

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 304**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 4/642** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2003 E 03811599 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **03.08.2005 EP 1558655**

54 Título: **Sistema de múltiples catalizadores para la polimerización de olefinas y polímeros producidos a partir de éstos**

30 Prioridad:

**15.10.2002 US 418482 P**

**04.04.2003 US 460714 P**

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

**30.01.2013**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS, INC.**

**(100.0%)**

**5200 BAYWAY DRIVE**

**BAYTOWN, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:

**JIANG, PEIJUN;**

**DEKMEZIAN, ARMENAG;**

**CANICH, JO, ANN, M.;**

**SIMS, CHARLES, L.;**

**ABHARI, RAMIN;**

**GARCIA-FRANCO, CESAR, A. y**

**JOHNSRUD, DAVID, R.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 394 304 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

Sistema de múltiples catalizadores para la polimerización de olefinas y polímeros producidos a partir de éstos

Campo de la Invención

5 Esta invención se refiere a un proceso para polimerizar olefinas usando múltiples catalizadores y a los polímeros producidos a partir de éstos. En particular, la invención se refiere a un proceso para producir adhesivos de poliolefina y a los adhesivos así producidos.

Antecedentes de la Invención

10 Para algunas aplicaciones, tales como adhesivos, los polímeros individuales no poseen la combinación necesaria de propiedades. Las poliolefinas individuales que tienen determinadas características se mezclan frecuentemente entre sí con la esperanza de combinar los atributos positivos de los componentes individuales. Típicamente, el resultado es una mezcla que presenta una promedia de las propiedades individuales de las resinas individuales. Por ejemplo, EP 0 527 589 describe mezclas de polipropileno amorfo de bajo peso molecular, flexible con polipropileno isotáctico con un peso molecular más alto para obtener composiciones con una resistencia mecánica y flexibilidad equilibradas. Estas composiciones muestran una mejor flexibilidad comparadas con las del polipropileno isotáctico solo, pero todavía carecen de otros atributos físicos. Las mezclas físicas también tienen los problemas de miscibilidad inadecuada. A no ser que los componentes se seleccionen por su compatibilidad, pueden separarse en fases o los componentes más pequeños pueden migrar a la superficie. Las mezclas en reactor, también llamadas mezclas íntimas (una composición que comprende dos o más polímeros preparada en el mismo reactor o en una serie de reactores) se usan frecuentemente para abordar estos problemas, sin embargo el descubrimiento de sistemas catalizadores que operen en los mismos entornos para producir diferentes polímeros ha sido un reto.

20 Los sistemas de múltiples catalizadores se han usado en el pasado para producir mezclas de reactor (también llamadas mezclas íntimas) de varios polímeros y otras composiciones de polímeros. Las mezclas de reactor y otras composiciones de polímeros en un recipiente se consideran frecuentemente como superiores a las mezclas físicas de polímeros similares. Por ejemplo, US 6.248.832 describe una composición de polímero producida en presencia de uno o más sistemas de catalizador de metaloceno estereoespecíficos y al menos un sistema de catalizador de metaloceno no estereoespecífico. El polímero resultante tiene propiedades ventajosas sobre las mezclas físicas descritas en EP 0 527 589 y US 5.539.056.

30 Así, ha habido interés en la técnica para desarrollar sistemas de múltiples catalizadores para producir nuevas composiciones de polímeros. Por ejemplo, la Patente US 5.516.848 describe el uso de dos compuestos de metales de transición basados en ciclopentadienilo diferentes activados con alumoxano o aniones no coordinantes. En particular, los ejemplos describen, entre otras cosas, compuestos catalizadores en combinación, tales como  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23}))\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ , o  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$  y  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind}_2)\text{HfMe}_2$ , (Ind=indenilo) activados con activadores tales como metilalumoxano o borato de N,N-dimetil anilinio tetraquis(pentafluorfenilo) para producir polipropilenos que tienen distribuciones de peso molecular bimodales (Mw/Mn), cantidades variadas de isotacticidad (de 12 a 52% en peso PP isotáctico en Ej 2, 3 y 4) y que tienen pesos moleculares promedio en peso por encima de 100.000 y algunos incluso tal altos como 1.200.000 para uso como termoplásticos. Asimismo, US 6.184.327 describe un elastómero termoplástico que comprende un polímero de olefina ramificado que tiene cadenas laterales cristalinas y un núcleo amorfo en el que al menos 90 por ciento en moles de las cadenas laterales son polipropileno isotáctico o sindiotáctico y al menos 80 por ciento en moles del núcleo es polipropileno atáctico producido por un proceso que comprende: a) poner en contacto, en disolución, a una temperatura de 90°C a 120°C, monómeros de propileno con una composición de catalizador que comprende un compuesto catalizador de metal de transición estereorígido, quiral, capaz de producir polipropileno isotáctico o sindiotáctico; b) copolimerizar el producto de a) con propileno y, opcionalmente, uno o más monómeros copolimerizables, en un reactor de polimerización usando un catalizador de metal de transición aquiral capaz de producir polipropileno atáctico; y c) recuperar un polímero de olefina ramificado. De manera similar, US 6.147.180 describe la síntesis de una composición de polímero termoplástico, que se produce polimerizando en primer lugar monómeros para producir al menos 40% macromonómeros terminados en vinilo y copolimerizando los macromonómeros con etileno. Además, US 6.323.284 describe un método para producir composiciones termoplásticas (mezclas de copolímeros de poliolefina cristalina y amorfa) copolimerizando alfa-olefinas y alfa, omega dienos usando dos sistemas separados de catalizador.

45 Asimismo, otros han experimentado con procesos de múltiples etapas para producir nuevas composiciones de polímero. Por ejemplo, EP 0 366 411 describe un polímero injertado que tiene un núcleo EPDM con polipropileno injertado en él en uno o más de los sitios de monómero dieno mediante el uso de un proceso de dos etapas usando un sistema de catalizador Ziegler-Natta diferente en cada etapa. Se indica que este polímero injertado es útil para mejorar las propiedades de impacto en composiciones de polipropileno mezcladas.

55 Aunque cada uno de los polímeros descritos en las referencias anteriores tiene combinaciones de propiedades interesantes, permanece una necesidad de nuevas composiciones que ofrezcan otros equilibrios de propiedades

nuevos y diferentes adaptados para una variedad de usos finales. En particular, sería deseable encontrar una composición que fuera resistente y que tuviera características adhesivas y la capacidad de ser aplicada usando tecnología y equipo de adhesivo.

Para información general en este área, se puede hacer referencia a:

- 5 1. DeSouza y Casagrande, en 2001 abordaron el asunto de sistemas de catalizador binarios en "Recent Advances in Olefin Polymerization Using Binary Catalyst Systems", Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, No. 16 (páginas 1293 a 1301). En la página 1299 indican sistemas de propileno que producen un producto "pegajoso".
- 10 2. Estudios respecto a la producción de polipropileno estereobloque usando in-situ mezclas de catalizadores de metalloceno con diferente estereoselectividad los han realizado recientemente Lieber y Brintzinger en "Propene Polymerization with Catalyst Mixtures Containing Different Ansa-Zirconocenes: Chain Transfer to Alkylaluminium Cocatalysts and Formation of Stereoblock Polymers", Macromolecules 2000, 33, No. 25 (páginas 9192-9199). Las reacciones de polimerización de propileno se realizaron usando catalizadores de metalloceno  $H_4C_2(Flu)_2ZrCl_2$ ,  $rac-Me_2Si(2-Me-4-tBu-C_5H_2)_2ZrCl_2$  y  $rac-Me_2Si(2-MeInd)_2ZrCl_2$  en presencia de MAO (metilalumoxano) o triisobutilaluminio ( $Al^iBu_3$ )/trifenilcarbenio tetraquis(perfluorofenilborato) (tritol borato) como el cocatalizador. La polimerización de propileno usando los catalizadores mezclados  $H_4C_2(Flu)_2ZrCl_2$  y  $rac-Me_2Si(2-MeInd)_2ZrCl_2$  en presencia de MAO o  $Al^iBu_3$ /tritol borato produjeron sólidos cerosos, que se pueden separar completamente en una fracción atáctica (soluble en éter dietílico) e isotáctica (insoluble). Ninguna fracción contenía ninguna combinación de patrones de pentada isotácticos y atácticos lo que indica que estas mezclas de catalizadores no forman polímeros estereobloque.
- 20 3. Aggarwal abordó los diferentes polímeros producidos en "Structures and Properties of Block Polymers and Multiphase Polymer Systems: An Overview of Present Status and Future Potential", S. L. Aggarwal, Sixth Biennial Manchester Polymer Symposium (UMIST Manchester; marzo 1976).
4. "Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts" Resconi, et al, Chem Rev. 2000, 100, 1253-1345.
- 25 Ninguna de las referencias anteriores ha abordado directamente la necesidad de adhesivos basados en poliolefina que contienen componentes tanto amorfos como cristalinos. Dichos adhesivos son deseables en la industria como un reemplazo para mezclas que requieren una cantidad significativa de agentes de adhesividad de resinas hidrocarbonadas.

Las referencias adicionales que son interesantes incluyen:

- 30 1) Patentes EP: EP 0 619 325 B1, EP 719 802 B1;
- 2) Patentes/Publicaciones US: 6.207.606, 6.258.903; 6.271.323; 6.340.703, 6.297.301, US 2001/0007896 A1, 6.184.327, 6.225.432, 6.342.574, 6.147.180, 6.114.457, 6.143.846, 5.998.547; 5.696.045; 5.350.817, US 6.569.965.
- 3) Publicaciones PCT: WO 00/37514, WO 01/81493, WO 98/49229, WO 98/32784; y WO 01/09200
- 4) "Metallocene-Based Branch-Block thermoplastic Elastomers," Markel, et al. Macromolecules 2000, Volumen 33, No. 23, páginas 8541-8548.
- 35

#### Resumen de la Invención

Esta invención se refiere a un polímero que comprende al menos 50% en moles de una o más olefinas C3 a C40, en el que el polímero tiene:

- a) un Pelado en T sobre Punto de 1 Newton o más en papel Kraft;
- 40 b) un índice de ramificación ( $g'$ ) de 0,95 o menos medido en el peso molecular promedio z ( $M_z$ ) del polímero;
- c) un  $M_w$  de 100.000 o menos; y
- d) una fracción insoluble en heptano de 70% en peso o menos, basado en el peso del polímero de partida, y la fracción insoluble en heptano tiene un índice de ramificación de 0,9 o menos según se mide en el  $M_z$  del polímero.

- Esta invención también se refiere a una composición que comprende el polímero de la invención y una o más resinas hidrocarbonadas seleccionadas del grupo que consiste en resinas hidrocarbonadas alifáticas, resinas hidrocarbonadas alifáticas modificadas con aromáticos, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas, resinas de policiclopentadieno, resinas de goma, ésteres de resinas de madera, resinas de goma, ésteres de resinas de madera, resinas de aceite tall, ésteres de resinas de aceite tall, politerpenos, politerpenos aromáticos modificados, terpenos fenólicos, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas modificadas con aromáticos, resina
- 45

alifática hidrogenada, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados y terpenos modificados y ésteres de resina hidrogenados.

Esta invención también se refiere a un gránulo que comprende el polímero o composición según la invención.

5 Esta invención también se refiere a un homopolipropileno o un copolímero de propileno y hasta 5% en moles de etileno que tiene:

a) una longitud isotáctica de 1 a 30 (la longitud isotáctica "IRL" se define como el porcentaje de pentada mmmm dividido por 0,5 x porcentaje de pentada mmmr) según se determina por RMN de Carbono 13, preferiblemente 3 a 25, más preferiblemente 4 a 20,

b) Un porcentaje de diada r de más de 20%, según se determina por RMN de Carbono 13, y

10 c) un calor de fusión entre 1 y 70 J/g.

#### Descripción Breve de los Dibujos

La Figura 1 es una ilustración de cambios en la viscosidad compleja con la temperatura cuando las muestras se enfriaron a 10 C por minuto para los Ejemplos 12, 22 y 49.

15 La Figura 2 es una ilustración gráfica de la relación entre el índice de ramificación, g', y el peso molecular para los polímeros producidos en los Ejemplos 4 y 31.

La Figura 3 es el espectro de RMN C-13 de las fracciones insolubles en heptano por soxhlet (traza superior) y solubles en hexano a temperatura ambiente (traza inferior) extraídas del Ejemplo 4.

20 La Figura 4 es el espectro de RMN C-13 de bloque ramificado aPP/scPP respecto a scPP y aPP control. Las muestras control se produjeron usando un catalizador cada vez; aPP se sintetizó usando un catalizador específico, mientras que scPP se produjo usando un catalizador estereoespecífico. La traza superior es la muestra control aPP. La traza medio es la muestra control scPP y la traza inferior es el Ejemplo 4.

La Figura 5 muestra la relación entre temperatura y viscosidad compleja de las muestras fraccionadas extraídas del ejemplo 31.

La Figura 6 es la traza DSC para el polímero del ejemplo 32 en la Tabla 6.

#### 25 Descripción Detallada

Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de ésta y para facilitar la referencia cuando se refiere que un polímero comprende una olefina, la olefina presente en el polímero es la forma polimerizada de la olefina.

En otra realización, cuando Mw es entre 15.000 y 100.000, entonces  $g' < (10^{-12}Mw^2 - 10^6Mw + 1,0178)$ .

30 En algunas realizaciones, el g' es 0,9 o menos, 0,8 o menos, 0,7 o menos, 0,6 o menos, 0,5 o menos medido en el Mz del polímero.

En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene un pico de punto de fusión (Tm) entre 40 y 250°C o entre 60 y 190°C, o entre 60 y 150°C o entre 80 y 130°C. En algunas realizaciones, el pico del punto de fusión es entre 60 y 160°C. En otras realizaciones, el pico del punto de fusión es entre 124-140°C. En otras realizaciones, el pico de la temperatura de fusión es entre 40-130°C.

35 En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene una viscosidad (también referida como una Viscosidad de Brookfield o Viscosidad de Fusión) de 90.000 mPa•s o menos a 190°C (según se mide por ASTM D 3236 a 190°C); ó 80.000 o menos, o 70.000 o menos, ó 60.000 o menos ó 50.000 o menos ó 40.000 o menos ó 30.000 o menos ó 20.000 o menos ó 10.000 o menos, ó 8.000 o menos, ó 5.000 o menos, ó 4.000 o menos, ó 3.000 o menos, ó 1.500 o menos o entre 250 y 6.000 mPa•s o entre 500 y 5.500 mPa•s o entre 500 y 3.000 mPa•s o entre 40 500 y 1.500 mPa•s y/o una viscosidad de 8.000 mPa•s o menos a 160°C (según se mide por ASTM D 3236 a 160°C); ó 7.000 o menos, ó 6.000 o menos, ó 5.000 o menos, ó 4.000 o menos, ó 3.000 o menos, ó 1.500 o menos, o entre 250 y 6.000 mPa•s o entre 500 y 5.500 mPa•s, o entre 500 y 3.000 mPa•s, o entre 500 y 1.500 mPa•s. En otras realizaciones, la viscosidad es 200.000 mPa•s o menos a 190°C, dependiendo de la aplicación. En otras realizaciones, la viscosidad es 50.000 mPa•s o menos, dependiendo de las aplicaciones.

45 En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene un calor de fusión de 70 J/g o menos, ó 60 J/g o menos, ó 50 J/g o menos; ó 40 J/g o menos, ó 30 J/g o menos, ó 20 J/g o menos y mayor de cero, o mayor de 1 J/g o mayor de 10 J/g, o entre 20 y 50 J/g.

## ES 2 394 304 T3

En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene una Dureza Shore A (según se mide por ASTM 2240) de 95 o menos, 70 o menos, ó 60 o menos, ó 50 o menos, ó 40 o menos ó 30 o menos, ó 20 o menos. En otras realizaciones, la Dureza Shore A es 5 o más, 10 o más, ó 15 o más. En determinadas aplicaciones, tales como envasado, la Dureza Shore A es preferiblemente 60-70.

- 5 En otra realización, el polímero de esta invención tiene un Mz/Mn de 2 a 200, preferiblemente 2 a 150, preferiblemente 10 a 100.

En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene una Temperatura de Fallo de Adhesión por Cizallamiento (SAFT - según se mide por ASTM 4498) de 200°C o menos, o de 40 a 150°C, ó 60 a 130°C, ó 65 a 110°C, ó 70-80°C. En determinadas realizaciones se prefieren SAFT de 130-140°C.

