIBA en un tanque. Después se tomó propileno de una bomba y se condensó en el tanque. Para purificación adicional se evaporó propileno en un segundo tanque y se condensó. Se disolvió el catalizador de metaloceno en una mezcla de tolueno y metilalumoxano (MAO). Se almacenó esta disolución bajo 2,5 MPa de nitrógeno. Para cada ensayo se pusieron 10 ml de la disolución en una bomba de tipo jeringa para medirse de manera continua en el autoclave.
- 25

- Se diluyó además la alimentación de catalizador con hexano. Antes de tratamiento, el propio hexano también se trató con TIBA bajo 2,5 MPa de nitrógeno. La mezcla de catalizador, hexano y una cantidad insignificante de TIBA se alimentó por bomba para ajustar una relación de 90 moles de propileno a 10 moles de hexano y una concentración de catalizador prefijada en la alimentación. Se determinó la conversión de la cantidad total de polímero que se recogió durante los 600 segundos y la cantidad de propileno añadida a la reacción. La temperatura de la alimentación típica al comienzo fue 150-158°C. Una vez comenzada la polimerización, la temperatura del autoclave se elevó a una temperatura de polimerización estable de desde 150 a 190°C. La Tabla A indica las condiciones para las homopolimerizaciones usando dicloruro de (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio (MP 628,82 g/mol).
- 30

35 Tabla A. Condiciones de polimerización para homopolimerización de propileno

	Concentración de Metaloceno (ppm mol)	Productividad (kg PP/g Zr) en 300 s.	Presión de la Reacción (MPa)	Temperatura (°C)
PP1	0,05029	704,4	60	163
PP2	0,08565	1.521,0	60	167
PP3	0,08565	1.791,8	60	167
PP4	0,08565	1.864,7	60	167
PP5	0,08565	1.724,7	60	167
PP6	0,0441	690,8	80	162,5
PP7	0,0736	2.352,1	80	168
PP8	0,0441	737,8	100	162,5
PP9	0,0602	2.915,3	100	168
PP10	0,05250	3.420,6	150	165

ES 2 391 766 T3

5 Los datos indican que la conversión aumenta con el aumento en la concentración de catalizador y con el aumento de la presión (Figura 1). La conversión es más o menos proporcional a la presión. Se determinó la conversión a partir de la cantidad de polímero obtenido y la cantidad de propileno alimentado al reactor durante el muestreo. Se consiguieron conversiones mayores que 40%. También se observaron altas productividades de catalizador de 500 a 3.400 kg PP/kg Zr o 95 a 495 kg PP/g de dicloruro de μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio. Se evaluó la productividad del catalizador a partir de la cantidad de la muestra de polímero y la cantidad de metal catalítico alimentado durante el tiempo de recogida de esa muestra.

Tabla B. Datos de propiedad para PP1 a PP10.

Muestra de IPP	Porcentaje de conversión	Mp (k)	Mz (k)	Punto de Fusión °C	Calor de fusión J/g	g ^(a)
PP1	8,50	27,2	46,1	145	81,9	1,00
PP2	31,30	20,4	33,5			1,00
PP3	36,90	21,4	36,4			0,96
PP4	38,40	20,8	34,2			0,96
PP5	35,50	20,9	34,2			0,97
PP6	7,30	30,0	45,4			0,97
PP7	41,60	24,4	41,5			0,97
		24,7	44,1			0,96
		29,5	43,3			0,81
PP8	7,80	35,4	54,3	142	87,8	1,00
PP9	42,20	25,5	43,9	146	87,2	0,95
		25,5	44,4			0,96
		26,9	47,0			0,89
PP10	43,20	31,8	55,7			0,96
		31,2	56,1			0,97
		29,7	52,3			0,99

(a) Relación de viscosidad intrínseca de muestra a iPP lineal estándar (Achieve 1635).

10

Tabla C: Poblaciones de Insaturación determinadas a partir de RMN de ¹H.

Muestra	vinilo	Vinilideno	Vinileno (2° y 3°)
	Por 1.000 átomos de carbono		
PP-2	0,61	0,39	0,07
PP-6	1,12	0,75	0,05
PP-7	1,41	0,53	0,06
PP-8	1,08	0,65	0,13
PP-10	0,71	0,28	0,09

Tabla D: Unidad repetida y estructuras de grupo final - RMN de ¹³C.

	PP-1	PP-6	PP-8
Presión de la Reacción, MPa	60	80	100
Temperatura de Reacción	163°C	162,5°C	162,5°C
Punto de Fusión °C	145	145	142
Pentada	Fracciones Molares Pentada		
Mmmm	0,880	0,878	0,867
Mmmr	0,024	0,024	0,0255
Rmmr	0,004	0,006	0,0062
Mmrr	0,017	0,017	0,0172
Mmrm+mnr	0,014	0,018	0,0182
Rmrm	0,010	0,011	0,0114
Rrrr	0,003	0,002	0,0058
Rrrm	0,007	0,008	0,0112
Mrrm	0,008	0,007	0,0097
	Defectos Estructurales Encadenados por Monómeros 10 K		
Estereo	204	228	234
2,1-Eritro	38	45	49
2,1-Treo	0	0	3
1,3-regio	56	47	38
	Grupos Terminales Saturados por monómeros 10 K		
n-propilo	11	17	7
2,3-dimetilo	5	4	1
n-butilo	3	4	3
Isobutilo	34	24	25
	Grupos Terminales Insaturados por monómeros 10 K		
Vinilideno	No medido	No medido	No medido
Vinilo	16	14	13
Trisustituídos	5	6	5

Copolimerización de Propileno /Hex-1-eno

- 5 Se realizaron copolimerizaciones de propileno con hexeno según el procedimiento descrito anteriormente usando dicloruro de (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio y metilalumoxano como el compuesto catalítico y activador. Las condiciones de reacción para cada uno de los ejemplos y los dos ejemplos comparativos (PP-7 y PP-9) se presentan en la Tabla E.

Tabla E. Condiciones de polimerización para copolímeros de propileno -/hexeno

	ocho relaciones hex-1-eno/propileno (%) [†]	Concentración de Metaloceno (ppm mol)	Conversión (%)	Productividad (kg PP/g Zr)	Presión de la Reacción (MPa)	Temp. (°C)
PH-1	15	0,09	38	1.878	80	172,5
PH-2	15	0,09	39	1.930	80	172,5
PH-3	15	0,05	14	1.245	80	164
PH-4	15	0,05	16	1.437	80	164
					80	
PH-6	25	0,10	30	1.406	80	169
PH-7	25	0,075	11	701	80	162,5
PH-8	25	0,075	12	775	80	162,5
PH-9	25	0,090	27	1.409	80	166
PH-10	25	0,090	29	1.507	80	166
PP-9	NA	0,0602	42,2	2.915,3	100	168
PP-7	NA	0,0736	41,6	2.352,1	80	168

† relación en peso de monómero de hex-1-eno y propileno añadido a la reacción.