- 10 En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene un Pelado en T sobre Punto de entre 1 Newton a 10.000 Newtons ó 3 a 4.000 Newtons o entre 5 y 3.000 Newtons, o entre 10 y 2.000 Newtons, o entre 15 y 1.000 Newtons. El Pelado en T sobre Punto se determina según ASTM D 1876, excepto en que la muestra se produce combinando dos cortes de sustrato de papel Kraft de 1 pulgada por 3 pulgadas (2,54 cm x 7,62 cm) con un punto de adhesivo con un volumen que, cuando se comprime por debajo de un peso de 500 gramos, ocupa aproximadamente 1 pulgada cuadrada de área (1 pulgada= 2,54 cm). Una vez preparadas, todas las muestras se despegan en ensayos paralelos (a una velocidad de 2 pulgadas por minuto) por una máquina que registra la fuerza destructora de la agresión que se está aplicando. La fuerza máxima conseguida para cada muestra ensayada se registró y promedió, produciendo así la Fuerza Máxima Media que se indica como el Pelado en T sobre Punto.

- 15 En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene un tiempo de ajuste de varios días a 1 segundo, ó 60 segundos o menos, ó 30 segundos o menos, ó 20 segundos o menos, ó 15 segundos o menos, ó 10 segundos o menos, ó 5 segundos o menos, ó 4 segundos o menos, ó 3 segundos o menos, ó 2 segundos o menos ó 1 segundo o menos.

En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene un Mw/Mn de 2 a 75, ó 4 a 60, ó 5 a 50, ó 6 a 20.

- 25 En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene un Mz de 1.000.000 o menos, preferiblemente 15.000 a 1.000.000, ó 20.000 a 800.000, ó 25.000 a 350.000.

En otra realización, el polímero descrito anteriormente también puede tener una deformación en la rotura (según se mide por ASTM D-1708 a 25°C) de 50 a 1.000%, preferiblemente 80 a 200%. En algunas realizaciones, la deformación en la rotura es 100 a 500%.

- 30 En otra realización, el polímero descrito en la presente memoria tiene una resistencia a la tracción en la rotura (según se mide por ASTM D-1708 a 25°C) de 0,5 MPa o más, alternativamente 0,75 MPa o más, alternativamente 1,0 MPa o más, alternativamente 1,5 MPa o más, alternativamente 2,0 MPa o más, alternativamente 2,5 MPa o más, alternativamente 3,0 MPa o más, alternativamente 3,5 MPa o más.

- 35 En otra realización, el polímero descrito anteriormente también tiene un punto de cristalización (Tc) entre 20 y 110°C. En algunas realizaciones, la Tc es entre 70 a 100°C. En otras realizaciones, la Tc es entre 30 a 80°C. En otras realizaciones, la Tc es entre 20 a 50°C.

- 40 En otra realización, los polímeros descritos anteriormente tienen una pendiente de -0,1 o menos, preferiblemente -0,15 o menos, más preferiblemente -0,25 o menos en la traza de viscosidad compleja frente a temperatura como se muestra en la Figura 1 (según se mide por espectrómetro mecánico dinámico ARES operando a una frecuencia de 10 rad/s, con una deformación de 20% bajo una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de enfriamiento de 10°C/min) en un intervalo de temperaturas de Tc+ 10°C a Tc +40°C. La pendiente se define como una derivada de log (viscosidad compleja) respecto a la temperatura.

- 45 En otra realización, el polímero descrito anteriormente tiene una Tc que es al menos 10°C inferior a la Tm, preferiblemente al menos 20°C inferior a la Tm, preferiblemente al menos 30°C inferior a la Tm, más preferiblemente al menos 35°C inferior a la Tm.

En otra realización, algunos polímeros descritos anteriormente tienen una relación de índice de fusión (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) de 6,5 o menos, preferiblemente 6,0 o menos, preferiblemente 5,5 o menos, preferiblemente 5,0 o menos, preferiblemente 4,5 o menos, preferiblemente entre 1 y 6,0. (I<sub>10</sub> e I<sub>2</sub> se miden según ASTM 1238 D, 2,16 kg, 190°C).

- 50 En otra realización, algunos polímeros descritos anteriormente tienen un índice de fusión (según se determina por ASTM 1238 D, 2,16 kg, 190 grados C) de 25 dg/min o más, preferiblemente 50 dg/min o más, preferiblemente 100 dg/min o más, más preferiblemente 200 dg/min o más, más preferiblemente 500 dg/min o más, más preferiblemente 2.000 dg/min o más.

En otra realización, el polímero tiene un índice de fusión de 900 dg/min o más.

## ES 2 394 304 T3

En otra realización, el polímero descrito anteriormente tiene un intervalo de cristalización de 10 a 60°C de ancho, preferiblemente 20 a 50°C, preferiblemente 30 a 45°C en las trazas de DSC. En las trazas de DSC en las que hay dos o más picos que no se superponen, cada pico tiene un intervalo de cristalización de 10 a 60°C de ancho, preferiblemente 20 a 50°C, preferiblemente 30 a 45°C en las trazas de DSC.

- 5 En otra realización, el polímero producido por esta invención tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 2, preferiblemente al menos 5, preferiblemente al menos 10, incluso más preferiblemente al menos 20.

- 10 En otra realización, el polímero producido puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) unimodal, bimodal o multimodal de especies de polímero según se determina por Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC). Por bimodal o multimodal se quiere decir que la traza de SEC tiene más de un pico o puntos de inflexión. Un punto de inflexión es ese punto en el que la segunda derivada de la curva cambia de signo (por ejemplo, de negativa a positiva o viceversa).

En otra realización, el polímero descrito anteriormente tiene una Energía de activación de 8 a 15 cal/mol. La energía de activación se calculó usando las relaciones de viscosidad compleja y temperatura en la región en la que los efectos termales son responsables del incremento de la viscosidad (asumiendo una relación semejante a Arrhenius).

- 15 En otra realización, los polímeros de esta invención pueden tener una cristalinidad de al menos 5%.

En otra realización, el polímero descrito anteriormente también puede tener uno o más de los siguientes:

- a) un pico de punto de fusión entre 60 y 190°C, o entre 60 y 150°C o entre 80 y 130°C; y/o
- 20 b) una viscosidad de 8.000 mPa•s o menos a 190°C (según se mide por ASTM D 3236 a 190°C); ó 5.000 o menos, ó 4.000 o menos, ó 3.000 o menos, ó 1.500 o menos, o entre 250 y 6.000 mPa•s, o entre 500 y 5.500 mPa•s, o entre 500 y 3.000 mPa•s, o entre 500 y 1.500 mPa•s, o una viscosidad de 8.000 mPa•s o menos a 160°C (según se mide por ASTM D 3236 a 160°C); ó 7.000 o menos, ó 6.000 o menos, ó 5.000 o menos, ó 4.000 o menos, ó 3.000 o menos, ó 1.500 o menos, o entre 250 y 6.000 mPa•s, o entre 500 y 5.500 mPa•s, o entre 500 y 3.000 mPa•s, o entre 500 y 1.500 mPa•s; y/o
- 25 c) un  $H_f$  (Calor de fusión) de de 70 J/g o menos, ó 60 J/g o menos, ó 50 J/g o menos; ó 40 J/g o menos, ó 30 J/g o menos, ó 20 J/g o menos y mayor de cero, o mayor de 1 J/g, o mayor de 10 J/g, o entre 20 y 50 J/g; y/o
- d) una Dureza Shore A (según se mide por ASTM 2240) de 90 o menos, ó 80 o menos, ó 70 o menos, ó 60 o menos, ó 50 o menos, ó 40 o menos; y/o
- e) una Temperatura de Fallo de Adhesión por Cizallamiento (SAFT - según se mide por ASTM 4498) de 40 a 150°C, ó 60 a 130°C, ó 65 a 110°C, ó 70-80°C; y/o;
- 30 f) un Pelado en T sobre Punto de entre 1 Newton y 10.000 Newtons, ó 3 y 4.000 Newtons, o entre 5 y 3.000 Newtons, o entre 10 y 2.000 Newtons, o entre 15 y 1.000 Newtons; y/o
- g) un tiempo de ajuste de varios días a 0,1 segundo, ó 60 segundos o menos, ó 30 segundos o menos, ó 20 segundos o menos, ó 15 segundos o menos, ó 10 segundos o menos, ó 5 segundos o menos, ó 4 segundos o menos, ó 3 segundos o menos, ó 2 segundos o menos, ó 1 segundo o menos; y/o
- 35 h) un Mw/Mn mayor de 1 a 75, ó 2 a 60, ó 2 a 50, ó 3 a 20; y/o
- i) un Mz de 1.000.000 o menos, preferiblemente 15.000 a 500.000, ó 20.000 a 400.000, ó 25.000 a 350.000.

Las combinaciones útiles de características incluyen polímeros como se ha descrito anteriormente que tienen un Pelado en T sobre Punto de entre 1 Newton y 10.000 Newtons, ó 3 y 4.000 Newtons, o entre 5 y 3.000 Newtons, o entre 10 y 2.000 Newtons, o entre 15 y 1.000 Newtons y:

- 40 1. un Mw de 30.000 o menos, un pico de punto de fusión entre 60 y 190°C, un Calor de fusión de 1 a 70 J/g, un índice de ramificación ( $g'$ ) de 0,90 o menos medido en el Mz del polímero; y una viscosidad de fusión de 8.000 mPa•s o menos a 190°C; o
2. un Mz de 20.000 a 500.000 y una SAFT de 60 a 150°C; o
3. un Mz/Mn de 2-200 y un tiempo de ajuste de 2 segundos o menos; o
- 45 4. un  $H_f$  (calor de fusión) de 20 a 50 J/g, un Mz de 20.000-500.000 y una dureza shore de 50 o menos; o
5. un Mw/Mn mayor de 1 a 50, una viscosidad de 5.000 o menos mPa•s a 190°C; o

6. Un Mw de 50.000 o menos, un pico de punto de fusión entre 60 y 190°C, un calor de fusión de 2 a 70 J/g, un índice de ramificación (g') de 0,70 o menos medido en el Mz del polímero y una viscosidad de fusión de 8.000 mPa•s o menos a 190°C.

5 En una realización preferida, el polímero de esta invención comprende estructuras moleculares amorfas, cristalinas y en bloque ramificado.

En otra realización, el polímero producido tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) según se mide por ASTM E 1356 de 5°C o menos, preferiblemente 0°C o menos, preferiblemente -5°C o menos, alternativamente entre -5°C y -40°C, alternativamente entre -5°C y -15°C.

10 En otra realización, el polímero de esta invención tiene un contenido amorfo de al menos 50%, alternativamente al menos 60%, alternativamente al menos 70%, incluso alternativamente entre 50 y 99%. El porcentaje de contenido amorfo se determina usando medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido según ASTM E 794-85.

15 En otra realización, el polímero de esta invención tiene una cristalinidad de 40% o menos, alternativamente 30% o menos, alternativamente 20% o menos, incluso alternativamente entre 10% y 30%. El porcentaje de contenido de cristalinidad se determina usando medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido según ASTM E 794-85. En otra realización, los polímeros descritos en la presente memoria tienen un porcentaje de cristalinidad de entre 5 y 40%, alternativamente entre 10% a 30%.

20 En otra realización, el polímero producido por esta invención tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 1,5, preferiblemente al menos 2, preferiblemente al menos 5, preferiblemente al menos 10, incluso alternativamente al menos 20. En otras realizaciones, el Mw/Mn es 20 o menos, 10 o menos, incluso 5 o menos. La distribución del peso molecular depende generalmente de los catalizadores usados y de condiciones del proceso tales como temperatura, concentración de monómero, proporción de los catalizadores, si se usan múltiples catalizadores, y presencia o ausencia de hidrógeno. El hidrógeno puede usarse en cantidades de hasta 2% en peso, pero se usa preferiblemente en niveles de 50 a 500 ppm.

25 En otra realización, se encuentra que el polímero producido tiene al menos dos fracciones de peso molecular que están presentes en más de 2% en peso, preferiblemente más de 20% en peso, basado cada uno en el peso del polímero según se mide por Cromatografía de Permeación en Gel. Las fracciones pueden identificarse en la traza de GPC observando dos poblaciones distintas de pesos moleculares. Un ejemplo sería una traza de GPC que muestra un pico a 20.000 Mw y otro pico a 50.000 Mw en el que el área bajo el primer pico representa más de 2% en peso del polímero y el área bajo el segundo pico representa más de 2% en peso del polímero.

30 En otra realización, el polímero de esta invención tiene 20% en peso o más (basado en el peso del polímero de partida) de fracción soluble en hexano a temperatura ambiente y 70% en peso o menos, preferiblemente 50% en peso o menos de insolubles en heptano en ebullición por Soxhlet, basado en el peso del polímero. El insoluble en heptano por Soxhlet se refiere a una de las fracciones obtenidas cuando una muestra se fracciona usando una técnica de sucesivas extracciones con disolvente. Los fraccionamientos se llevan a cabo en dos etapas: una implica extracción con disolvente a temperatura ambiente, la otra extracción por soxhlet. En la extracción con disolvente a temperatura ambiente, aproximadamente un gramo del polímero se disuelve en 50 ml de disolvente (por ejemplo, hexano) para aislar las especies de polímero amorfas o de muy bajo peso molecular. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 12 horas. La fracción soluble se separa del material insoluble usando filtración en vacío. El material insoluble se somete a un procedimiento de extracción por Soxhlet. Éste implica la separación de las fracciones de polímero basado en su solubilidad en varios disolventes que tienen puntos de ebullición desde justo por encima de temperatura ambiente hasta 110°C. El material insoluble de la extracción con disolvente a temperatura ambiente se extrae en primer lugar con un disolvente tal como hexano y heptano (Soxhlet); el material extraído se recupera evaporando el disolvente y pesando el residuo. La muestra insoluble se extrae con un disolvente que tiene una temperatura de ebullición mayor tal como heptano y después de evaporar el disolvente, se pesa. Los insolubles y el dedal de la etapa final se secan al aire en una campana para evaporar la mayor parte del disolvente y se secan en un horno de vacío purgado con nitrógeno. La cantidad de insoluble que permanece en el dedal se calcula, siempre que se sepa el peso tara del dedal.

45 Los polímeros producidos en esta invención tienen una fracción insoluble en heptano de 70% en peso o menos, basado en el peso del polímero de partida y la fracción insoluble en heptano tiene un índice de ramificación (g') de 0,9 (preferiblemente, 0,7) o menos según se mide en el Mz del polímero. En una realización preferida, la composición también tiene al menos 20% en peso de fracción soluble en hexano, basado en el peso del polímero de partida. En otra realización, los polímeros producidos en esta invención tienen una fracción insoluble en heptano de 70% en peso o menos, basado en el peso del polímero de partida y un Mz entre 20.000 y 5.000.000 de la parte insoluble en heptano. En una realización preferida, la composición también tiene al menos 20% en peso de fracción soluble en hexano, basado en el peso del polímero de partida. En otra realización, los polímeros producidos tienen una parte soluble en hexano de al menos 20% en peso, basado en el peso del polímero de partida.

Para facilitar la referencia, el polímero producido por el segundo catalizador que tiene al menos 20% cristalinidad también puede referirse como el "polímero semi-cristalino" y el polímero producido por el primer componente catalizador que tiene una cristalinidad de menos de 5% puede referirse como el "polímero amorfo".

5 En otra realización de esta invención, el polímero producido tiene un patrón de viscosidad compleja-temperatura de tres zonas característico, como se muestra en la Figura 1. La dependencia de la temperatura de la viscosidad compleja se midió usando un espectrómetro mecánico dinámico ARES operando a una frecuencia de 10 rad/s, con una deformación de 20% bajo una atmósfera de nitrógeno, y una velocidad de enfriamiento de 10<sup>0</sup>C/min. La muestra se fundió en primer lugar y se enfrió gradualmente hasta temperatura ambiente mientras se monitorizaba el aumento de la viscosidad compleja. Por encima del punto de fusión, que es típico de la temperatura de procesamiento del polímero, la viscosidad compleja es relativamente baja (Zona I) y se incrementa gradualmente al disminuir la temperatura. En la zona II, aparece un incremento brusco de la viscosidad compleja al caer la temperatura. La tercera zona (Zona III) es la zona de la alta viscosidad compleja, que aparece a temperaturas menores correspondientes a las temperaturas de aplicación (uso final). En la Zona III la viscosidad compleja es alta y varía ligeramente con una disminución adicional de la temperatura. Dicho perfil de la viscosidad compleja proporciona, en aplicaciones adhesivas termofusibles, una combinación deseable de tiempo de abertura largo en las temperaturas de procesamiento y tiempo de ajuste rápido a temperaturas menores.

20 En una realización preferida, los polímeros producidos en la presente memoria que tienen menos de 1% en moles de etileno, tienen al menos 2% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, preferiblemente 4% en moles, preferiblemente 6% en moles, más preferiblemente 8% en moles, más preferiblemente 10% en moles, más preferiblemente 12% en moles, más preferiblemente 15% en moles, más preferiblemente 18% en moles, más preferiblemente 5% en moles según se mide por RMN de Carbono 13 como se describe más adelante.

25 En otra realización, los polímeros producidos en la presente memoria que tienen entre 1 y 10% en moles de etileno, tienen al menos 2+X% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, preferiblemente 4+X% en moles, preferiblemente 6+X% en moles, más preferiblemente 8+X% en moles, más preferiblemente 10+X% en moles, más preferiblemente 12+X% en moles, más preferiblemente 15+X% en moles, más preferiblemente 18+X% en moles, más preferiblemente 20+X% en moles, en el que X es el % en moles de etileno y las unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> se determinan por RMN de Carbono 13 como se describe más adelante.

30 En una realización preferida, los polímeros producidos en la presente memoria, que tienen menos de 1% en moles de etileno, tienen un componente amorfo (que se define como la parte de la composición de polímero que tiene una cristalinidad de menos de 5%) que contiene al menos 3% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, preferiblemente 4% en moles, preferiblemente 6% en moles, más preferiblemente 8% en moles, más preferiblemente 10% en moles, más preferiblemente 12% en moles, más preferiblemente 15% en moles, más preferiblemente 18% en moles, más preferiblemente 20% en moles según se mide por RMN de Carbono 13 como se describe más adelante.

35 En otra realización, los polímeros producidos en la presente memoria que tienen entre 1 y 10% en moles de etileno, tienen un componente amorfo (que se define como la parte de la composición de polímero que tiene una cristalinidad de menos de 20%) que contiene al menos 3+X% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, preferiblemente 4+X% en moles, preferiblemente 6+X% en moles, más preferiblemente 8+X% en moles, más preferiblemente 10+X% en moles, más preferiblemente 12+X% en moles, más preferiblemente 15+X% en moles, más preferiblemente 18+X% en moles, más preferiblemente 20+X% en moles, en el que X es el % en moles de etileno y las unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> se determinan por RMN de Carbono 13 como se describe más adelante.

#### Monómeros

En una realización preferida, el polímero comprende un homopolímero o copolímero de olefina, que comprende una o más alfa olefinas C3 a C40. En otra realización preferida, el polímero de olefina comprende además uno o más comonómeros de diolefina, preferiblemente unas o más diolefinas C4 a C40.

45 En una realización preferida, el polímero comprende un homopolímero o copolímero de olefina, que tiene menos de 5% en moles de etileno y que comprende una o más alfa olefinas C3 a C40. En otra realización preferida, el polímero de olefina, que tiene menos de 5% en moles de etileno, comprende además uno o más comonómeros de diolefina, preferiblemente unas o más diolefinas C4 a C40.

50 En una realización preferida, el polímero producido en la presente memoria es un homopolímero o copolímero de propileno. El comonómero es preferiblemente un monómero C4 a C20 lineal, ramificado o cíclico y, en una realización, es una alfa-olefina C4 a C12 lineal o ramificada, preferiblemente buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil penteno-1 ó 3,5,5-trimetil-hexeno-1. El etileno puede estar presente en 5% en moles o menos.

55 En otra realización, el polímero producido en la presente memoria es un copolímero de una o más alfa-olefinas proquirales C3 a C30 lineales o ramificadas o anillo C5 a C30 que contiene olefinas o combinaciones de éstas capaces de polimerizarse por catalizadores estereoespecíficos y no estereoespecíficos. Proquiral, tal y como se usa

en la presente memoria, se refiere a monómeros que favorecen la formación de polímero isotáctico o sindiotáctico cuando se polimerizan usando catalizador(es) estereoespecífico(s).

El resto olefínico polimerizable puede ser lineal, ramificado, que contiene ciclos o una mezcla de estas estructuras. Las alfa-olefinas lineales preferidas incluyen alfa-olefinas C3 a C8, más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, incluso más preferiblemente propileno ó 1-buteno. Las alfa-olefinas ramificadas preferidas incluyen 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, y 3,5,5-trimetil-1-hexeno, 5-etil-1-noneno. Los monómeros que contienen grupos aromáticos preferidos contienen hasta 30 átomos de carbono. Los monómeros que contienen grupos aromáticos adecuados comprenden al menos una estructura aromática, preferiblemente de una a tres, más preferiblemente un resto fenilo, indenilo, fluorenilo o naftilo. El monómero que contiene grupos aromáticos comprende además al menos un enlace doble polimerizable de manera que después de la polimerización, la estructura aromática colgará del núcleo de polímero. El monómero que contiene grupos aromáticos puede estar además sustituido con uno o más grupos hidrocarbilo incluyendo pero no limitado a grupos alquilo C1 a C10. Además, dos sustituciones adyacentes pueden estar unidas para formar una estructura de anillo. Los monómeros que contienen grupos aromáticos preferidos contienen al menos una estructura aromática unida a un resto olefínico polimerizable. Los monómeros aromáticos particularmente preferidos incluyen estireno, alfa-metilestireno, paraalquilestirenos, viniltoluenos, vinilnaftaleno, alil benceno e indeno, especialmente estireno, parametil estireno, 4-fenil-1-buteno y alil benceno.

También se prefieren los monómeros que contienen grupos cíclicos no aromáticos. Estos monómeros pueden contener hasta 30 átomos de carbono. Los monómeros que contienen grupos cíclicos no aromáticos adecuados tienen preferiblemente al menos un grupo olefínico polimerizable que está colgando de la estructura cíclica o es parte de la estructura cíclica. La estructura cíclica también puede estar además sustituida con uno o más grupos hidrocarbilo tales como pero no limitado a grupos alquilo C1 a C10. Los monómeros que contienen grupos cíclicos no aromáticos preferidos incluyen vinilciclohexano, vinilciclohexeno, vinilnorborneno, etiliden norborneno, ciclopentadieno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclobuteno y viniladamantano.

Los monómeros de diolefina preferidos útiles en esta invención incluyen cualquier estructura hidrocarbonada, preferiblemente C4 a C30, que tiene al menos dos enlaces insaturados, en el que al menos dos de los enlaces insaturados se incorporan fácilmente en un polímero por catalizador(es) estereoespecífico(s) o no estereoespecífico(s). Se prefiere además que los monómeros de diolefina se seleccionen de monómeros alfa, omega-dieno (es decir, monómeros di-vinil). Más preferiblemente, los monómeros de diolefina son monómeros di-vinil lineales, lo más preferiblemente los que contienen de 4 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos preferidos incluyen butadieno, pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacotadieno, los dienos particularmente preferidos incluyen 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, y polibutadienos de bajo peso molecular (Mw menor de 1.000 g/mol). Los dienos cíclicos preferidos incluyen ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etiliden norborneno, divinilbenceno, diciclopentadieno o diolefinas superiores que contienen anillo con o sin sustituyentes en varias posiciones del anillo.

En una realización preferida, uno o más dienos están presentes en el polímero producido en la presente memoria hasta 10% en peso, preferiblemente a 0,00001 a 1,0% en peso, preferiblemente 0,002 a 0,5% en peso incluso más preferiblemente 0,003 a 0,2% en peso basado en el peso total de la composición. En algunas realizaciones, 500 ppm o menos de dieno se añaden a la polimerización, preferiblemente 400 ppm o menos, preferiblemente 300 ppm o menos. En otras realizaciones, al menos 50 ppm de dieno se añaden a la polimerización, ó 100 ppm o más ó 150 ppm o más.

En una realización preferida, el polímero de olefina es homopolipropileno. En otra realización preferida, el polímero de olefina comprende propileno, etileno, preferiblemente menos de 5% en moles de etileno, y al menos un comonómero de divinilo. En otra realización preferida, el polímero de olefina comprende propileno y al menos un comonómero de divinilo.

En otra realización, el polímero de olefina comprende:

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

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

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

En una realización preferida, el primer monómero comprende una o más alfa-olefinas C3 a C8 lineales, ramificadas o cíclicas, incluyendo propileno, buteno (y todos los isómeros de éste), penteno (y todos los isómeros de éste), hexeno (y todos los isómeros de éste), hepteno (y todos los isómeros de éste) y octeno (y todos los isómeros de éste). Los monómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 5 En una realización preferida, el comonómero comprende una o más alfa-olefinas C2 a C40 lineales, ramificadas o cíclicas (siempre que el etileno, si está presente, está presente a 5% en moles o menos), incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, estireno, 3,5,5-trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, norborneno y ciclopenteno.

- 10 En una realización preferida, el termonómero comprende una o más alfa-olefinas C2 a C40 lineales, ramificadas o cíclicas (preferiblemente el etileno, si está presente, está presente a 5% en moles o menos). incluyendo, pero no limitado a, etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,4-pentadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, estireno, 3,5,5-trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1 y ciclopentadieno.

- 15 En una realización preferida, el polímero comprende propileno y de 0 a 50% en moles de etileno, preferiblemente de 0 a 30% en moles de etileno, más preferiblemente de 0 a 15% en moles de etileno, más preferiblemente de 0 a 10% en moles de etileno, más preferiblemente de 0 a 5% en moles de etileno.

- 20 En una realización preferida, el polímero comprende propileno y de 0 a 50% en moles de buteno, preferiblemente de 0 a 30% en moles de buteno, más preferiblemente de 0 a 15% en moles de buteno, más preferiblemente de 0 a 10% en moles de buteno, más preferiblemente de 0 a 5% en moles de buteno.

En una realización preferida, el polímero comprende propileno y de 0 a 50% en moles de hexeno, preferiblemente de 0 a 30% en moles de hexeno, más preferiblemente de 0 a 15% en moles de hexeno, más preferiblemente de 0 a 10% en moles de hexeno, más preferiblemente de 0 a 5% en moles de hexeno.

#### Proceso

- 25 Esta invención también se refiere a un proceso continuo para producir el polímero de la invención que comprende:

1) seleccionar un primer componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 5% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas;

2) seleccionar un segundo componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 20% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas;

- 30 3) poner en contacto los componentes catalizadores en presencia de uno o más activadores con una o más olefinas C3 a C40,

4) a una temperatura mayor de 100<sup>o</sup>C, y

5) en un tiempo de residencia de 120 minutos o menos;

6) en el que la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 50:1;

- 35 7) en el que la actividad de los componentes catalizadores es al menos 50 kilogramos de polímero por gramo de los compuestos catalizadores; y en el que al menos 80% de las olefinas se convierten en el polímero de la invención.

Esta invención se refiere además a un proceso continuo para preparar un polímero adhesivo que comprende:

1) seleccionar un primer componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 5% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas;

- 40 2) seleccionar un segundo componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 20% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas;

3) poner en contacto, en un disolvente y en una zona de reacción en las condiciones de polimerización seleccionadas, los componentes catalizadores en presencia de uno o más activadores con una o más olefinas C3 a C40, y, opcionalmente, una o más diolefinas,

- 45 4) a una temperatura mayor de 100<sup>o</sup>C, y

5) en un tiempo de residencia de 120 minutos o menos;

6) en el que la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 50:1;

- 7) en el que la actividad de los componentes catalizadores es al menos 50 kilogramos de polímero por gramo de los compuestos catalizadores; y en el que al menos 80% de las olefinas se convierten en polímero;
- 8) tomar disolución de polímero de la zona de reacción;
- 9) eliminar al menos 10% de disolvente de la disolución de polímero;
- 5 10) parar la reacción;
- 11) desvolatilizar la disolución de polímero para formar polímero fundido de la invención,
- 12) combinar el polímero fundido y uno o más aditivos en un mezclador estático;
- 13) retirar la combinación de polímero del mezclador estático; y
- 14) peletizar o granular la combinación de polímero.
- 10 En otra realización, el primer componente catalizador es capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 5% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas y el segundo componente catalizador es capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 20% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas.
- 15 En otra realización, al menos 20% o más de las olefinas se convierten en polímero, preferiblemente 20% o más, más preferiblemente 60% o más, más preferiblemente 75% o más, más preferiblemente 85% o más, más preferiblemente 95% o más.
- En una realización preferida, el proceso descrito anteriormente tiene lugar en un proceso de polimerización en una fase de disolución, fase de suspensión de sólidos o en masa.
- 20 Por continuo se quiere decir un sistema que opera (o se pretende que opere) sin interrupción o cese. Por ejemplo, un proceso continuo para producir un polímero sería uno en el que los reactantes se introducen continuamente en uno o más reactores y el producto de polímero se recoge continuamente.
- En otra realización preferida, en el proceso descrito anteriormente, las concentraciones de los reactantes varían un 20% o menos en la zona de reacción durante el tiempo de residencia, preferiblemente un 15% o menos, más preferiblemente un 10% o menos. En una realización preferida, la concentración del o de los monómeros permanece constante en la zona de reacción durante el tiempo de residencia. Preferiblemente, la concentración del o de los monómeros varía un 20% o menos, preferiblemente un 15% o menos, más preferiblemente un 10% o menos, más preferiblemente un 5% o menos.
- 25 En una realización preferida, la concentración de los componentes catalizadores permanece constante en la zona de reacción durante el tiempo de residencia. Preferiblemente, la concentración del o de los monómeros varía un 20% o menos, preferiblemente un 15% o menos, más preferiblemente un 10% o menos, más preferiblemente un 5% o menos.
- 30 En una realización preferida, la concentración del o de los activadores permanece constante en la zona de reacción durante el tiempo de residencia. Preferiblemente, la concentración del o de los monómeros varía un 20% o menos, preferiblemente un 15% o menos, más preferiblemente un 10% o menos, más preferiblemente un 5% o menos.
- 35 En otra realización preferida, un tercer catalizador (o más) puede estar presente en los procesos descritos anteriormente. El tercer catalizador puede ser cualquiera de los componentes catalizadores listados en la presente memoria. Los terceros catalizadores preferidos incluyen catalizadores que son capaces de producir ceras. Otros terceros catalizadores preferidos pueden incluir cualquier catalizador descrito en la presente memoria. Se puede seleccionar dos o más catalizadores para producir varios macromonómeros que tienen extremos reactivos, usados en combinación con un catalizador que puede polimerizar dichos macromonómeros. Se puede seleccionar dos o más catalizadores que pueden polimerizar macromonómeros y un catalizador que puede producir macromonómeros con extremos reactivos. Asimismo, también se podrían seleccionar tres catalizadores que producen diferentes polímeros en las mismas condiciones de reacción. Por ejemplo, se podría seleccionar un catalizador que produce un polímero algo cristalino, uno que produce un polímero muy cristalino y uno que produce un polímero amorfo, cualquiera de los cuales puede producir macromonómeros con extremos reactivos o polimerizar polímeros que tienen extremos reactivos. De manera similar, se podrían seleccionar dos catalizadores, uno que produce polímeros cristalinos y uno que produce un polímero amorfo, cualquiera de los cuales puede producir macromonómeros con extremos reactivos o polimerizar polímeros que tienen extremos reactivos. Asimismo, se podría seleccionar un catalizador que produce un polímero algo cristalino, uno que produce una cera y uno que produce un polímero amorfo, cualquiera de los cuales puede producir macromonómeros con extremos reactivos o polimerizar polímeros que tienen extremos reactivos.
- 40
- 45
- 50

Por zona de reacción se quiere decir un área en la que pueden reaccionar el catalizador activado y los monómeros.

Por macromonómeros que tienen extremos reactivos se quiere decir un polímero que tiene doce o más átomos de carbono (preferiblemente 20 o más, más preferiblemente 30 o más, más preferiblemente entre 12 y 8.000 átomos de carbono) y que tiene un grupo terminal vinilo, vinilideno, vinileno u otro que puede polimerizarse en una cadena de polímero creciente. Por capaz de polimerizar macromonómeros que tienen extremos reactivos se quiere decir un componente catalizador que puede incorporar un macromonómero (que tienden a ser moléculas más grandes que un típico monómero único tal como etileno o propileno), que tiene un extremo reactivo en una cadena de polímero creciente. Las cadenas que terminan en vinilo son generalmente más reactivas que las cadenas terminadas en vinileno o vinilideno.

En una realización particular, la presente invención está dirigida a un polímero de poliolefina producido por copolimerización de una o más alfa-olefinas  $C_3$  o superiores y/o uno o más monómeros de di-vinilo y, opcionalmente, hasta 5% en moles de etileno, en presencia de al menos un sistema catalizador estereoespecífico y al menos otro sistema catalizador en el mismo medio de polimerización. Preferiblemente, las polimerizaciones se realizan simultáneamente en presencia de ambos catalizadores. El polímero así producido puede contener segmentos de polímero amorfos y segmentos de polímero cristalinos en los que al menos algunos de los segmentos están unidos. Típicamente, los segmentos de polímero amorfos y cristalinos son copolímeros de una o más alfa-olefinas (que incluyen opcionalmente hasta 5% en moles de etileno) y/o uno o más monómeros que tienen al menos dos enlaces olefínicamente insaturados. Estos dos enlaces insaturados son adecuados para y se incorporan fácilmente en una cadena de polímero creciente por polimerización de coordinación usando el primer o segundo sistema de catalizadores independientemente de manera que la di-olefina se incorpora en los segmentos de polímero producidos por ambos catalizadores en el sistema de catalizadores mixto según esta invención. En una realización preferida, estos monómeros que tienen al menos dos enlaces olefínicamente insaturados son di-olefinas, preferiblemente monómeros de di-vinilo. El entrecruzamiento de al menos una parte de la mezcla de los segmentos de polímero se cree que se consigue durante la polimerización de la composición por incorporación de una parte de los comonómeros de di-vinilo en dos segmentos de polímero, produciendo así un entrecruzamiento entre estos segmentos.