Tabla F. Peso molecular (GPC-MALLS)

	Mp (k)	Mz (k)
PH-1	18,7	33,5
PH-2	17,6	30,1
PH-3	25,3	39,5
PH-4	25,8	38,6
(promedio)	21,85	35,4
PH-6	20,7	33,0
PH-7	28,0	43,2
PH-8	27,9	43,2
PH-9	21,7	34,9
PH-10	20,9	34,6
(promedio)	23,8	37,8

5

Tabla G. Insaturaciones en Copolímero de Propileno /Hex-1-eno (RMN de ¹H)

	Número por 1.000 Átomos de carbono		
	vinilo	2° y 3° vinileno	vinilideno*
PH-1	0,68	0,22	0,75 (33)
PH-2	0,69	0,22	0,79 (35)
PH-3	0,49	0,14	0,46 (50)
PH-4	0,49	0,11	0,47 (53)

	Número por 1.000 Átomos de carbono		
	vinilo	2° y 3° vinileno	vinilideno*
PH-6	0,59	0,16	0,52 (55)
PH-7	0,45	0,17	0,42 (59)
PH-8	0,48	0,15	0,41 (62)
PH-9	0,65	0,22	0,56 (60)
PH-10	0,63	0,20	0,58 (63)

* El valor entre paréntesis es% de la señal de vinilideno total que es singlete.

Tabla H.

	Pico de Fusión (°C) DSC (2ª fusión)	Tg (°C) DSC	% moles Hexeno RMN de ¹³ C
PH-1	84,7	-21,2	7,7
PH-2			7,5
PH-4	90,0	-15,2	
PH-5			7,4
PH-6			9,3
PH-7	84,3	-17,0	
PH-10	82,9	-18,5	9,7

- 5 Se evaluó PH-1 para propiedades mecánicas. El módulo fue 61 ± 14 MPa ($8,9 \pm 2,1$ kpsi), el pico Tensión fue $7 \pm 0,8$ MPa ($1,043 \pm 121$ psi), la Deformación en la Rotura fue $508 \pm 55\%$ y la Tenacidad fue 18 ± 2 MPa (2.634 ± 298 pulg-lb/pulg³).

Ceras de Polipropileno

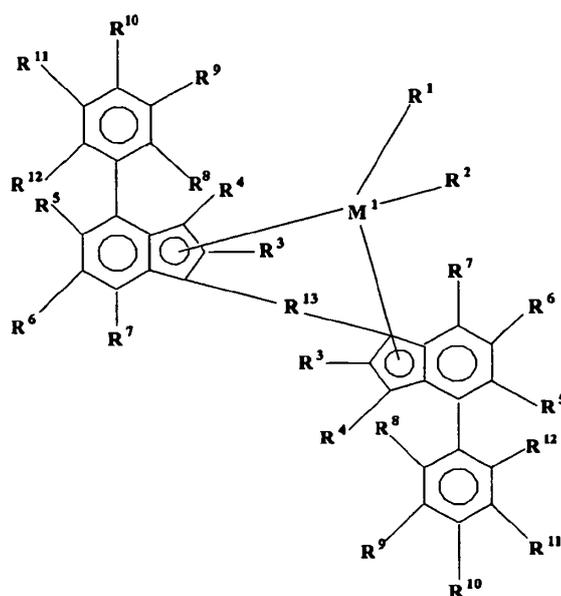
- 10 Se realizaron polymerizaciones de producción de cera en el autoclave descrito anteriormente. En cada uno de estos experimentos, la temperatura de polymerización fue 190°C y el tiempo de residencia fue 4 minutos. El catalizador para estas reacciones de polymerización fue dicloruro de (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio (MP 628,82 g/mol). Las reacciones usaron metilalumoxano como activador.

Tabla 1: Polymerización de cera de polipropileno

	Presión, MPa	% Conv C ₃ .	kg PP/g Zr	Tf (°C)	Mn (k) GPC-DRI	Mp (k) GPC-DRI	Mz (k) GPC-DRI
PW-1	60	27,5	839	131,9	2,4	10,3	20,1
PW-2	60	25,4	777				
PW-3	80	33,6	1.027	131,0	2,7	11,7	23,1
PW-4	100	35	1.069	132,0	2,9	12,5	24,1
PW-5	120	36,2	1.106				
PW-6	120	36,8	1.124	133,8	3,1	13,7	26,2
PW-7	140	42,1	1.285				
PW-8	140	45,2	1.381	127,4	2,5	12,5	25,2
PW-9	160			133,9 142	2,1	17,0	47,6

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto, en un sistema de polimerización que comprende propileno, cualquier comonómero presente, cualquier diluyente o disolvente presente, y el producto polimérico:
- 5 1) un sistema catalítico de (i) un compuesto catalítico de metaloceno, un compuesto catalítico de bisamida y/o un compuesto catalítico de bisimida y (ii) un activador,
- 2) propileno en una cantidad de 50% en peso o más del sistema de polimerización,
- 3) opcionalmente comonómero, y
- 4) opcionalmente un diluyente y/o disolvente,
- 10 a una temperatura por encima de la temperatura del punto de turbidez y el sistema de polimerización hasta 210°C y una presión de entre 10 y 120 MPa y por encima de la presión del punto de turbidez del sistema de polimerización para proporcionar un polímero procedente de propileno, que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende menos de 30% en peso de etileno, con un punto de fusión de 70 a 165°C.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la presión del sistema de polimerización está entre 15 y 50 MPa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el disolvente y/o diluyente está presente en el sistema de polimerización a 0 a 25% en peso.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el propileno está presente en el sistema de polimerización a 55% en peso o más.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el medio de polimerización del monómero, comonómeros, disolventes y diluyentes comprende de 55-100% en peso de propileno monómero y de 0 a 45% en peso de comonómero que comprende al menos un comonómero seleccionado de etileno, but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno y 1-octeno.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto catalítico comprende un compuesto catalítico de metaloceno y la presión del sistema de polimerización es menor que 100 MPa, y/o la temperatura está entre 140 y 180°C.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de polimerización es 105 a 150 °C.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto catalítico se representa por la fórmula:

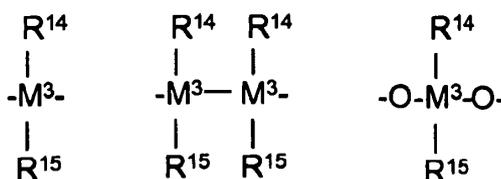


donde M¹ se selecciona de titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno o tungsteno;

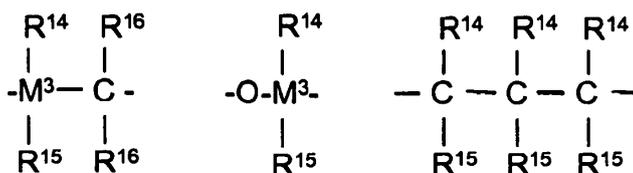
5 R¹ y R² son idénticos o diferentes y se seleccionan de átomos de hidrógeno, grupos alquilo C₁-C₁₀, grupos alcoxi C₁-C₁₀, grupos arilo C₆-C₁₀, grupos ariloxi C₆-C₁₀, grupos alquenilo C₂-C₁₀, grupos alquenilo C₂-C₄₀, grupos arilalquilo C₇-C₄₀, grupos alquilarilo C₇-C₄₀, grupos arilalquenilo C₈-C₄₀, grupos OH o átomos de halógeno o dienos conjugados que están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos hidrocarbilo, tri(hidrocarbilo)sililo o hidrocarbilo, tri(hidrocarbilo)sililhidrocarbilo.