En otra realización, las composiciones de poliolefina en bloque ramificada que contienen componentes amorfos y semi-cristalinos pueden prepararse en un único reactor para rendir el equilibrio de propiedades deseado. En particular, pueden producirse estructuras ramificadas aPP-g-scPP in-situ en un reactor de disolución continua usando catalizadores mezclados y propileno como la alimentación preferida. En una realización, pueden seleccionarse catalizadores del grupo 4 de bis-indenilo con puente estereoespecíficos para producir macromonómeros PP cristalinos. (Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos son a la Tabla publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985). Puede usarse un catalizador del grupo 4 heteroátomo mono-ciclopentadienilo con puente para producir un núcleo PP amorfo (aPP) mientras se incorporan simultáneamente parte de los macromonómeros semi-cristalinos (scPP). Se piensa que esto produce una estructura aPP-g-scPP en la que la "-g-" indica que los tipos de polímeros están al menos parcialmente injertados. Mediante la selección de los catalizadores, las condiciones de la reacción de polimerización y/o mediante la introducción de un modificador dieno, los componentes amorfos y cristalinos pueden unirse entre sí para producir varias estructuras en bloque ramificadas. Para ser incorporado eficazmente en una cadena creciente, se prefiere un macromonómero con grupo final vinilo. También pueden usarse otros tipos de final de cadena e insaturaciones (vinileno y vinilideno). Aunque no se pretende la vinculación a ninguna teoría, el copolímero en bloque ramificado se cree que comprende un núcleo amorfo que tiene cadenas laterales cristalinas que se originan de los macromonómeros scPP y las cadenas laterales se cree que son macromonómeros de polipropileno, que pueden prepararse en condiciones de polimerización en disolución con catalizadores adecuados para preparar polipropileno isotáctico o sindiotáctico.

Un proceso de reacción preferido para producir macromonómeros de polipropileno que tienen niveles altos de insaturación vinílica terminal se describe en la patente U.S. 6.117.962. Los catalizadores que se usan típicamente son metallocenos estereorígidos, quirales o asimétricos, con puente. Véase, por ejemplo, Pat. U.S. No. 4.892.851, Pat. U.S. No. 5.017.714, Pat. U.S. No. 5.132.281, Pat. U.S. No. 5.296.434, Pat. U.S. No. 5.278.264, Pat. U.S. No. 5.304.614, Pat. U.S. No. 5.510.502, WO-A-(PCT/US92/10066), WO-A-93/19103, EP-A2-0 577 581, EP-A1-0 578 838, y la bibliografía académica "The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts", Spaleck, W., et al., Organometallics 1994, 13, 954-963, y "ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands-Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Lengths", Brinzinger, H., et al., Organometallics 1994, 13, 964-970, y los documentos referidos en ellas.

En algunas realizaciones, el primer catalizador que comprende un compuesto pre-catalizador de metal de transición estereorígido usado para producir los macromonómeros de polipropileno semi-cristalinos de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en zirconocenos o hafnocenos bis(indenilo) racémicos con puente. En otra realización, el compuesto pre-catalizador de metal de transición es un rac-dimetilsililbis(indenilo) zirconoceno o hafnoceno con puente. En otra realización, el compuesto pre-catalizador de metal de transición es un dicloruro de o dimetil rac-dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenilo) zirconio o hafnio. En otra realización preferida, el catalizador de metal de transición es un rac-dimetilsilil bis(indenil) hafnoceno con puente tal como dimetil o dicloruro de rac-dimetilsilil bis(indenil)hafnio.

Se cree que la fracción del bloque ramificado y el nivel de ramificación dependen de la disponibilidad de los macromonómeros con extremo de cadena insaturado y la capacidad de incorporación de los macromonómeros del catalizador específico. Para incrementar la población de una composición en bloque ramificada de aPP-g-scPP, se opera típicamente en una ventana de proceso que favorece la producción e inserción de los macromonómeros. Dichas condiciones se han descrito en la patente U.S. 6.117.962 y en el artículo publicado por W. Weng et al., Macromol. Rapid Commun., 2000, 21, 1103-1107 y se ilustran adicionalmente por los ejemplos que allí aparecen.

5

También se cree que cuanto más alta es la población de macromonómeros scPP terminados en vinilo mayor es la probabilidad de obtenerlos incorporados en un núcleo aPP y, por lo tanto, mayor es la población de bloque ramificado.

10 Para incrementar más la población de los macromonómeros que tienen extremos de cadena vinilo pueden introducirse en el medio de reacción monómeros de diolefina. El producto resultante es típicamente una mezcla comprendida por segmentos de polipropileno isotáctico, segmentos de polipropileno atáctico y una población incrementada de especies en bloque ramificadas que resultan de los acoplamientos adicionales conseguidos por el agente de entrecruzamiento diolefina.

15 Entrecruzamiento se refiere típicamente a la conexión de dos segmentos de polímero por incorporación de cada enlace doble de un monómero de diolefina en dos segmentos de polímero diferentes. Los segmentos de polímero así conectados pueden ser el mismo o diferente, respecto a su cristalinidad. Tres o más segmentos de polímero también pueden conectarse por la incorporación de dos o más diolefinas en un segmento de polímero en dos segmentos de polímero diferentes.

20 Una consideración para la selección del monómero, o combinaciones de monómeros, es que, tanto los segmentos de polímero cristalinos como amorfos pueden formarse con la selección de dos o más sistemas de catalizadores diferentes. En algunas realizaciones, se desea además que el nivel de incorporación del monómero de diolefina, si está presente, en los segmentos cristalinos esté limitado a una cantidad que no alterará sustancialmente su cristalinidad. El agente de acoplamiento diolefina se mantiene típicamente en un mínimo para asegurar que la composición global tenga una viscosidad de 8.000 mPa•s o menos para algunas aplicaciones adhesivas.

25

Como se ha mencionado anteriormente, para incrementar la población de composición en bloque ramificada aPP-g-scPP, se opera típicamente en una ventana de proceso que favorece la producción e inserción de los macromonómeros. Las condiciones favorables incluyen:

1) Alta concentración de catalizador que produce los macromonómeros terminados en vinilo semi-cristalinos, y/o

30

2) Ajustar la proporción Al/metál; y/o

3) Alta temperatura de operación; y/o

4) Estructura del catalizador que tenga una alta afinidad por la incorporación de los macromonómeros; y/o

5) Tiempo de residencia relativamente largo; y/o

35 6) Alta conversión de monómeros (la condición de ausencia del monómero aumenta la inserción del macromonómero); y/o

7) Adición de modificador (dieno) para aumentar la población de macromonómeros terminados en vinilo.

Otro método para aumentar las composiciones en bloque ramificadas aPP-g-scPP es añadir un agente de transferencia de cadena que transfiere un grupo vinilo al final de la cadena de polímero mientras desactiva el catalizador. Dichos agentes de transferencia de cadena incluyen, pero no están limitados a, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, bromuro de vinilo. En el proceso, el catalizador se reactiva por la presencia de un activador alquilo de aluminio tal como un alumoxano (típicamente metilalumoxano).

40

De manera similar, las características de fusión y cristalización pueden controlarse mediante la selección de los catalizadores, adición de comonómero y cambios en las condiciones del proceso tales como temperatura y proporción entre los catalizadores si se usa más de un catalizador.

#### 45 **Compuestos Catalizadores**

En la práctica de esta invención puede usarse cualquier compuesto catalizador que pueda producir la especie de polímero deseada. En la descripción de la presente memoria, el compuesto de metal de transición puede describirse como un precursor de catalizador, un compuesto pre-catalizador o un compuesto catalizador y estos términos se usan indistintamente. Un sistema catalizador es una combinación de un precursor de catalizador y un activador.

#### 50 **Compuestos Catalizadores y Selección**

Cualquier compuesto pre-catalizador (compuesto precursor del catalizador) que puede producir la especie de polímero deseada puede usarse en la práctica de esta invención. Los compuestos pre-catalizadores que pueden utilizarse en el proceso de la invención incluyen compuestos de metal de transición metaloceno (que contienen uno, dos o tres ligandos ciclopentadienilo por átomo de metal), compuestos de metal de transición temprano no metaloceno (incluyendo aquellos con ligando de tipo amida y/o fenóxido), compuestos de metal de transición final no metaloceno (incluyendo aquellos con ligandos diimina o diiminapiridilo) y otros compuestos de metal de transición.

Generalmente, los compuestos metaloceno con ligando voluminoso (pre-catalizadores) útiles en esta invención incluyen compuestos sandwich mitad y completos que tienen uno o más ligandos voluminosos unidos al menos a un átomo de metal. Típicamente, los compuestos metaloceno con ligando voluminoso se describen generalmente como que contienen uno o más ligandos voluminosos y uno o más grupos salientes unidos al menos a un átomo de metal. Los ligandos voluminosos se representan generalmente por uno o más anillos abiertos, acíclicos o fusionados o sistemas de anillos una combinación de éstos. Estos ligandos voluminosos, preferiblemente el anillo(s) o sistema(s) de anillo(s) están compuestos típicamente por átomos seleccionados de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente los átomos se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio o una combinación de éstos. Los más preferiblemente, el anillo(s) o sistema(s) de anillo(s) están compuestos por átomos de carbono tal como, pero no limitado a, los ligandos ciclopentadienilo o estructuras de ligando de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de ligando que funciona de manera similar tal como un ligando pentadienilo, un ciclooctatetraendilo, un ciclobutadienilo o un alilo sustituido. Otros ligandos que pueden funcionar de manera similar a un ligando de tipo ciclopentadienilo incluyen amidas, fosfidas, iminas, fosfiniminas, amidinatos y fenóxidos orto-sustituídos. El átomo de metal se selecciona preferiblemente de los Grupos 3 a 15 y/o serie lantánido o actínido de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, el metal es un metal de transición de los Grupos 3 a 12, más preferiblemente Grupos 4, 5 y 6 y lo más preferiblemente el metal de transición es del grupo 4.

En una realización, la composición de catalizador útil en la invención incluye uno o más compuestos catalizadores metaloceno con ligando voluminoso representados por la fórmula:



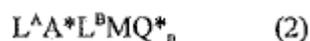
en la que M es un átomo de metal de la Tabla Periódica de los Elementos y puede ser un metal del Grupo 3 a 12 o de la serie lantánido o actínido de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6, más preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, incluso más preferiblemente M es zirconio, hafnio o titanio. Los ligandos voluminosos,  $L^A$  y  $L^B$ , son anillo(s) o sistema(s) de anillo(s) abiertos, acíclicos o fusionados que son cualquier sistema de ligando secundario, incluyendo ligandos ciclopentadienilo o ligandos de tipo ciclopentadienilo no sustituidos o sustituidos, ligandos del tipo ciclopentadienilo sustituidos con heteroátomo y/o que contienen heteroátomo. Los ejemplos no limitativos de ligandos voluminosos incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos ciclopentafenantreneilo, ligandos indenilo, ligandos bencindenilo, ligandos fluorenilo, ligandos dibenzo[b,h]fluorenilo, ligandos benzo[b]fluorenilo, ligandos ciclooctatetraendilo, ligandos ciclopentaciclododeceno, ligandos azenilo, ligandos azuleno, ligandos pentaleno, ligandos fosfoilo, fosfinimina (WO 99/40125), ligandos pirrolilo, ligandos pirozolilo, ligandos carbazolilo y ligandos boratobenceno, incluyendo versiones hidrogenadas de éstos, por ejemplo ligandos tetrahidroindenilo. En una realización,  $L^A$  y  $L^B$  pueden ser cualquier otra estructura de ligando capaz de unión  $\pi$  a M. En otra realización más, el peso molecular atómico (MW) de  $L^A$  o  $L^B$  supera 60 a.m.u., preferiblemente mayor de 65 a.m.u. En otra realización,  $L^A$  y  $L^B$  pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, azufre y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar un anillo o sistema de anillo abierto, acíclico o preferiblemente fusionado, por ejemplo, un ligando heterociclopentadienilo secundario. Otros ligandos voluminosos  $L^A$  y  $L^B$  incluyen pero no están limitados a, amidas, fosfidas, alcóxidos, arilóxidos, imidas, carbolidas, borolidas, porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazomacrociclos voluminosos. Independientemente, cada  $L^A$  y  $L^B$ , puede ser el mismo tipo o diferente de ligando voluminoso que está unido a M. En una realización de Fórmula I sólo uno de cada  $L^A$  o  $L^B$  está presente.

Independientemente, cada  $L^A$  y  $L^B$ , puede no estar sustituido o estar sustituido con una combinación de grupos sustituyentes  $R^*$ . Los ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes  $R^*$  incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales o ramificados, radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcocarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbomoilo, radicales alquil o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino o combinaciones de éstos. En una realización preferida, los grupos sustituyentes  $R^*$  tienen hasta 50 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente de 1 a 30 carbonos, que también pueden estar sustituidos con halógenos o heteroátomos. Los ejemplos no limitativos de sustituyentes alquilo  $R^*$  incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo, incluyendo todos sus isómeros por ejemplo butilo terciario o isopropilo. Otros radicales hidrocarbilo incluyen fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo y metildietilsililo y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo incluyendo tris(trifluorometil)sililo, metil-bis(difluorometil)sililo y bromometildimetilgermilo; y radicales boro disustituidos incluyendo dimetilboro, por ejemplo; y radicales pnictógeno disustituidos incluyendo dimetilamina,

dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales calcógeno incluyendo metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Los sustituyentes R\* distintos de hidrógeno incluyen los átomos carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, azufre o germanio, incluyendo olefinas tales como, pero no limitadas a, sustituyentes olefinicamente insaturados incluyendo ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, but-3-enilo, prop-2-enilo y hex-5-enilo.

También al menos dos grupos R\*, preferiblemente dos grupos R adyacentes, están unidos para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro o una combinación de éstos. También, un grupo sustituyente R\*, también puede ser un diradical unido a L en un extremo y que forma un enlace carbono sigma con el metal M. Otros ligandos pueden estar unidos al metal M, tal como al menos un grupo saliente Q\*. En una realización, Q\* es un ligando monoaniónico lábil que tiene un enlace sigma con M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor de n es 0, 1 ó 2 de manera que la Fórmula 1 anterior representa un compuesto catalizador metaloceno con ligando neutro voluminoso. Los ejemplos no limitativos de ligandos Q\* incluyen bases débiles tales como aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros o halógenos o una combinación de éstos. En otra realización, dos o más Q\* forman una parte de un anillo o sistema de anillo fusionado. Otros ejemplos de ligandos Q\* incluyen los sustituyentes para R\* como se ha descrito anteriormente e incluyendo radicales ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno (ambos Q\*), pentametileno (ambos Q\*), metilideno (ambos Q\*), metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilnilida), dimetilamida y dimetilfosfida.

En otra realización, la composición de catalizador útil en la invención puede incluir uno o más compuestos catalizadores metaloceno con ligando voluminoso en los que L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> de Fórmula 1 forman un puente entre sí por al menos un grupo de puente, A\*, como se representa por la Fórmula 2.

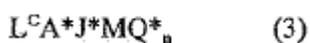


Los compuestos de la Fórmula 2 se conocen como compuestos catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos con puente. L<sup>A</sup>, L<sup>B</sup>, M, Q\* y n son como se han definido anteriormente. Los ejemplos no limitativos de grupo de puente A\* incluyen grupos de puente que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, referido habitualmente como un resto divalente tal como pero no limitado a al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño o una combinación de éstos. Preferiblemente, el grupo de puente A\* contiene un átomo de carbono, silicio o germanio, lo más preferiblemente A\* contiene al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. El grupo de puente A\* también puede contener grupos sustituyentes R\* como se ha definido anteriormente incluyendo halógenos y hierro. Los ejemplos no limitativos de grupo de puente A\* pueden estar representados por R'<sub>2</sub>C, R'<sub>2</sub>CCR'<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub>Si, R'<sub>2</sub>SiCR'<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub>SiSiR'<sub>2</sub>, R'<sub>2</sub>Ge, R'P, R'N, R'B en los que R' es independientemente, un grupo radical que es hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido, o halógeno o dos o más R' pueden estar unidos para formar un anillo o sistema de anillo. En una realización, los compuestos catalizadores metaloceno con ligando voluminoso con puente de Fórmula 2 tienen dos o más grupos de puente A\* (EP 664 301 B1). En otra realización, los compuestos catalizadores metaloceno con ligando voluminoso son aquellos en los que los sustituyentes R\* en los ligandos voluminosos L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> de Fórmulas 1 y 2 están sustituidos con el mismo número o diferente de sustituyentes en cada uno de los ligandos voluminosos. En otra realización, los ligandos voluminosos L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> de Fórmulas 1 y 2 son diferentes uno del otro.