10 R³-R¹² son iguales o diferentes y se seleccionan de átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo halogenados o no halogenados C₁-C₁₀, grupos arilo halogenados o no halogenados C₆-C₁₀, grupos alquenilo halogenados o no halogenados C₂-C₁₀, grupos arilalquilo halogenados o no halogenados C₇-C₄₀, grupos alquilarilo halogenados o no halogenados C₇-C₄₀, grupos arilalquenilo halogenados o no halogenados C₈-C₄₀, radicales -NR'₂, -SR', -OR', -OSiR'₃ o -PR'₂ en que R' es uno de un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀ o un grupo arilo C₆-C₁₀ o dos o más radicales adyacentes R⁵ a R⁷ junto con los átomos que los unen pueden formar uno o más anillos;

R¹³ se selecciona de:

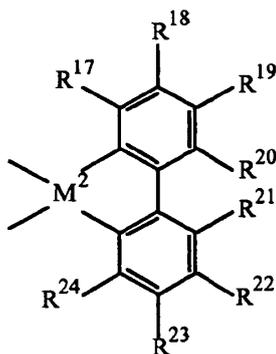


15



20

-B(R¹⁴)-, -Al(R¹⁴)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -N(R¹⁴)-, -CO-, -P(R¹⁴)-, -P(O)(R¹⁴)-, -B(NR¹⁴R¹⁵)- y -B[N(SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶)₂]-, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de: hidrógeno, halógeno, grupos alquilo C₁-C₂₀, grupos arilo C₆-C₃₀, grupos alcoxi C₁-C₂₀, grupos alquenilo C₂-C₂₀, grupos arilalquilo C₇-C₄₀, grupos arilalquenilo C₈-C₄₀ y grupos alquilarilo C₇-C₄₀ o R¹⁴ y R¹⁵, junto con el átomo o los átomos que los unen, forman un anillo y M³ se selecciona de carbono, silicio, germanio y estaño o R¹³ se representa por la fórmula:



en la que R¹⁷ a R²⁴ son como se define para R¹ y R², o dos o más radicales adyacentes R¹⁷ a R²⁴, incluyendo R²⁰ y R²¹, junto con los átomos que los unen forman uno o más anillos; M² es carbono, silicio, germanio o estaño.

25 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto catalítico de metalloceno comprende dicloruro de μ-dimetilsililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio o dimetilo.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el activador comprende alumoxano o un alumoxano modificado o un anión no de coordinación.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la polimerización tiene lugar en un reactor tubular con relaciones longitud a diámetro de 4:1 a 20:1 y el reactor contiene hasta seis diferentes posiciones de inyección.
- 5 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la polimerización tiene lugar en un reactor autoclave.
- 10 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el procedimiento comprende: (a) alimentar de manera continua monómeros de olefina, compuesto catalítico y activador al reactor autoclave; (b) polimerizar de manera continua los monómeros en un reactor de zona de polimerización bajo presión elevada; (c) retirar de manera continua la mezcla polímero/monómero del reactor, (d) separar de manera continua monómero del polímero fundido; (e) reducir presión para formar una fase rica en monómero y una fase rica en polímero; y (f) separar monómero del polímero.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la polimerización tiene lugar en un reactor de bucle.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el procedimiento comprende: (a) alimentar de manera continua monómeros olefinicos, compuesto catalítico y activador en el reactor de bucle, (b) polimerizar de manera continua los monómeros en un reactor de zona de polimerización bajo presión elevada; (c) retirar de manera continua la mezcla de polímero/monómero del reactor; (d) separar de manera continua monómero del polímero fundido; (e) reducir presión para formar una fase rica en monómero y una fase rica en polímero y (f) separar monómero del polímero.
- 20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que la polimerización tiene lugar en múltiples reactores que pueden ser una combinación de un reactor tubular y después un reactor autoclave o una combinación de un reactor tubular y después un reactor de bucle.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero procedente de propileno presenta:
- 25 a) una población de defectos 1,3 regio mayor que 5 por 10.000 unidades de monómero;
- b) un punto de fusión de 140-165°C;
- c) índice de ramificación de 0,97 o menor, y
- d) peso molecular medio ponderal de 20.000-1.000.000.