Otros compuestos catalizadores metaloceno con ligando voluminoso y sistemas catalizadores útiles en la invención pueden incluir los descritos en las Patentes U.S. Nos. 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401, 5.723.398, 5.753.578, 5.854.363, 5.856.547, 5.858.903, 5.859.158, 5.900.517 y 5.939.503 y las publicaciones PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 y WO 99/14221 y las publicaciones europeas EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834, EP-B1-0 632 819, EP-B1-0 748 821 y EP-B1-0 757 996.

En otra realización, las composiciones de catalizadores útiles en la invención pueden incluir compuestos metaloceno con un ligando voluminoso con heteroátomo con puente. Estos tipos de catalizadores y sistemas catalizadores se describen, por ejemplo, en las publicaciones PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 y WO 99/20637 y en las Patentes U.S. Nos. 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 y 5.264.405 y en la publicación europea EP-A-0 420 436.

En otra realización, la composición de catalizador útil en la invención incluye uno o más compuestos catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos representados por la Fórmula 3:



en la que M es un átomo de metal del Grupo 3 a 16 o un metal seleccionado del Grupo de los actínidos y lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 y más

preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6, y lo más preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4 en cualquier estado de oxidación y es especialmente titanio; L<sup>C</sup> es un ligando voluminoso sustituido o no sustituido unido a M; J\* está unido a M; A\* está unido a J\* y L<sup>C</sup>; J\* es un ligando heteroátomo secundario; y A\* es un grupo de puente; Q\* es un ligando aniónico univalente; y n es el número entero 0, 1 ó 2. En la Fórmula 3 anterior, L<sup>C</sup>, A\* y J\* forman un sistema de anillo fusionado. En una realización, L<sup>C</sup> de Fórmula 3 es como se ha definido anteriormente para L<sup>A</sup>. A\*, M y Q\* de Fórmula 3 son como se han definido anteriormente en la Fórmula 1. En la Fórmula 3, J\* es un ligando que contiene heteroátomo en el que J\* es un elemento con un número de coordinación de tres del Grupo 15 o un elemento con un número de coordinación de dos del Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, J\* contiene un átomo de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre siendo el nitrógeno el más preferido. En una realización de la invención, los compuestos catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos son complejos de ligando heterocíclicos en los que los ligandos voluminosos, el anillo(s) o sistema(s) de anillo, incluyen uno o más heteroátomos o una combinación de éstos. Los ejemplos no limitativos de heteroátomos incluyen un elemento del Grupo 13 a 16, preferiblemente nitrógeno, boro, azufre, oxígeno, aluminio, silicio, fósforo y estaño. Los ejemplos de estos compuestos catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos se describen en WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379 y WO 98/22486 y EP-A1-0 874 005 y en las Patentes U.S. Nos. 5.637.660, 5.539.124, 5.554.775, 5.756.611, 5.233.049, 5.744.417 y 5.856.258.

En una realización, los compuestos metaloceno con ligandos voluminosos (pre-catalizadores) son los complejos basados en ligandos bidentados que contienen restos piridina o quinolina, tales como los descritos en la Solicitud U.S. No. de Serie 09/103.620 presentada el 23 de junio, 1998. En otra realización, los compuestos catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos son los descritos en las publicaciones PCT WO 99/01481 y WO 98/42664.

En otra realización, el compuesto catalizador metaloceno con ligandos voluminosos es un complejo de un metal, preferiblemente un metal de transición, un ligando voluminoso, preferiblemente un ligando unido en pi sustituido o no sustituido, y uno o más restos heteroalilo, tales como los descritos en las Patentes U.S. Nos. 5.527.752 y 5.747.406 y EP-B1-0 735 057.

En otra realización, los compuestos catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos son los descritos en las publicaciones PCT WO 99/01481 y WO 98/42664.

Los sistemas de catalizador metaloceno con ligandos voluminosos del Grupo 6 se describen en la Patente U.S. No. 5.942.462.

Otros catalizadores útiles más incluyen los catalizadores metaloceno multinucleares como se describe en WO 99/20665 y 6.010.794 y estructuras metaaracilo de metal de transición descritas en EP 0 969 101 A2. Otros catalizadores metaloceno incluyen los descritos en EP 0 950 667 A1, catalizadores metaloceno doblemente entrecruzados (EP 0 970 074 A1), metalocenos conectados (EP 970 963 A2) y los catalizadores de sulfonilo descritos en la patente U.S. No. 6.008.394.

También se contempla que en una realización, los catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos, descritos anteriormente, incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos, por ejemplo, véase la Patente U.S. No. 5.852.143) y mezclas de éstos.

Se contempla además que uno cualquiera de los compuestos catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos, descritos anteriormente, tiene al menos un grupo saliente que contiene fluoruro o flúor como se describe en la Solicitud U.S. No. de Serie 09/191.916 presentada el 13 de noviembre, 1998.

Los compuestos que contienen metal del Grupo 15 utilizados en la composición de catalizador de la invención se preparan por métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en EP 0 893 454 A1, Patente U.S. No. 5.889.128 y las referencias citadas en la Patente U.S. No. 5.889.128, La Solicitud U.S. No. de Serie 09/312.878, presentada el 17 de mayo, 1999, describe un proceso de polimerización en fase gas o suspensión de sólidos que usa un catalizador bisamida soportado.

Para información adicional de los compuestos que contienen metal del Grupo 15, por favor véase Mitsui Chemicals, Inc. en EP 0 893 454 A1 que describe amidas de metal de transición combinadas con activadores para polimerizar olefinas.

En una realización, el compuesto que contiene metal del Grupo 15 se deja envejecer antes de usarlo como una polimerización. Se ha indicado en al menos una ocasión que uno de dichos compuestos catalizadores (envejecido al menos 48 horas) se comporta mejor que un compuesto catalizador recién preparado.

Se contempla además que pueden usarse los pre-catalizadores basados en bis-amida. Los compuestos ejemplares incluyen los descritos en la bibliografía de patentes. Las publicaciones de patente Internacionales WO 96/23010, WO 97/48735, y Gibson et al., *Chem. Comm.*, p. 849-850 (1998), que describen ligandos basados en diimina para los compuestos del Grupo 8-10 que experimentan activación iónica y polimerizan olefinas. Los sistemas catalizadores de la polimerización de los metales del Grupo 5-10, en los que el centro activo está altamente oxidado y estabilizado por sistemas de ligandos polianiónicos con un número de coordinación bajo, se describen en la Patente U.S.

5.502.124 y su Patente U.S. divisional 5.504.049. Véanse también los compuestos catalizadores organometálicos del Grupo 5 de la Patente U.S. 5.851.945 y los catalizadores organometálicos que contienen ligando tridentado del Grupo 5-10 de la Patente U.S. No. 6.294.495. Los compuestos precursores de catalizadores del Grupo 11, activables con cocatalizadores ionizantes, útiles para olefinas y moléculas vinílicas polares se describen en WO 99/30822.

Otros compuestos catalizadores útiles son los complejos de imido metal del Grupo 5 y 6 descritos en EP-A2-0 816 384 y la Patente U.S. 5.851.945. Además, los catalizadores metaloceno incluyen compuestos bis(arilamido) con puente del Grupo 4 descritos por D.H. McConville, et al., en *Organometallics* 1995, 14, 5478-5480. Además los compuestos catalizadores bis(amido) con puente se describen en WO 96/27439. Otros catalizadores útiles se describen como bis(ligandos hidroxilo de nitrógeno aromático) en la Patente U.S. No. 5.852.146. Otros catalizadores útiles que contienen uno o más átomos del Grupo 15 incluyen los descritos en WO 98/46651.

La patente U.S. 5.318.935 describe compuestos catalizadores bisamido con puente y sin puente de metales del Grupo 4 capaces de polimerizar alfa-olefinas. Los compuestos bi(arilamido) con puente del Grupo 4 para la polimerización de olefinas se describen por D.H. McConville, et al., en *Organometallics* 1995, 14, 5478-5480. Esta referencia presenta métodos sintéticos y caracterizaciones de compuestos. Un trabajo adicional que aparece en D.H. McConville, et al, *Macromolecules* 1996, 29, 5241-5243, describe compuestos bis(arilamido) con puente del Grupo 4 que son catalizadores de la polimerización para 1-hexeno. Los compuestos de metal de transición adicionales adecuados para la invención incluyen los descritos en WO 96/40805. Los complejos de polimerización de olefinas catiónicos del Grupo 3 o de metal lantánido se describen en la Solicitud en tramitación con la presente U.S. No. de Ser. 09/408.050, presentada el 29 de septiembre 1999. Un ligando bidentado monoaniónico y dos ligandos monoaniónicos estabilizan estos precursores de catalizador, que pueden activarse con los cocatalizadores iónicos de esta invención.

La bibliografía describe muchos compuestos precursores de catalizador adecuados adicionales. Los compuestos que contienen ligandos que se pueden extraer o que pueden alquilarse para contener ligandos que se pueden extraer son adecuados 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 (1999).

Esta invención también puede llevarse a la práctica con los catalizadores que contienen ligandos fenóxido tales como los descritos en EP 0 874 005 A1.

En otra realización, pueden usarse catalizadores de metal de transición de tipo convencional en la práctica de esta invención. Los catalizadores de metal de transición de tipo convencional son los catalizadores tradicionales de tipo Ziegler-Natta, vanadio y Phillips muy conocidos en la técnica. Tales como, por ejemplo, catalizadores Ziegler-Natta como se describe en Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, John Boor, Academic Press, Nueva York, 1979. Los ejemplos de catalizadores de metal de transición de tipo convencional también se discuten en las Patentes U.S. Nos. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional que pueden usarse en la presente invención incluyen compuestos de metal de transición de los Grupos 3 a 17, preferiblemente 4 a 12, más preferiblemente 4 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

Los catalizadores de metal de transición de tipo convencional preferidos pueden representarse por la fórmula:  $MR_x$ , en la que M es un metal de los Grupos 3 a 17, preferiblemente Grupo 4 a 6, más preferiblemente Grupo 4, lo más preferiblemente titanio; R es un halógeno o grupo hidrocarbilo; y x es el estado de oxidación del metal M. Los ejemplos no limitativos de R incluyen alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Los ejemplos no limitativos de catalizadores de metal de transición de tipo convencional en los que M es titanio incluyen  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ,  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$  y  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ .

Los compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional basados en complejos donantes de electrones magnesio/titanio que son útiles en la invención se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 4.302.565 y 4.302.566. El derivado  $MgTiCl_6$  (acetato de etilo)<sub>4</sub> se prefiere particularmente.

La Solicitud de Patente Británica 2.105.355 y la Patente U.S. No. 5.317.036 describen varios compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional. Los ejemplos no limitativos de compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadilo, haluros de alcoxi y alcóxidos tales como  $VOCl_3$ ,  $VOCl_2(OBu)$  en el que Bu= butilo y  $VO(OC_2H_5)_3$ ; tetra-haluro de vanadio y haluros de alcoxi vanadio tales como  $VCl_4$  y  $VCl_3(OBu)$ ; acetil acetatos de vanadio y vanadilo y cloroacetil acetatos tales como  $V(AcAc)_3$  y  $VOCl_2(AcAc)$  en los que (AcAc) es un acetil acetato. Los compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional preferidos son  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$  y  $VOCl_2-OR$  en el que R es un radical hidrocarbonado, preferiblemente radical hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> alifático o aromático tal como etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, butilo terciario, hexilo, ciclohexilo, naftilo y acetil acetatos de vanadio.

Los compuestos catalizadores de cromo de tipo convencional, habitualmente referidos como catalizadores de tipo Phillips, adecuados para usarse en la presente invención incluyen  $CrO_3$ , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de

cromilo (CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 2-etil-hexanoato de cromo, acetilacetato de cromo (Cr(AcAc)<sub>3</sub>), y semejantes. Los ejemplos no limitativos se describen en las Patentes U.S. nos. 3.709.853, 3.709.954, 3.231.550, 3.242.099 y 4.077.904.

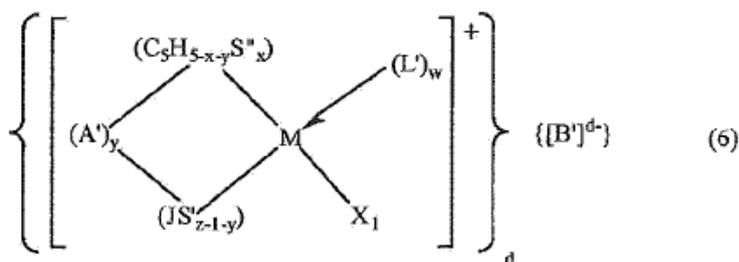
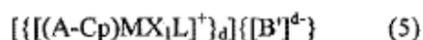
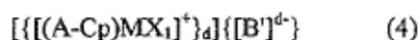
Otros compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional y sistemas catalizadores adecuados para usarse en la presente invención se describen en las Patentes U.S. Nos. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566, 4.376.062, 4.379.758, 5.066.737, 5.763.723, 5.849.655, 5.852.144, 5.854.164 y 5.869.585 y las publicadas EP-A2 0 416 815 A2 y EP-A1 0 420 436.

Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como AlCl<sub>3</sub> y otros catalizadores de cobalto, hierro, níquel y paladio muy conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, las Patentes U.S. Nos. 3.487.112, 4.472.559, 4.182.814 y 4.689.437.

También se contempla que otros catalizadores pueden combinarse con los compuestos catalizadores en la composición de catalizadores útil en la invención. Por ejemplo, véanse las Patentes U.S. Nos. 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811 y 5.719.241.

Se contempla además que uno o más de los compuestos catalizadores o sistemas de catalizadores descritos anteriormente pueden usarse en combinación con uno o más compuestos catalizadores o sistemas de catalizadores convencionales. Los ejemplos no limitativos de catalizadores y sistemas de catalizadores mixtos se describen en las Patentes U.S. Nos. 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031 y Publicación PCT WO 96/23010 publicada el 1 de agosto, 1996.

Los catalizadores metalloceno preferidos usados en esta invención pueden representarse más específicamente por una de las fórmulas generales siguientes (siendo todas las referencias a los Grupos la notación nueva de Grupos de la Tabla Periódica de los Elementos como se describe en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985):



en las que:

(A-Cp) es (Cp), (Cp\*) o Cp-A'-Cp\*; Cp y Cp\* son el mismo o diferentes anillos ciclopentadienilo sustituidos con cero a cinco grupos sustituyentes S'', siendo cada grupo sustituyente S'', independientemente, un grupo radical que es un radical hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido o halógeno, o Cp y Cp\* son anillos ciclopentadienilo en los que dos grupos S'' adyacentes están unidos formando un anillo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> para proporcionar ligando ciclopentadienilo policíclico saturado o insaturado; Cp y Cp\* también pueden tener uno o dos átomos de carbono en el anillo reemplazados por un elemento del Grupo 15 ó 16, especialmente S, O, N o P;

A' es un grupo de puente;

(C<sub>5</sub>H<sub>5-y-x</sub>S''<sub>x</sub>) es un anillo ciclopentadienilo sustituido con cero a cinco radicales S'' como se ha definido anteriormente;

x es de 0 a 5 indicando el grado de sustitución;

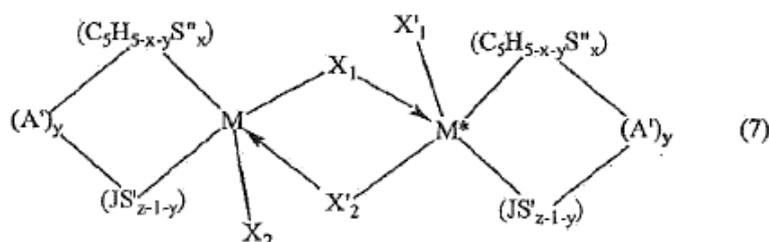
M es titanio, zirconio o hafnio;

X<sub>1</sub> es un radical hidruro, radical hidrocarbilo, radical hidrocarbilo sustituido, radical organometaloide sustituido con hidrocarbilo o radical organometaloide sustituido con halocarbilo, radical que puede estar opcionalmente unido covalentemente a ambos o uno de M y L o L' o todos o cualquiera de M, S'' o S' y siempre que X<sub>1</sub> no sea un anillo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido;

( $JS'_{z-1-y}$ ) es un ligando heteroátomo en el que J es un elemento del Grupo 15 de la Tabla Periódica de los Elementos con un número de coordinación de 3 o un elemento del Grupo 16 con un número de coordinación de 2; S' es un grupo radical que es un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo; y z es el número de coordinación del elemento J;

y es 0 ó 1;

L es un ligando olefina, diolefina o arino. L' es el mismo que L, y puede ser adicionalmente un ligando amina, fosfina, éter o sulfuro, o cualquier otra base neutra de Lewis; L' también puede ser un segundo compuesto de metal de transición del mismo tipo de manera que los dos centros de metal M y M\* tienen puente con  $X_1$  y  $X'_1$ , en el que M\* tiene el mismo significado que M,  $X'_1$ ,  $X_2$  y  $X'_2$  tienen el mismo significado que  $X_1$ , en el que dichos compuestos diméricos que son precursores de la parte catiónica del catalizador se representan por la fórmula:



en la que

w es un número entero de 0 a 3;

B' es un complejo aniónico no nucleofílico químicamente estable, que tiene un diámetro molecular de aproximadamente o mayor de 4 Angstroms o un activador aniónico de ácido de Lewis que resulta de la reacción de un activador de ácido de Lewis con el precursor de la parte catiónica del sistema catalizador descrito en las fórmulas 1-4. Cuando B' es un activador de ácido de Lewis,  $X_1$  también puede ser un grupo alquilo donado por el activador de ácido de Lewis; y

d es un número entero que representa la carga de B'.

Los catalizadores se preparan generalmente combinando al menos dos componentes. En un método preferido, el primer componente es un derivado ciclopentadienilo de un compuesto metálico del Grupo 4 que contiene al menos un ligando que se combinará con el segundo componente o al menos una parte de éste tal como una parte catiónica de éste. El segundo componente es un compuesto intercambiador de iones que comprende un catión que reaccionará irreversiblemente con al menos un ligando contenido en dicho compuesto metálico del Grupo 4 (primer componente) y un anión no coordinante que es bien un complejo de coordinación único que comprende una pluralidad de radicales lipofílicos coordinados covalentemente con y protegiendo un metal central que presenta formalmente una carga o átomo metaloide o un anión que comprende una pluralidad de átomos de boro como boranos polihédricos, carboranos o metalacarboranos.

En general, los aniones adecuados para el segundo componente pueden ser cualquier complejo aniónico estable y voluminoso que tiene los atributos moleculares siguientes: 1) el anión debe tener un diámetro molecular mayor de 4 Angstroms; 2) el anión debe formar sales de amonio estables; 3) la carga negativa del anión debe estar deslocalizada sobre el marco del anión o estar localizada en el núcleo del anión; 4) el anión debe ser un nucleófilo relativamente pobre; y 5) el anión no debe ser un agente reductor u oxidante potente. Los aniones que cumplen estos criterios- tales como boranos polinucleares carboranos, metalacarboranos, polioxoaniones y complejos de coordinación aniónicos están bien descritos en la bibliografía química.

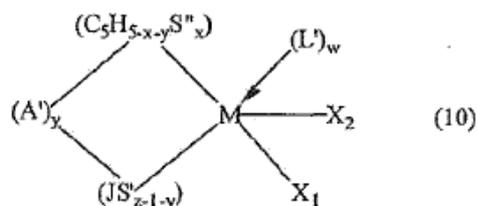
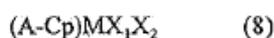
La parte catiónica del segundo componente puede comprender ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas o puede comprender ácidos de Lewis tales como cationes ferricinio, tropilio, trifenilcarbenio o plata.

En otro método preferido, el segundo componente es un complejo de ácido de Lewis que reaccionará con al menos un ligando del primer componente, formando de esta manera una especie iónica descrita en las fórmulas 4-6 con el ligando extraído del primer componente ahora unido al segundo componente. Los alumoxanos, y especialmente metilalumoxano, el producto formado de la reacción de trimetilaluminio en un hidrocarburo alifático o aromático con cantidades estequiométricas de agua, son segundos componentes de ácido de Lewis particularmente preferidos.

También se prefieren los alumoxanos modificados. Los alumoxanos son muy conocidos en la técnica y los métodos para su preparación se ilustran por las Pat. U.S. Nos. 4.542.199; 4.544.762; 5.015.749; y 5.014.585. Una técnica para preparar alumoxanos modificados se ha descrito en la Pat. U.S. No. 5.014.584, en EPA 0 516 476 y en EPA 0 561 476.

Después de la combinación del primer y segundo componentes, el segundo componente reacciona con uno de los ligandos del primer componente, generando de esta manera un par aniónico que consiste en un catión metálico del Grupo 4 y el anión mencionado anteriormente, anión que es compatible con y no coordinante frente al catión metálico del Grupo 4 formado a partir del primer componente. El anión del segundo compuesto debe ser capaz de estabilizar la capacidad del catión metálico del Grupo 4 para funcionar como un catalizador y debe ser lo suficientemente lábil como para permitir el desplazamiento por una olefina, diolefina o un monómero acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Los catalizadores de esta invención pueden estar en soporte. Las Pat. U.S. Nos. 4.808.561, presentada el 28 de febrero, 1989; 4.897.455 presentada el 3 de enero, 1990; 5.057.475, presentada el 15 de octubre, 1991; solicitud de patente U.S. No. de Ser. 459.921 (publicada como publicación Internacional PCT WO 91/09882), Patente Canadiense 1.268.753, Pat. U.S. No. 5.240.894 y WO 94 03506 describen dichos catalizadores en soporte y los métodos para prepararlos.

Los compuestos metálicos del Grupo 4, es decir, compuestos metaloceno de titanio, zirconio y hafnio, útiles como primeros compuestos (pre-catalizadores) en la preparación de los catalizadores metaloceno preferidos de esta invención son derivados ciclopentadienilo de titanio, zirconio y hafnio. En general, los titanocenos, zirconocenos y hafnocenos útiles pueden representarse por las fórmulas generales siguientes:



en las que:

(A-Cp) es (Cp)(Cp\*) o Cp-A'-Cp\*; Cp y Cp\* son el mismo o diferentes anillos ciclopentadienilo sustituidos con cero a cinco grupos sustituyentes S'', siendo cada grupo sustituyente S'', independientemente, un grupo radical que es un radical hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido o halógeno, o Cp y Cp\* son anillos ciclopentadienilo en los que dos grupos S'' adyacentes están unidos formando un anillo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> para proporcionar ligando ciclopentadienilo policíclico saturado o insaturado;

A' es un grupo de puente;

y es 0 ó 1;

(C<sub>5</sub>H<sub>5-x-y</sub>S''<sub>x</sub>) es un anillo ciclopentadienilo sustituido con cero a cinco radicales S'' como se ha definido anteriormente;

x es de 0 a 5 indicando el grado de sustitución;

(JS''<sub>z-1-y</sub>) es un ligando heteroátomo en el que J es un elemento del Grupo 15 de la Tabla Periódica de los Elementos con un número de coordinación de 3 o un elemento del Grupo 16 con un número de coordinación de 2; S' es un grupo radical que es un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo; y z es el número de coordinación del elemento J;

L es un ligando olefina, diolefina o arino. L' es el mismo que L, y puede ser adicionalmente un ligando amina, fosfina, éter o sulfuro, o cualquier otra base neutra de Lewis; L' también puede ser un segundo compuesto de metal de transición del mismo tipo de manera que los dos centros de metal M y M\* tienen puente con X<sub>1</sub> y X'<sub>1</sub>, en el que M\* tiene el mismo significado que M, X'<sub>1</sub> tiene el mismo significado que X<sub>1</sub> y X'<sub>2</sub> tiene el mismo significado que X<sub>2</sub>, en el que dichos compuestos diméricos que son precursores de la parte catiónica del catalizador están representados por la fórmula 7 anterior;

w es un número entero de 0 a 3; y

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son, independientemente, radicales hidruro, radicales hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo sustituidos, radicales halocarbilo, radicales halocarbilo sustituidos y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo o

halocarbilo, radicales pnictógeno sustituidos, o radicales calcógeno sustituidos; o  $X_1$  y  $X_2$  están unidos y unidos al átomo de metal para formar un anillo metalacilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono; o  $X_1$  y  $X_2$  juntos pueden ser un ligando olefina, diolefina o arino; o cuando se usan activadores de ácido de Lewis, tales como metilalumoxano, que son capaces de donar un ligando  $X_1$  como se ha descrito anteriormente al componente de metal de transición,  $X_1$  y  $X_2$  pueden ser independientemente un ligando halógeno, alcóxido, arilóxido, amida, fosfida u otro ligando aniónico univalente o ambos  $X_1$  y  $X_2$  también pueden unirse para formar un ligando quelante aniónico y con la condición de que  $X_1$  y  $X_2$  no son un anillo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido.

La Tabla A representa restos constituyentes representativos para los componentes metaloceno de las fórmulas 7-10. La lista es sólo para propósitos ilustrativos y no debe considerarse limitativa de ninguna manera. Varios componentes finales pueden formarse permutando todas las posibles combinaciones de los restos constituyentes entre sí. Cuando los radicales hidrocarbilo incluyendo radicales alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo y aromáticos se describen en esta solicitud, el término incluye todos los isómeros. Por ejemplo butilo incluye n-butilo, 2-metilpropilo, 1-metilpropilo, terc-butilo y ciclobutilo; pentilo incluye n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, neopentilo, ciclopentilo y metilciclobutilo; 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. Esto incluye cuando un radical está unido a otro grupo, por ejemplo, propilciclopentadienilo incluye n-propilciclopentadienilo, isopropilciclopentadienilo y ciclopropilciclopentadienilo. En general, los ligandos o grupos ilustrados en la Tabla A incluyen todas las formas isoméricas. Por ejemplo, dimetilciclopentadienilo incluye 1,2-dimetilciclopentadienilo y 1,3-dimetilciclopentadienilo; metilindenilo incluye 1-metilindenilo, 2-metilindenilo, 3-metilindenilo, 4-metilindenilo, 5-metilindenilo, 6-metilindenilo y 7-metilindenilo; metiletilfenilo incluye orto-metiletilfenilo, meta-metiletilfenilo y para-metiletilfenilo. Los ejemplos de precursores de catalizadores específicos de la invención toman la fórmula siguiente en la que algunos componentes están listados en la Tabla A. Para ilustrar miembros del componente de metal de transición, seleccionar cualquier combinación de las especies listadas en la Tabla A. Para propósitos de nomenclatura, para el grupo de puente, A', las palabras "sililo" y "silileno" se usan indistintamente y representan una especie diradical. Para el grupo de puente A', "etileno" se refiere a una unión 1,2-etileno y se distingue de eteno-1,1-diilo. Así, para el grupo de puente A', "etileno" y "1,2-etileno" se usan indistintamente. Para los compuestos que poseen un grupo de puente, A', la posición del puente en el anillo de tipo ciclopentadienilo se considera siempre la posición 1. Así, por ejemplo, el uso de "1-fluorenilo" es indistinto con el uso de "fluorenilo".

Los compuestos ilustrativos del tipo de fórmula 8 son: dimetil bis(ciclopentadienil)hafnio, dihidruro de etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio, dietil bis(pentametil)zirconio y dicloruro de dimetilsilil(1-fluorenil)(ciclopentadienil)titanio. Los compuestos ilustrativos del tipo de fórmula 9 son: bis(ciclopentadienil)(1,3-butadieno)zirconio, bis(ciclopentadienil)(2,3-dimetil-1,3-butadieno)zirconio, bis(pentametilciclopentadienil)(benecno)zirconio y etilen bis(pentametilciclopentadienil)titanio. Los compuestos ilustrativos del tipo de fórmula 10 son: dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido)zirconio, dimetil etilen(metilciclopentadienil)(fenilamido)titanio, dihidruro de metilfenilsilil(indenil)(fenilfosfido)hafnio y dimetóxido de (pentametilciclopentadienil)(di-t-butilamido)hafnio.

Las condiciones en las que los complejos que contienen ligandos de base neutra de Lewis tales como éster o los que forman compuestos diméricos se determina por el volumen estérico de los ligandos respecto al centro metálico. Por ejemplo, el grupo t-butilo en  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-Bu})\text{ZrCl}_2$  tiene unos requerimientos estéricos mayores que el fenilo en  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{NPh})\text{ZrCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  no permitiendo de esta manera la coordinación éter en el primer compuesto en su estado sólido. De manera similar, debido al volumen estérico disminuido del grupo trimetilsililciclopentadienilo en  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_3)(\text{N-t-Bu})\text{ZrCl}_2]_2$  frente al del grupo tetrametilciclopentadienilo en  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-Bu})\text{ZrCl}_2$  el primer compuesto es dimérico y el último no.

TABLA A

A'	Cp, Cp*, CpR o (C <sub>5</sub> H <sub>5-y-x</sub> S <sup>'' x</sup> )
Dimetilsilileno	Ciclopentadienilo
Dietilsilileno	Metilciclopentadienilo
dipropilsilileno	Dimetilciclopentadienilo
dibutilsilileno	Trimetilciclopentadienilo
dipentilsilileno	Tetrametilciclopentadienilo
dihexilsilileno	Pentametilciclopentadienilo (no A')
diheptilsilileno	Étilciclopentadienilo

ES 2 394 304 T3

diocilsilileno	Dietilciclopentadienilo
dinonilsilileno	Propilciclopentadienilo
didecilsilileno	Dipropilciclopentadienilo
diundecilsilileno	Butilciclopentadienilo
didodecilsilileno	Dibutilciclopentadienilo
ditridecilsilileno	Pentilciclopentadienilo
ditetradecilsilileno	Dipentilciclopentadienilo
dipentadecilsilileno	Hexilciclopentadienilo
dihexadecilsilileno	Dihexilciclopentadienilo
diheptadecilsilileno	Heptilciclopentadienilo
diocadecilsilileno	Diheptilciclopentadienilo
dinonadecilsilileno	octilciclopentadienilo
dieicosilsilileno	diocilciclopentadienilo
diheneicosilsilileno	nonilciclopentadienilo
didocosilsilileno	dinonilciclopentadienilo
ditricosilsilileno	decilciclopentadienilo
ditetracosilsilileno	didecilciclopentadienilo
dipentacosilsilileno	undecilciclopentadienilo
dihexacosilsilileno	dodecilciclopentadienilo
diheptacosilsilileno	tridecilciclopentadienilo
diocacosilsilileno	tetradecilciclopentadienilo
dinonacosilsilileno	pentadecilciclopentadienilo (no A')
ditriacosilsilileno	hexadecilciclopentadienilo
diciclohexilsilileno	heptadecilciclopentadienilo
diciclopentilsilileno	octadecilciclopentadienilo
dicicloheptilsilileno	nonadecilciclopentadienilo
diciclooctilsilileno	eicosilciclopentadienilo
diciclodecilsilileno	heneicosilciclopentadienilo
diciclododecilsilileno	dococosilciclopentadienilo
dinaftilsilileno	tricosilciclopentadienilo
difenilsilileno	tetracosilciclopentadienilo
ditolilsilileno	pentacosilciclopentadienilo
dibencilsilileno	hexacosilciclopentadienilo
difenetilsilileno	heptacosilciclopentadienilo
di(butilfenetil)silileno	octacosilciclopentadienilo

ES 2 394 304 T3

metiletilsilileno	nonacosilciclopentadienilo
metilpropilsilileno	triacontilciclopentadienilo
metilbutilsilileno	ciclohexilciclopentadienilo
metilhexilsilileno	fenilciclopentadienilo
metilfenilsilileno	difenilciclopentadienilo
etilfenilsilileno	trifenilciclopentadienilo
etilpropilsilileno	tetrafenilciclopentadienilo
etilbutilsilileno	pentafenilciclopentadienilo
propilfenilsilileno	tolilciclopentadienilo
dimetilgermileno	bencilciclopentadienilo
dietilgermileno	fenetilciclopentadienilo
difenilgermileno	ciclohexilmetilciclopentadienilo
metilfenilgermileno	naftilciclopentadienilo
Ciclotetrametilensilileno	metilfenilciclopentadienilo
Ciclopentametilensililo	metiltolilciclopentadienilo
ciclotrimetilensilileno	metiletilciclopentadienilo
ciclohexilazanediiolo	metilpropilciclopentadienilo
butilazanediiolo	metilbutilciclopentadienilo
metilazanediiolo	metilpentilciclopentadienilo
fenilazanediiolo	metilhexilciclopentadienilo
perfluorofenilazanediiolo	metilheptilciclopentadienilo
metilfosfanodiolo	metiloctilciclopentadienilo
etilfosfanodiolo	metilnonilciclopentadienilo
propilfosfanodiolo	metildecilciclopentadienilo
butilfosfanodiolo	vinilciclopentadienilo
ciclohexilfosfanodiolo	propenilciclopentadienilo
fenilfosfanodiolo	butenilciclopentadienilo
metilboranodiolo	indenilo
fenilboranodiolo	metilindenilo
metileno	dimetilindenilo
dimetilmetileno	trimetilindenilo
dietilmetileno	metilpropilindenilo
dibutilmetileno	dimetilpropilindenilo
dipropilmetileno	metildipropilindenilo
difenilmetileno	metiletilindenilo