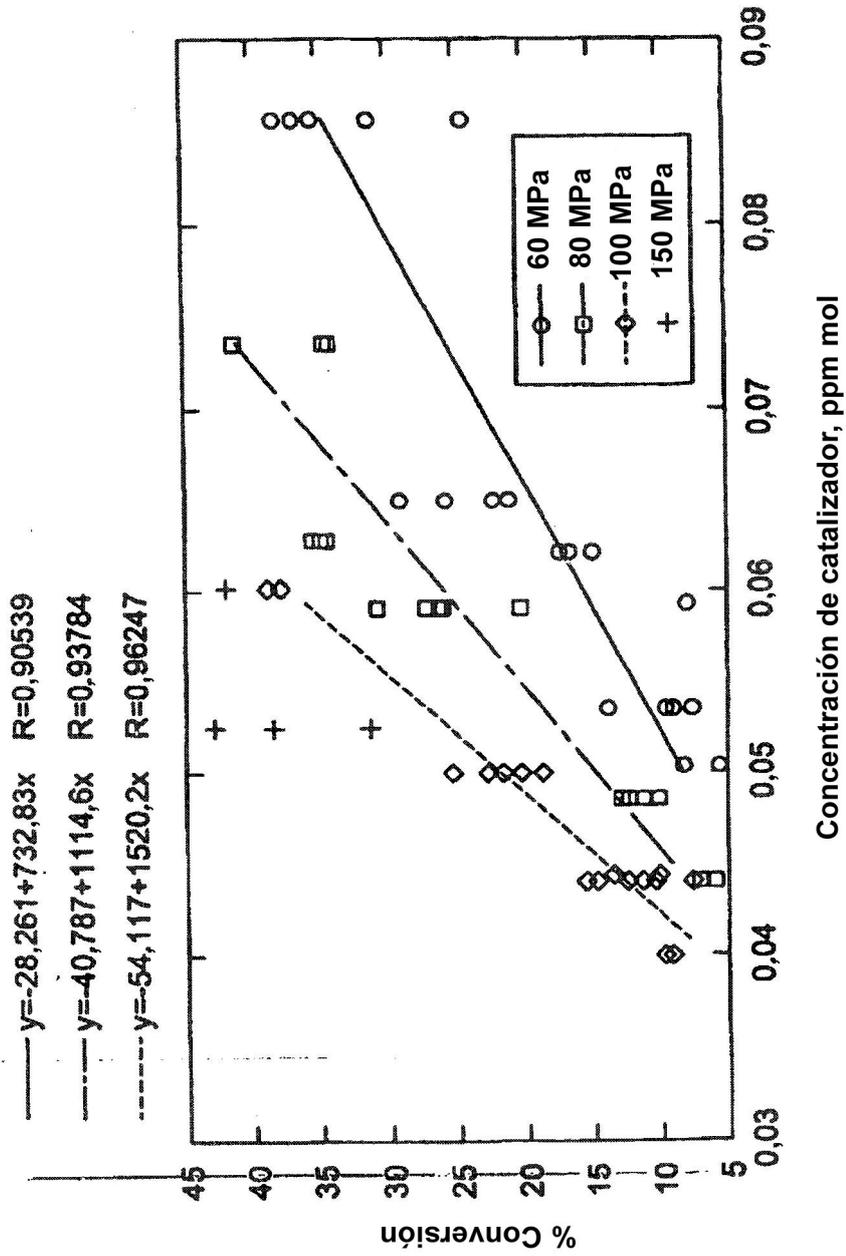


Fig. 1

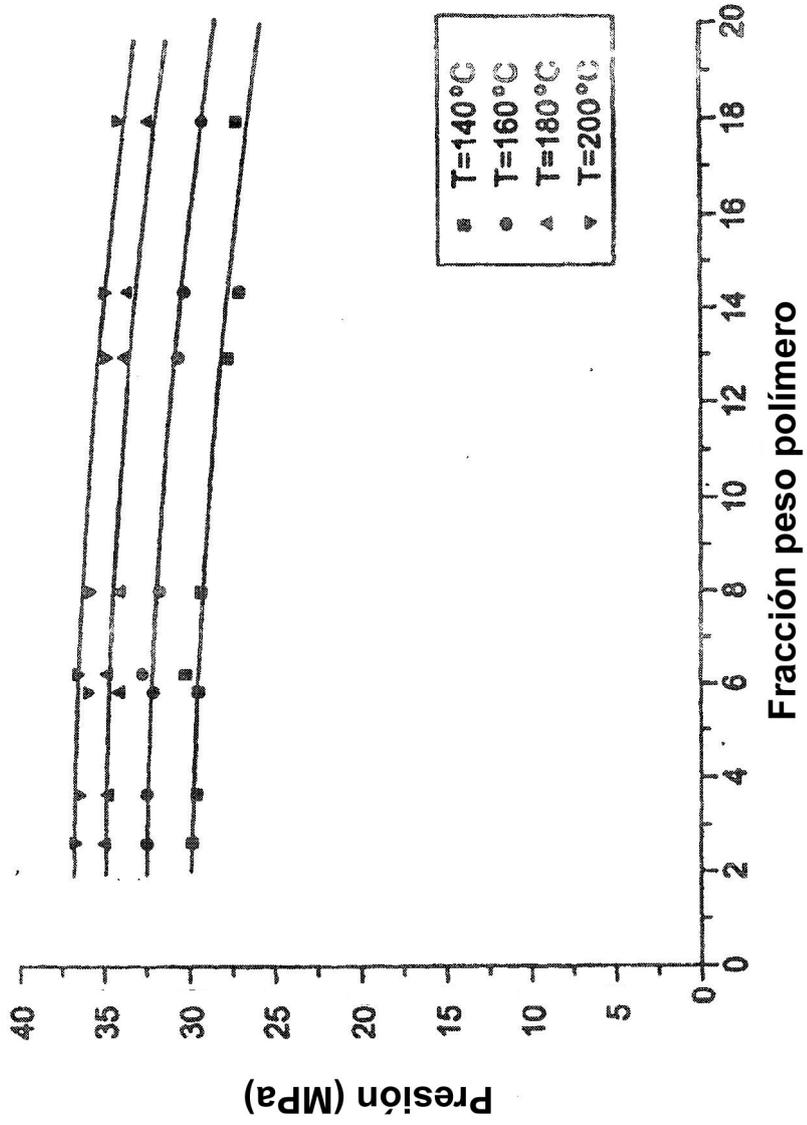


Fig. 2 Isothermas punto de turbidez, Polymer Achieve 1635

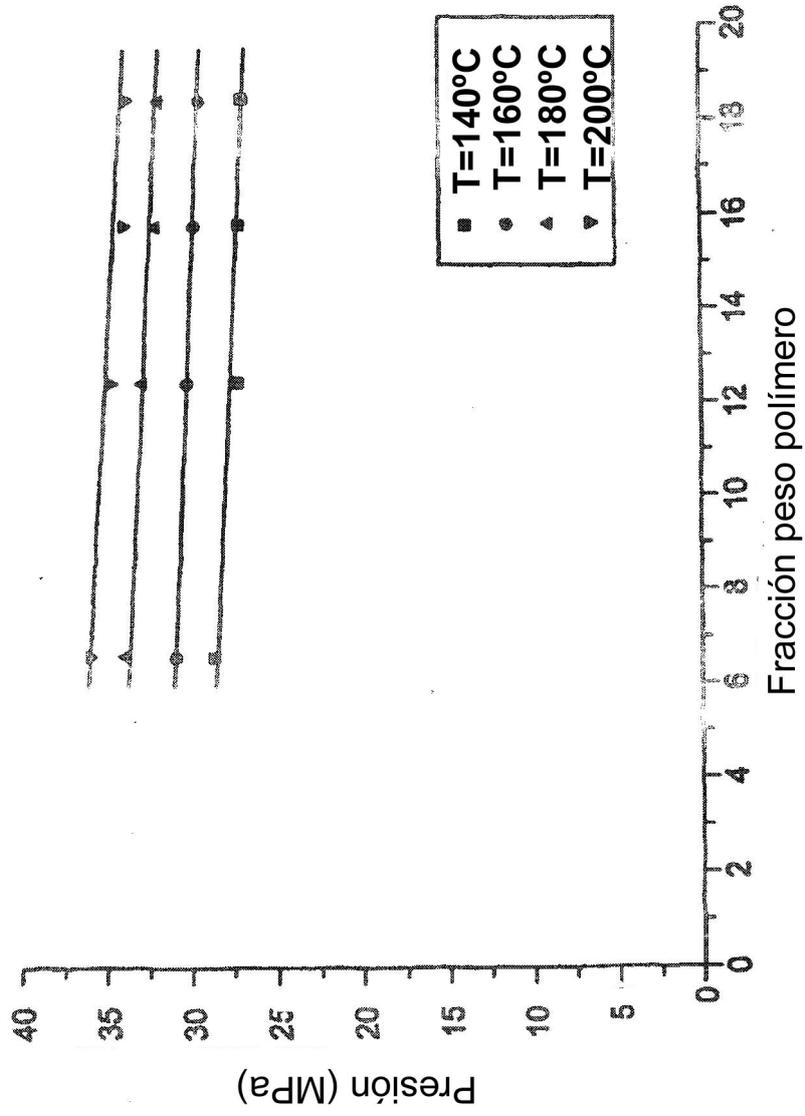


Fig.3 Isothermas punto de turbidez, Polymer PP 45379

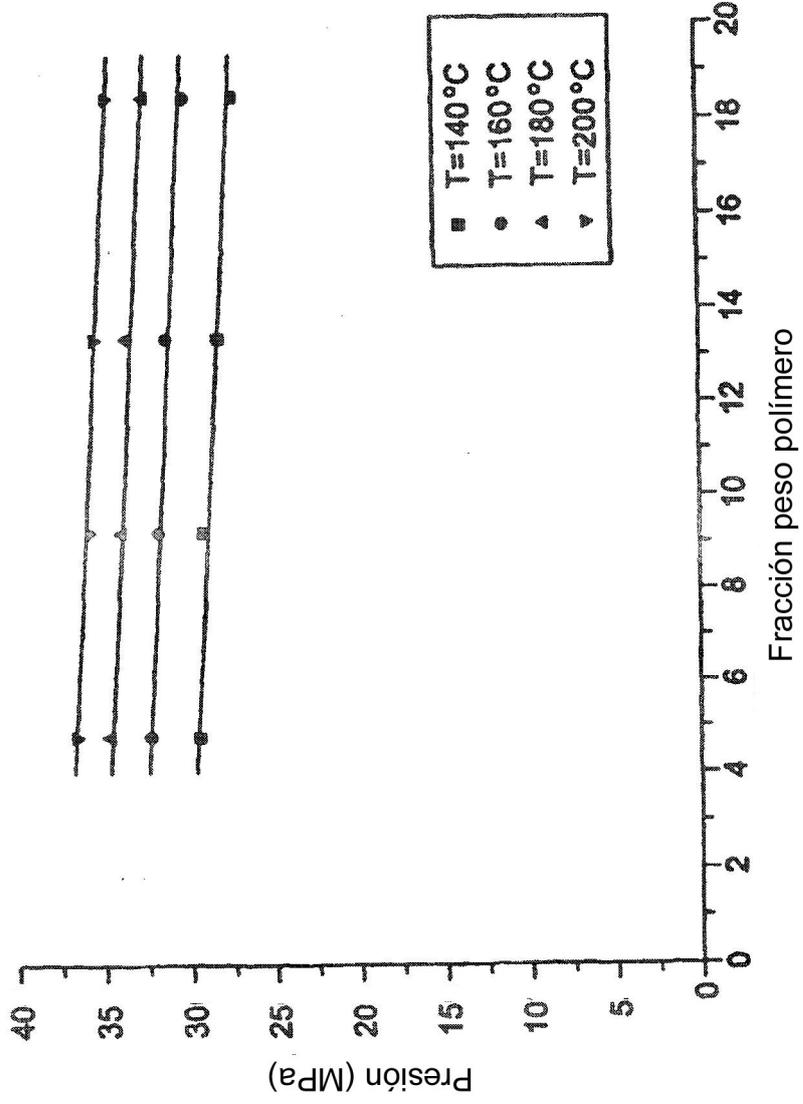


Fig. 4 Isothermas punto de turbidez, Polymer PP 4062

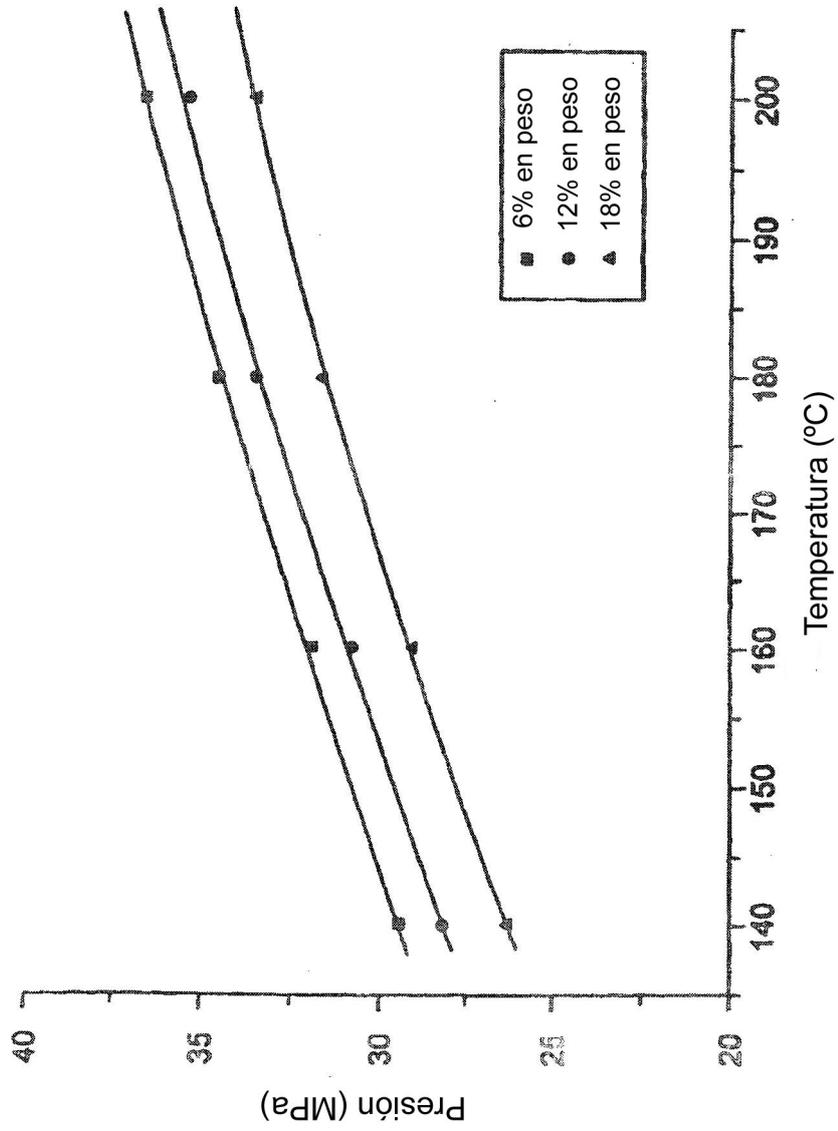


Fig. 5 Isopletras punto de turbidez, Polymer Achieve 1635

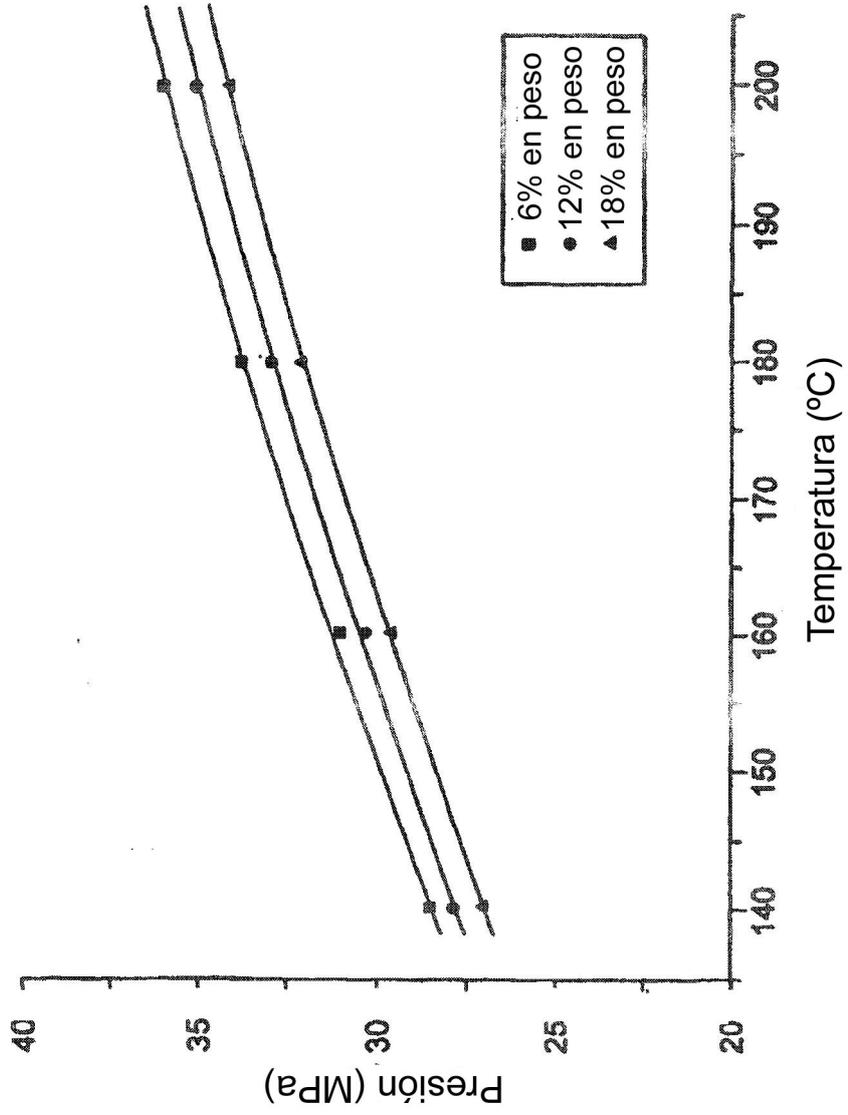