ES 2 394 304 T3

ditolilmetileno	metilbutilindenilo
di(butilfenil)metileno	etilindenilo
di(trimetilsililfenil)met	propilindenilo
di(trietilsililfenil)met	butilindenilo
dibencilmetileno	pentilindenilo
Ciclotetrametilenmetilo	hexilindenilo
Ciclopentametilenmet	heptilindenilo
etileno	octilindenilo
metiletileno	nonilindenilo
dimetiletileno	decilindenilo
trimetiletileno	fenilindenilo
tetrametiletileno	(fluorofenil)indenilo
ciclopentileno	(metilfenil)indenilo
ciclohexileno	bifenilindenilo
cicloheptileno	(bis(trifluorometil)fenil)indenilo
cilooctileno	naftilindenilo
propanodiilo	fenantrilindenilo
metilpropanodiilo	bencilindenilo
dimetilpropanodiilo	bencindenilo
trimetilpropanodiilo	ciclohexilindenilo
tetrametilpropanodiilo	metilfenilindenilo
pentametilpropanodiilo	etilfenilindenilo
hexametilpropanodiilo	propilfenilindenilo
tetrametildisiloxileno	metilnaftilindenilo
vinileno	etilnaftilindenilo
eteno-1,1-diilo	propilnaftilindenilo
divinilsilileno	(metilfenil)indenilo
dipropenilsilileno	(dimetilfenil)indenilo
dibutenilsilileno	(etilfenil)indenilo
metilvinilsilileno	(dietilfenil)indenilo
metilpropenilsilileno	(propilfenil)indenilo
metilbutenilsilileno	(dipropilfenil)indenilo
dimetilsililmetileno	metiletrahidroindenilo
difenilsililmetileno	dimetiltetrahidroindenilo
dimetilsililetileno	dimetildihidroindenilo

ES 2 394 304 T3

difenilsililetileno	dimetiltrihidroindenilo
dimetilsililpropileno	metilfeniltetrahydroindenilo
difenilsililpropileno	metilfenildihidroindenilo
dimetilestanileno	metilfeniltrihidroindenilo
difenilestanileno	etiltetrahydroindenilo
	propiltetrahydroindenilo
	butiltetrahydroindenilo
	feniltetrahydroindenilo
	fluorenilo
	metilfluorenilo
	dimetilfluorenilo
	trimetilfluorenilo
	etilfluorenilo
	propilfluorenilo
	butilfluorenilo
	dibutilfluorenilo
	pentilfluorenilo
	hexilfluorenilo
	heptilfluorenilo
	octilfluorenilo
	nonilfluorenilo
	decilfluorenilo
	fenilfluorenilo
	neftilfluorenilo
	bencilfluorenilo
	metilfenilfluorenilo
	etilfenilfluorenilo
	propilfenilfluorenilo
	metilnaftilfluorenilo
	etilnaftilfluorenilo
	propilnaftilfluorenilo
	octahidrofluorenilo
	tetrahidrofluorenilo
	octametiloctahidrodibenzo[b,h]fluorenilo
	tetrametiltetrahidrobenzo[b]fluorenilo

	difenilmetilciclopentadienilo
	trimetilsililciclopentadienilo
	trietilsililciclopentadienilo
	trimetilgermilciclopentadienilo
	trimetilestanilciclopentadienilo
	trietilplumbilciclopentadienilo
	trifluorometilciclopentadienilo
	N,N-dimetilamidociclopentadienilo
	P,P-dimetilfosfidociclopentadienilo
	N,N-dietilamidociclopentadienilo
	metoxiciclopentadienilo
	etoxiciclopentadienilo
	trimetilsiloxiciclopentadienilo
	(N,N-dimetilamidometil)ciclopentadienilo
	metioxiindenilo
	dimetoxiindenilo
	N,N-dimetilaminoindenilo
	trimetilsiloxiindenilo
	butildimetilsiloxiindenilo
	bis(N,N-dimetilamino)indenilo
	di(trimetilsiloxi)indenilo
	di(butildimetilsiloxi)indenilo
	metoxifluorenilo
	dimetoxifluorenilo
	N,N-dimetilaminofluorenilo
	trimetilsiloxifluorenilo
	butildimetilsiloxifluorenilo
	dimetoxifluorenilo
	bis(N,N-dimetilamino)fluorenilo
	di(trimetilsiloxi)fluorenilo
	di(butildimetilsiloxi)fluorenilo

Tabla A (continuación)

<b>(JS'<sub>z-1-y</sub>) (y = 1)</b>	<b>X<sub>1</sub> o X<sub>2</sub></b>	<b><u>M</u></b>
metilamido	cloruro	titanio

ES 2 394 304 T3

etilamido	bromuro	zirconio
propilamido	yoduro	hafnio
butilamido	fluoruro	
pentilamido	hidruro	<b>L o L' (opcional)</b>
hexilamido	metilo	etileno
heptilamido	etilo	propileno
octilamido	propilo	buteno
nonilamido	butilo	hexeno
decilamido	pentilo	estireno
eicosilamido	hexilo	hexadieno
heneicosilamido	heptilo	butadieno
docosilamido	octilo	dimetilbutadieno
tricosilamido	nonilo	pentadieno
tetracosilamido	decilo	metilhexadieno
pentacosilamido	undecilo	dimetilhexadieno
hexacosilamido	dodecilo	acetileno
heptacosilamido	tridecilo	metilacetileno
octacosilamido	tetradecilo	etilacetileno
nonacosilamido	pentadecilo	bencino
triacontilamido	hexadecilo	ciclopenteno
fenilamido	heptadecilo	ciclohexeno
tolilamido	octadecilo	
fenetilamido	nonadecilo	<u>L' (opcional)</u>
bencilamido	eicosilo	dietiléter
ciclobutilamido	heneicosilo	dimetiléter
ciclopentilamido	docosilo	trimetilamina
ciclohexilamido	tricosilo	trifenilamina
cicloheptilamido	tetracosilo	trietilamina
ciclooctilamido	pentacosilo	triciclohexilfosfina
ciclononilamido	hexacosilo	trifenilfosfina
ciclodecilamido	heptacosilo	trimetilfosfina
ciclododecilamido	octacosilo	tetrahidrofurano
adamantilamido	nonacosilo	furano
norbornilamido	triacontilo	tiofeno
perfluorofenilamido	fenilo	dimetilsulfuro

ES 2 394 304 T3

fluorofenilamido	bencilo	difenilsulfuro
difluorofenilamido	fenetilo	
oxo	tolilo	
sulfuro	metoxi	
	etoxi	
<b>(JS<sub>z-l-y</sub>) (y = 0)</b>	propoxi	
metóxido	butoxi	
etóxido	dimetilamido	
fenóxido	dietilamido	
dimetilfenóxido	metiletilamido	
dipropilfenóxido	fenoxi	
metiltio	benzoxi	
etiltio	alilo	
feniltio		
dimetilfeniltio		
dipropilfeniltio		
	<b>X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> juntos</b>	
	metilideno	
	etilideno	
	propilideno	
	tetrametileno	
	pentametileno	
	hexametileno	
	etilendihidroxi	
	butadieno	
	metilbutadieno	
	dimetilbutadieno	
	pentadieno	
	metilpentadieno	
	dimetlpentadieno	
	hexadieno	
	metilhexadieno	
	dimetilhexadieno	

Los catalizadores preferidos adicionales incluyen los descritos en WO 01/48034. Los compuestos catalizadores particularmente preferidos incluyen los descritos en la página 9, línea 38 a página 25, línea 42, página 28, líneas 5 a 17 y página 30, línea 37 a página 35, línea 28.

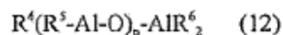
### Activadores y Métodos de Activación para Compuestos Catalizadores

5 Los compuestos pre-catalizadores de la polimerización descritos anteriormente, se activan típicamente de varias formas para rendir compuestos que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará olefina(s). Para los propósitos de esta especificación de patente y reivindicaciones adjuntas, los términos "cocatalizador" y "activador" se usan en la presente memoria indistintamente y se definen como cualquier compuesto que puede activar uno cualquiera de los compuestos catalizadores descritos anteriormente convirtiendo el compuesto catalizador neutro en un compuesto catión catalizador catalíticamente activo. Los activadores no limitantes incluyen, por ejemplo, alumoxanos, alquilos de aluminio, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores de tipo convencional. Los activadores preferidos incluyen típicamente compuestos alumoxano, compuestos alumoxano modificados y compuestos precursores aniónicos ionizantes que extraen un ligando metálico, unido en  $\sigma$ , reactivo haciendo al complejo metálico catiónico y proporcionando un anión equilibrante de carga no coordinante o débilmente coordinante.

#### Activadores Aluminoxano y Alquilo Aluminio

En una realización, los activadores alumoxano se utilizan como un activador en la composición de catalizadores útil en la invención. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades  $-Al(R^1)-O-$ , en las que  $R^1$  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, particularmente cuando el ligando que se puede extraer es un haluro, alcóxido o amida. También pueden usarse mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados.

Los compuestos activadores que comprenden activadores de ácido de Lewis y en particular los alumoxanos se representan por las fórmulas generales siguientes:



Un alumoxano es generalmente una mezcla de compuestos lineales y cíclicos. En la fórmula general de alumoxano,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son, independientemente, un radical alquilo  $C_1-C_{30}$ , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y "p" es un número entero de 1 a 50. Lo más preferiblemente,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son cada uno metilo y "p" es al menos 4. Cuando un haluro o alcóxido de alquilo aluminio se emplea en la preparación del alumoxano, uno o más grupos  $R^{3-6}$  pueden ser haluro o alcóxido.  $M^*$  es un metal o metaloide y  $Q'$  es un hidrocarbilo parcialmente o completamente fluorado.

Se admite que el alumoxano no es un material discreto. Un alumoxano típico contendrá aluminio trisustituido o trialquilo aluminio libre o aluminio trisustituido o trialquilo aluminio unido y moléculas de alumoxano con varios grados de oligomerización. Los metilalumoxanos más preferidos contienen niveles menores de trimetilaluminio. Los niveles menores de trimetilaluminio pueden conseguirse por reacción del trimetilaluminio con una base de Lewis o por destilación en vacío del trimetilaluminio o por cualquier otro medio conocido en la técnica. También se admite que después de la reacción con el compuesto de metal de transición, algunas moléculas de alumoxano están en la forma aniónica como se representa por el anión en las ecuaciones 4-6, así para nuestros propósitos se consideran aniones "no coordinantes".

40 Para descripciones adicionales, véanse las Patentes U.S. 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 EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y WO 94/10180.

45 Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador en un exceso molar de 5.000 veces A1/M sobre el precursor de catalizador (por sitio catalítico del metal). La proporción molar mínima activador a precursor de catalizador es 1:1.

Los alumoxanos pueden producirse por la hidrólisis del compuesto trialquiloaluminio respectivo. MMAO pueden producirse por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquiloaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existe una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitativos se

- describen en las Patentes U.S. Nos. 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 PCT WO 94/10180 y WO 99/15534. Puede ser preferible usar un metilalumoxano visualmente transparente. Un alumoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir una disolución transparente o un alumoxano transparente puede decantarse de la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador metil alumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (disponible comercialmente en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial Metilalumoxano Modificado tipo 3A, cubierto con el número de patente US 5.041.584).
- 10 Los compuestos de alquil aluminio u organoaluminio que pueden utilizarse como activadores (o secuestradores) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio.

#### Activadores Ionizantes

- En el alcance de esta invención está el uso de un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri (n-butil) amonio tetraquis (pentafluorofenil) boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenil boro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftil boro, aniones heteroborano polihalogenado (WO 98/43983), ácido bórico (Patente U.S. No. 5.942.459) o una combinación de éstos. También está en el alcance de esta invención el uso de activadores neutros o iónicos solos o en combinación con activadores alumoxano o alumoxano modificado.

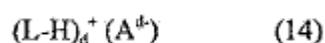
- Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituidos o mezclas de éstos. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, alqueniilos, halógeno, alquilos, arilos, arilhaluros, alcóxido y haluros sustituidos. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de compuestos halógeno, arilos mono o multicíclicos (incluyendo halosustituidos), alquilos y alqueniilo y mezclas de éstos, preferiblemente son grupos alqueniilo 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 carbono, fenilo, naftilo o mezclas de éstos. Incluso más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Lo más preferiblemente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenil boro o trisperfluoronaftil boro.

- Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o sólo débilmente coordinado a, el ión restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos se describen en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004 y en las Patentes U.S. Nos. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124, 5.972.823 y 5.643.847.

- Los catalizadores iónicos pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de metal de transición con algunos ácidos de Lewis neutros, tales como  $B(C_6F_5)_3$ , que después de reaccionar con el ligando hidrolizable (X) del compuesto de metal de transición forman un anión, tal como  $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$ , que estabiliza las especies de metal de transición catiónicas generadas por la reacción. Los catalizadores pueden prepararse, y preferiblemente se preparan, con componentes activadores que son compuestos o composiciones iónicas. Sin embargo, la preparación de activadores utilizando compuestos neutros también está contemplada por esta invención.

- Los compuestos útiles como un componente activador en la preparación de los sistemas catalizadores iónicos usados en el proceso de esta invención comprenden un catión, que es preferiblemente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible, anión que es relativamente grande (voluminoso), capaz de estabilizar la especie de catalizador activa (el catión del Grupo 4) que se forma cuando los dos compuestos se combinan y dicho anión será lo suficientemente lábil como para ser desplazado por sustratos olefínicamente diolefínicamente y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Dos clases de aniones no coordinantes compatibles se han descrito en EP 277.003 y EPA 277.004 publicadas en 1988: 1) complejos de coordinación aniónicos que comprenden una pluralidad de radicales lipofílicos coordinados covalentemente con y protegiendo un núcleo de metal o metaloide central que presenta carga, y 2) aniones que comprenden una pluralidad de átomos de boro tal como carboranos, metalacarboranos y boranos.

- En una realización preferida, los activadores estequiométricos incluyen un componente catión y anión, y pueden representarse por la fórmula siguiente:



en la que L es una base de Lewis neutra;

H es hidrógeno;

$(L-H)^+$  es un ácido de Bronsted

$A^{d-}$  es un anión no coordinante que tiene la carga d-

d es un número entero de 1 a 3.

El componente catión,  $(L-H)_d^+$  puede incluir ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas o ácidos de Lewis reducibles capaces de protonar o extraer un resto, tal como un alquilo o arilo, del precursor de catalizador de metal de transición que contiene metaloceno con ligandos voluminosos, lo que resulta en una especie de metal de transición catiónica.

El catión activador  $(L-H)_d^+$  puede ser un ácido de Bronsted, capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición lo que resulta en un catión de metal de transición, incluyendo amonios, oxonios, fosfonios, sililios y mezclas de éstos, preferiblemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilaminilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilaminilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilaminilina, p-nitro-N,N-dimetilaminilina, 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 éstos. El catión activador  $(L-H)_d^+$  también puede ser un resto tal como plata, tropilio, carbenios, ferrocenios y mezclas, preferiblemente carbonios y ferrocenios. Los más preferiblemente,  $(L-H)_d^+$  es trifenil carbonio.

El componente anión  $A^{d-}$  incluye los que tienen la fórmula  $[M^{k+}Q_n]^{d-}$  en la que k es un número entero de 1 a 3; n es un número entero de 2-6; n - k = d; M es un elemento seleccionado del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente boro o aluminio y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido con puente o sin puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido y radicales hidrocarbilo halosustituídos, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la condición de que en no más de 1 aparición Q es un haluro. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente cada Q es un grupo arilo fluorado y lo más preferiblemente cada Q es un grupo pentafluoril arilo. Los ejemplos de  $A^{d-}$  adecuados también incluyen compuestos diboro como se describe en la Pat. U.S. No. 5.447.895.

Los ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de boro que pueden usarse como un cocatalizador activador en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio trisustituídas tales como: tetrafenilborato de trimetilamonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio, tetrafenilborato de N,N-dimetilaminilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilaminilinio, tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilaminilinio), tetrafenilborato de tropilio, tetrafenilborato de trifenilcarbenio, tetrafenilborato de trifenilfosfonio, tetrafenilborato de trietilsililio, tetrafenilborato de benceno(diazonio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilaminilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilaminilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilaminilinio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio, 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-dimetilaminilinio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilaminilinio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilsililio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis-(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilaminilinio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilaminilinio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de trietilsililio, tetraquis-(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilaminilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilaminilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilamonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilaminilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dietilaminilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilaminilinio), tetraquis(3,5-

bis(trifluorometil)fenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilsililio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de benceno(diazonio) y sales dialquil amonio tales como: tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de diciclohexilamonio; y sales de fosfonio trisustituidas adicionales tales como 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  $(L-H)_d^+ (A^d^-)$  es tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio o tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

En una realización, también se contempla un método de activación usando compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero capaces de producir un catión catalizador metaloceno con ligandos voluminosos y su anión no coordinante y se describen en EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 y Patente U.S. No. 5.387.568.