Fig. 6 Isopletas punto turbidez, Polymer PP 45379

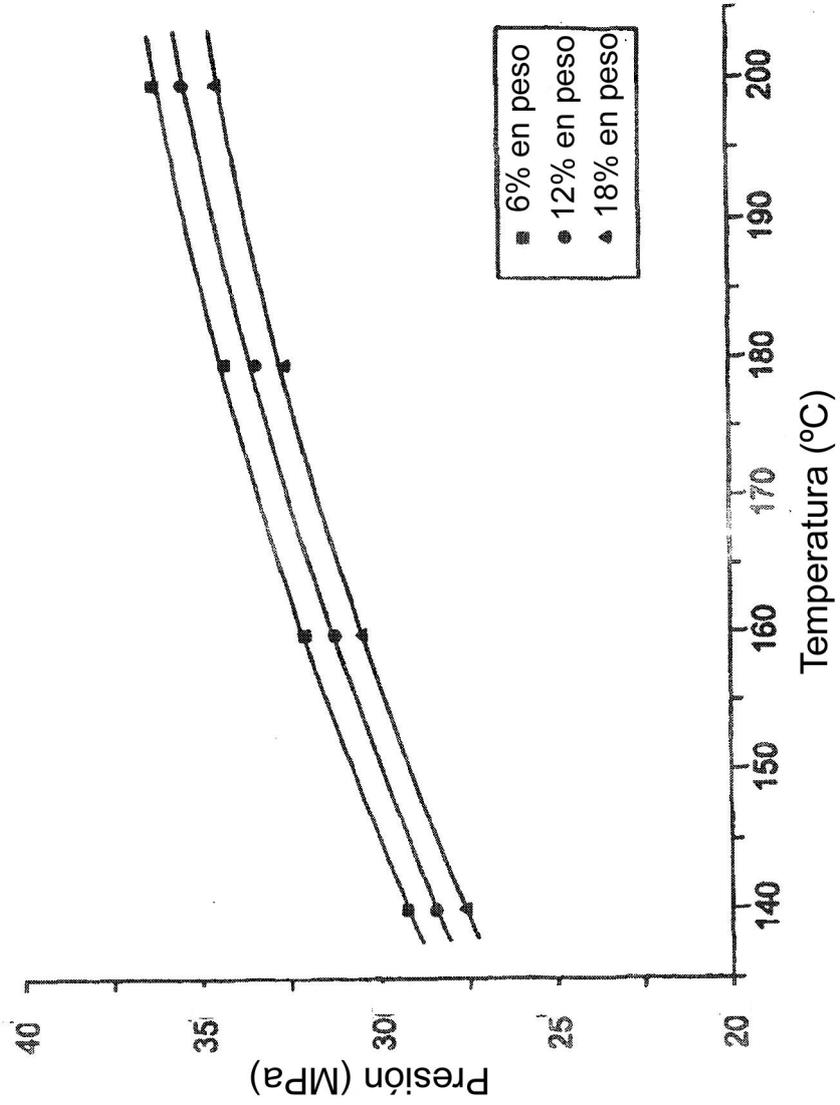


Fig. 7 Isopletras punto de turbidez, Polymer PP 4062

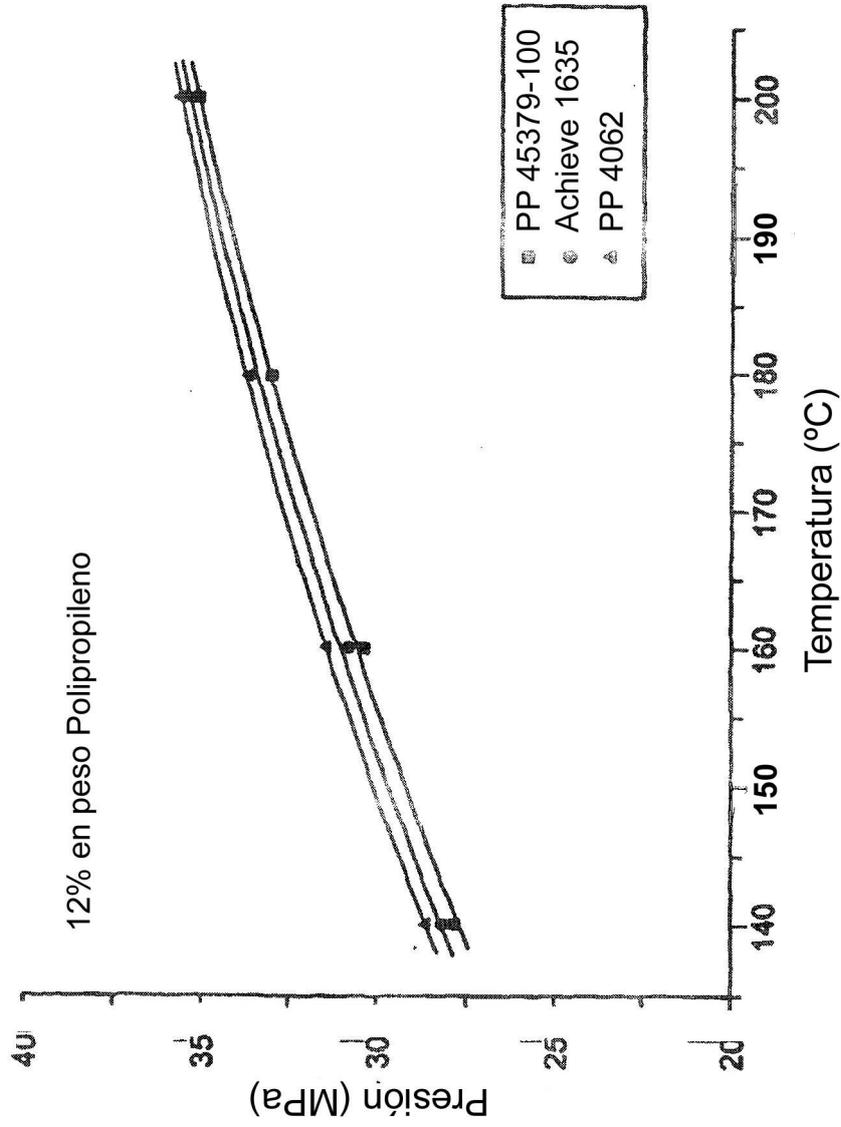


Fig. 8 Comparación de isopleetas
Fracción peso de polímero: 12% en peso

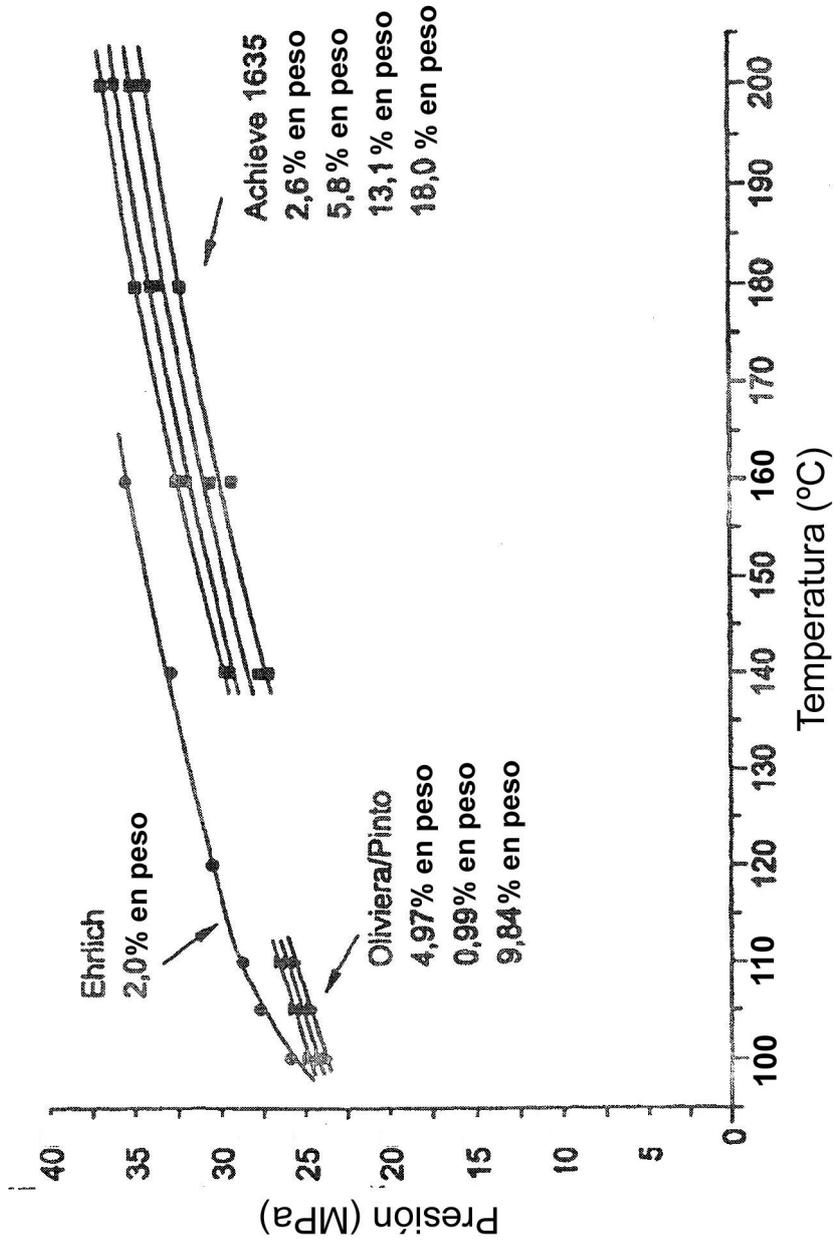


Fig. 9 Comparación con Datos Bibliografía (Achieve 1635)

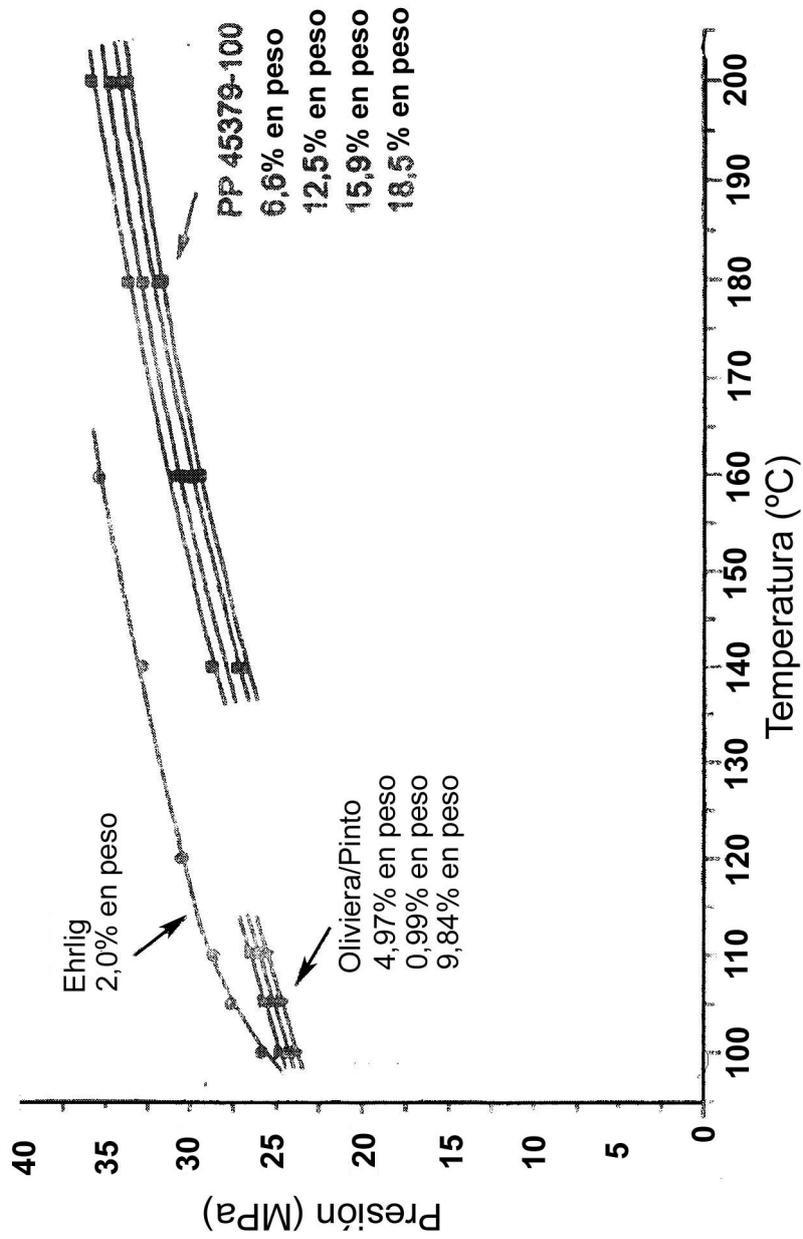


Fig. 10 Comparación con Datos Bibliografía (PP 45379)

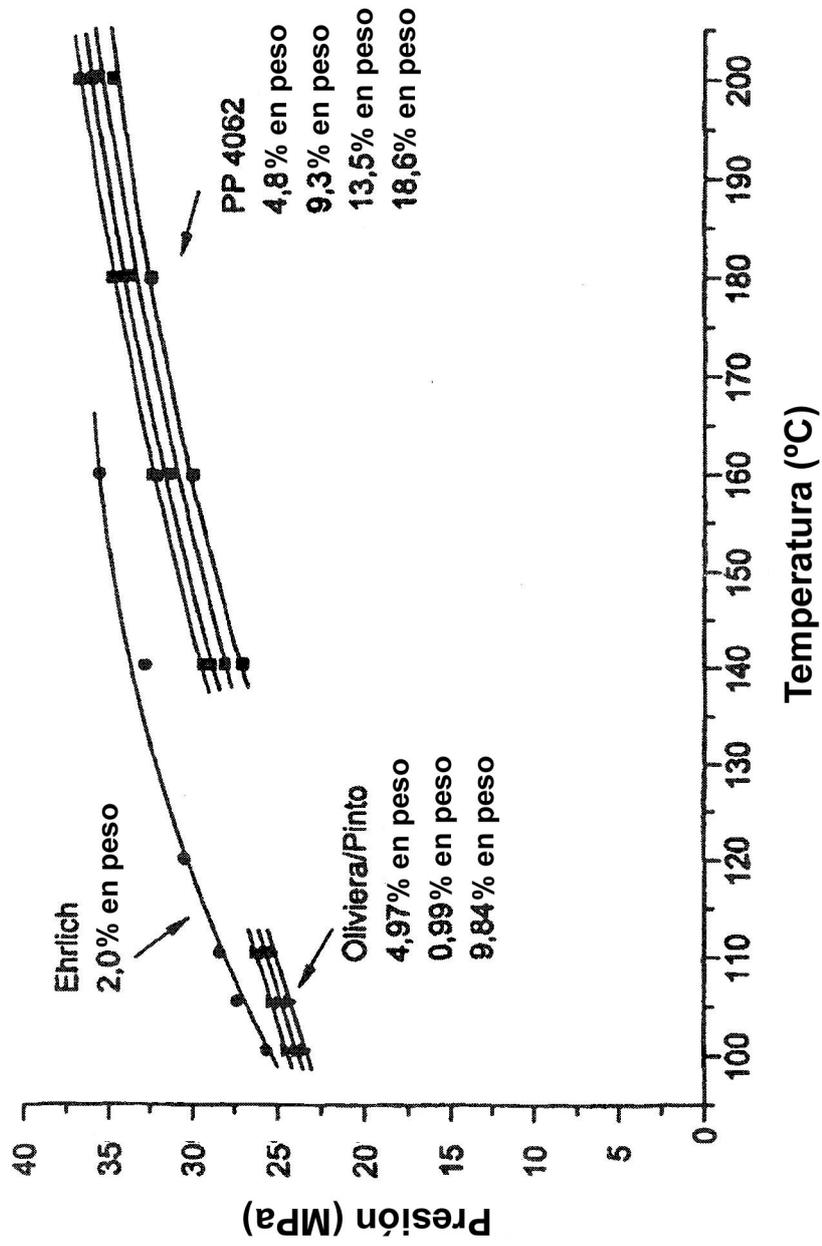


Fig. 11 Comparación con Datos Bibliografía (PP 4062)

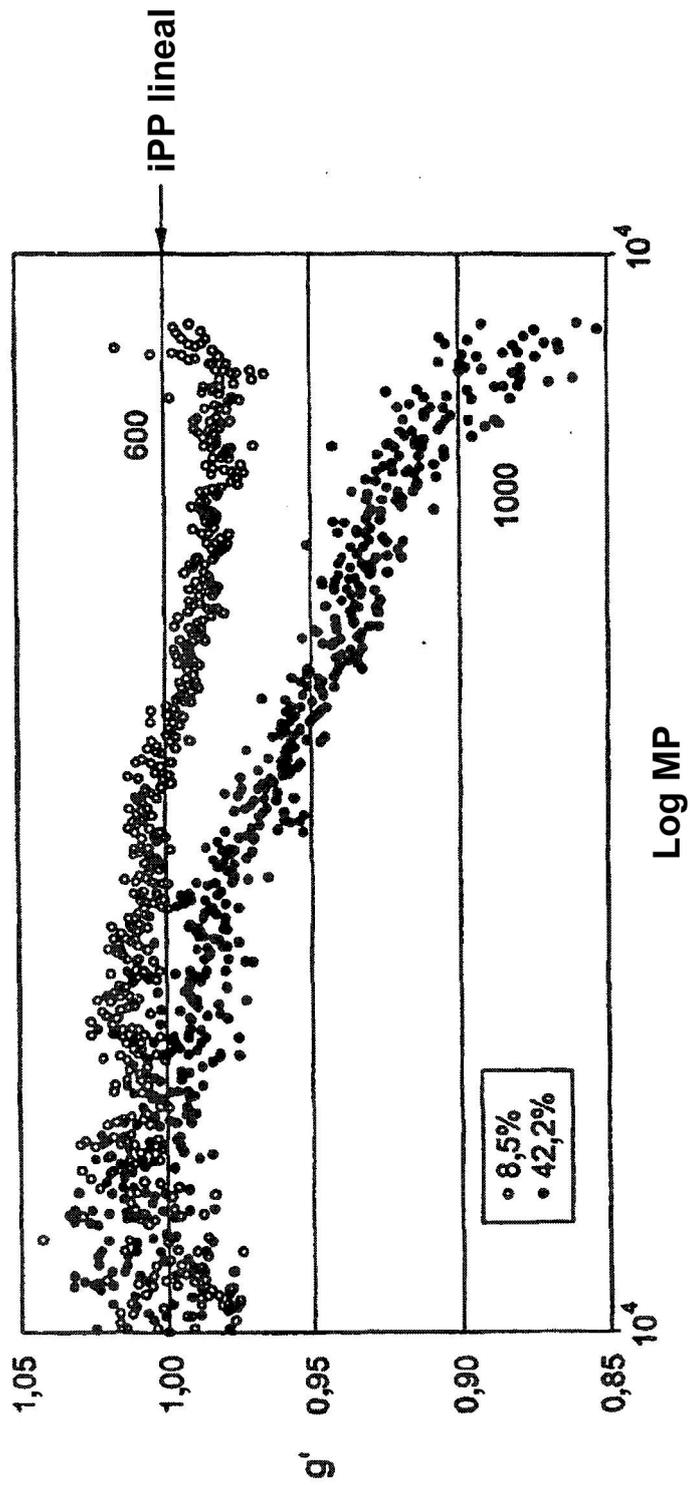


Fig. 12