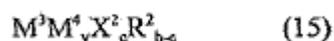
El término "anión no coordinante" (NCA) significa un anión que no coordina con dicho catión o que está sólo coordinado débilmente con dicho catión permaneciendo de esta manera lo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Los aniones no coordinantes "compatibles" son aquellos que no se degradan a neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión para causar que éste forme un compuesto metaloceno neutro con cuatro valencias y un subproducto neutro del anión. Los aniones no coordinantes útiles según esta invención son aquellos que son compatibles, estabilizan el catión metaloceno en el sentido de equilibrar su carga iónica a +1, reteniendo todavía una labilidad suficiente como para permitir el desplazamiento por un monómero etilénicamente o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Estos tipos de cocatalizadores usan algunas veces tri-isobutil aluminio o tri-octil aluminio como secuestrador.

El proceso de la invención también puede emplear compuestos cocatalizadores o compuestos activadores que son inicialmente ácidos de Lewis neutros pero que forman un complejo de metal catiónico y un anión no coordinante o un complejo zwitterónico después de reaccionar con los compuestos de la invención. Por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro o aluminio actúan para extraer un ligando hidrocarbilo o hidruro para rendir un complejo de metal catiónico de la invención y estabilizar el anión no coordinante, véanse EP-A-0 427 697 y EP-A-0 520 732 para ilustraciones de compuestos metaloceno análogos del Grupo 4. Véanse también los métodos y compuestos de EP-A-0 495 375. Para la formación de complejos zwitterónicos usando compuestos análogos del Grupo 4, véanse las Patentes U.S. 5.624.878; 5.486.632; y 5.527.929.

Cuando los cationes de los precursores aniónicos no coordinantes son ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas (excluyendo el agua), o ácidos de Lewis reducibles tales como ferrocenio o cationes plata, o cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos tales como los de sodio, magnesio o litio, la proporción molar precursor de catalizador a activador puede ser cualquier proporción. Las combinaciones de los compuestos activadores descritos también pueden usarse para activación. Por ejemplo, puede usarse tris(perfluorofenil)boro con metilalumoxano.

#### Cocatalizadores (Activadores) de Tipo Convencional

Típicamente, los compuestos catalizadores de metal de transición convencionales excluyendo algunos compuestos catalizadores de cromo de tipo convencional se activan con uno o más de los cocatalizadores convencionales que pueden representarse por la fórmula:



en la que  $M^3$  es un metal del Grupo 1 a 3 y 12 a 13 de la Tabla Periódica de los Elementos;  $M^4$  es un metal del Grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos;  $v$  es un número de 0 a 1; cada  $X^2$  es cualquier halógeno;  $c$  es un número de 0 a 3; cada  $R^2$  es un radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno;  $b$  es un número de 1 a 4; y en la que  $b$  menos  $c$  es al menos 1. Otros compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional para los catalizadores de metal de transición de tipo convencional anteriores tienen la fórmula  $M^3R^2_k$ , en la que  $M^3$  es un metal del grupo IA, IIA, IIB o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, cinc, cadmio y galio;  $k$  es igual a 1, 2 ó 3 dependiendo de la valencia de  $M^3$ , valencia que a su vez depende normalmente del Grupo particular al que pertenece  $M^3$ ; y cada  $R^2$  puede ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente.

Los ejemplos no limitativos de compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional útiles con los compuestos catalizadores de tipo convencional descritos anteriormente incluyen metil litio, butil litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilcinc, tri-n-butilaluminio, diisobutil etilboro, dietilcadmio, di-n-butilcinc y tri-n-amilboro, y en particular los alquil aluminios, tales como tri-hexil-aluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio. Otros compuestos cocatalizadores de tipo convencional incluyen mono-organohaluros e hidruros

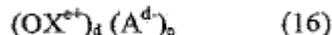
5 de metales del Grupo 2, y mono o di-organohaluros e hidruros de los metales de los Grupos 3 y 13. Los ejemplos no limitativos de dichos compuestos cocatalizadores de tipo convencional incluyen bromuro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilboro, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilberilio, bromuro de etilcalcio, hidruro de di-isobutilaluminio, hidruro de metilcadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberilio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butilcinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de di-bromo-aluminio e hidruro de bromocadmio. Los compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional son conocidos para los expertos en la técnica y una discusión más completa de estos compuestos puede encontrarse en las Patentes U.S. Nos. 3.221.002 y 5.093.415.

Activadores Adicionales

10 Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como fluoroaluminato de tris (2,2',2"-nonafluorobifenilo), cuya publicación se incorpora totalmente en la presente memoria por referencia. Las combinaciones de activadores también están contempladas por la invención, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse por ejemplo, EP-B1 0 573 120, publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las Patentes U.S. Nos. 5.153.157 y 5.453.410.

15 Otros activadores adecuados se describen en WO 98/09996, que describe compuestos catalizadores metaloceno con ligandos voluminosos activadores con percloratos, peryodatos y yodatos incluyendo sus hidratos. WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de litio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato)•4THF como un activador para un compuesto catalizador metaloceno con ligandos voluminosos. WO 99/18135 describe el uso de activadores organo-boro-aluminio. EP-B1-0 781 299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión no coordinante compatible. También, se contemplan métodos de activación tales como el uso de radiación (véase EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica, como métodos de activación para los propósitos de convertir el compuesto catalizador metaloceno con ligandos voluminosos o precursor en un catión metaloceno con ligandos voluminosos capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalizador metaloceno con ligandos voluminosos se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723 y WO 20 25 98/32775, WO 99/42467 (dioctadecilmetilamonio-bis(tris(pentafluorofenil)borano)bencimidolido).

Otro cocatalizador activador que forma iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión no coordinante compatible representado por la fórmula:



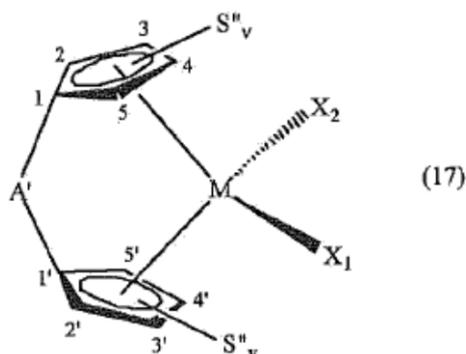
30 en la que  $OX^{e+}$  es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de  $e+$ ;  $e$  es un número entero de 1 a 3; y  $A^-$  y  $d$  son como se han definido anteriormente. Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo,  $Ag^+$ , o  $Pb^{2+}$ . Las realizaciones preferidas de  $A^{d-}$  son los iones definidos anteriormente respecto a los activadores que contienen ácido de Bronsted, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

35 En el alcance de esta invención está que los compuestos catalizadores pueden combinar uno o más activadores o métodos de activación descritos anteriormente. Por ejemplo, una combinación de activadores se ha descrito en las Patentes U.S. Nos. 5.153.157 y 5.453.410, publicación europea EP-B1 0 573 120 y publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044. Todos estos documentos discuten el uso de un alumoxano y un activador ionizante con un compuesto catalizador metaloceno con ligandos voluminosos.

La Elección de los Componentes del Catalizador de Metal de Transición

40 El sistema catalizador de esta invención comprende dos o más compuestos de metal de transición como se ha descrito anteriormente. Al menos uno de los compuestos debe ser capaz de producir una poli-alfa-olefina cristalina, preferiblemente polipropileno isotáctico o polipropileno sindiotáctico, que tiene una cristalinidad de 40% o más. El otro compuesto debe ser capaz de producir una poli-alfa-olefina amorfa, preferiblemente polipropileno atáctico, que tiene una cristalinidad de 20% o menos.

45 La elección del componente de metal de transición para la fracción de polímero cristalina es un subconjunto del componente de metal de transición de las ecuaciones 8-9. Este componente preferido se ilustra en la ecuación 17:



en la que A', M, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son como se han definido anteriormente. Los sustituyentes S''<sub>v</sub> se definen independientemente como S'' en las ecuaciones 8-9 en los que el subíndice "v" indica el átomo de carbono en el anillo Cp al que está unido el sustituyente.

- 5 Preferiblemente, los precursores metalloceno para producir poli-alfa-olefinas que tienen un carácter isotáctico aumentado son los de la Ecuación 17 en la que S''<sub>v</sub> se eligen independientemente de manera que el marco metalloceno 1) no tiene plano de simetría que contiene el centro del metal, y 2) tiene un eje de simetría C<sub>2</sub> a través del centro del metal. Dichos complejos, tales como rac-Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> son muy conocidos en la técnica y generalmente producen polímeros isotácticos con grados más altos de estereoregularidad que los sistemas quirales menos simétricos. Asimismo, otra clase preferida de compuestos de metal de transición que puede producir polímeros isotácticos útiles en esta invención son los catalizadores monociclopentadienilo descritos en la Pat. U.S. No. 5.026.798.

Los compuestos de metalloceno racémicos quirales preferidos que, según la presente invención, proporcionan sistemas catalizadores que son específicos para la producción de poli-alfa-olefinas isotácticas incluyen las versiones racémicas de: dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio, dimetilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(indenil)zirconio, difenilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(indenil)zirconio, metilfenilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(indenil)zirconio, etilenbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilenbis(indenil)zirconio, metilenbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(indenil)hafnio, dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(indenil)hafnio, difenilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(indenil)hafnio, metilfenilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio, etilenbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(indenil)hafnio, metilenbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, difenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio, etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilenbis(tetrahidroindenil)zirconio, metilenbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, difenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil)hafnio, etilenbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(tetrahidroindenil)hafnio, metilenbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(2-metilindenil)zirconio, difenilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(2-metilindenil)zirconio, metilfenilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metilindenil)zirconio, etilenbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilenbis(2-metilindenil)zirconio, metilenbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metilindenil)hafnio, dimetilsililbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(2-metilindenil)hafnio, difenilsililbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(2-metilindenil)hafnio, metilfenilsililbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metilindenil)hafnio, etilenbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(2-metilindenil)hafnio, metilenbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, metilfenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, etilenbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilenbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, metilenbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, metilfenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, etilenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, metilenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, difenilsililbis(4,7-















	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-iso-propil,	4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub>	$\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno;
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-n-butil,	4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub>	$\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno;
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-iso-butil,	4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub>	$\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno;
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-sec-butil,	4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub>	$\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno;
5	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-terc-butil,	4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub>	$\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno;
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-metil, 4-[3',5'-di-tbutilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-etil,	4-[3',5'-di-tbutilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-iso-propilo,	4-[3',5'-di-tbutilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-iso-butilo,
10	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-sec-butilo,	4-[3',5'-di-tbutilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-terc-butilo,
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-etil,	4-[3',5'-bis-trifluorometilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-n-propil,
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-iso-propil,	4-[3',5'-bis-trifluorometilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-n-butil,
15	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-iso-butil,	4-[3',5'-bis-trifluorometilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-sec-butil,
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-terc-butil,	4-[3',5'-bis-trifluorometilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-etil,
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-etil, 4-[3',5'-di-iso-propilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-n-propil,	4-[3',5'-di-iso-propilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;
20	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-iso-butilo,	4-[3',5'-di-iso-propilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-sec-butilo,
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-terc-butilo,	4-[3',5'-di-iso-propilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-metil,
25	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-metil, 4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-etil, 4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-n-propil,
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-iso-propil,	4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-n-butil,
	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-n-butil, 4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-sec-butil,	4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo;
30	bis(trimetilsilil)amidoborano(2-terc-butil, 4-[3',5'-di-fenilfenil]indenil) <sub>2</sub> zirconio dimetilo.		

Las especies más preferidas son las versiones racémicas de: dicloruro de dimetilsililbis(indenil) zirconio, dimetilsililbis(indenil) zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(indenil) zirconio, etilenbis(indenil) zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil) zirconio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil) zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil) zirconio, etilenbis(tetrahidroindenil) zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metilindenil) zirconio, dimetilsililbis(2-metilindenil) zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metilindenil) zirconio, etilenbis(2-metilindenil) zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil) zirconio, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil) zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metil-4-fenilindenil) zirconio, etilenbis(2-metil-4-fenilindenil) zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil) zirconio, dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil) zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(4,7-dimetilindenil) zirconio, etilenbis(4,7-dimetilindenil) zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(indenil) hafnio, dimetilsililbis(indenil) hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(indenil) hafnio, etilenbis(indenil) hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil) hafnio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil) hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil) hafnio, etilenbis(tetrahidroindenil) hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metilindenil) hafnio, dimetilsililbis(2-metilindenil) hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metilindenil) hafnio, etilenbis(2-metilindenil) hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil) hafnio, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil) hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metil-4-fenilindenil) hafnio, etilenbis(2-metil-4-fenilindenil) hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil) hafnio, dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil) hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(4,7-dimetilindenil) hafnio y etilenbis(4,7-dimetilindenil) hafnio dimetilo.

De manera similar, existen los precursores metaloceno que proporcionan control sobre la tacticidad en los que (A-Cp) es (Cp) (Cp\*), teniendo ambos Cp y Cp\* sustituyentes en los anillos ciclopentadienilo con el volumen estérico suficiente como para restringir la rotación de los ligandos ciclopentadienilo de manera que se satisfacen las condiciones de simetría mencionadas anteriormente. Los metalocenos racémicos quirales preferidos de este tipo incluyen bis(triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-2,5-dienil) zirconio y -hafnio dimetilo, bis((1R)-9,9-dimetiltriciclo[6.1.1.0<sup>2,6</sup>]deca-2,5-dienil) zirconio dimetilo, bis(triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-2,5,8-trienil) zirconio dimetilo, bis(triciclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undeca-2,5,8-trienil) zirconio y -hafnio dimetilo y bis((1R,8R)-7,7,9,9-tetrametil[6.1.1.0<sup>2,6</sup>]deca-2,5-dienil) zirconio y -hafnio dimetilo.

Preferiblemente, los precursores de metaloceno para la producción de poli-alfa-olefinas que tienen un carácter sindiotáctico aumentado también son los de la Ecuación 17 en la que S" se eligen independientemente de manera que los dos ligandos Cp tienen un volumen estérico sustancialmente diferente. Con el fin de producir un polímero sindiotáctico, el patrón de los grupos sustituidos en los anillos Cp es importante. Así, por diferencia estérica o estéricamente diferente tal y como se usa en la presente memoria, se pretende decir una diferencia entre las características estéricas de los anillos Cp y Cp\* que convierte a cada uno en simétrico respecto al grupo de puente A pero diferente entre ellos lo que controla la aproximación de que cada unidad monomérica sucesiva se añade a la

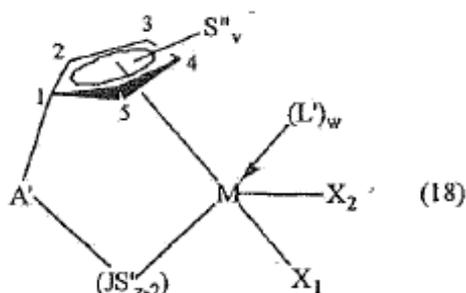
cadena de polímero. La diferencia estérica entre los anillos Cp y Cp\* actúa para bloquear el monómero que se aproxima de una aproximación aleatoria de manera que el monómero se añade a la cadena del polímero en la configuración sindiotáctica.

5 Los precursores de metalloceno preferibles para la producción de polímeros sindiotácticos son los de la Ecuación 17 en la que S'' se eligen independientemente de manera que 1) la diferencia estérica entre los dos ligandos Cp se maximiza y 2) permanece un plano de simetría a lo largo del centro del metal y los átomos de carbono C<sub>1</sub> y C<sub>1'</sub> de los anillos Cp de la Ecuación 17. Así, se prefieren los complejos tales como Me<sub>2</sub>C(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(1-fluorenil)MMe<sub>2</sub> (en el que M = Ti, Zr o Hf) que poseen esta simetría y generalmente producen el polímero sindiotáctico con grados mayores de estereoregularidad que los sistemas similares pero menos simétricos. Además, en la ecuación anterior, 1-fluorenilo puede sustituirse con 3,8-di-t-butilfluorenilo, octahidrofluorenilo ó 3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,10,10,11,11-octahidrodibenzo[b,h]fluoreno. Como los pre-catalizadores de este tipo frecuentemente pierden su capacidad de controlar la estereoregularidad del polímero en condiciones de reacción de alta temperatura, para asegurar una cristalinidad mayor en el material se requiere el uso de estos catalizadores a temperaturas menores en el reactor, preferiblemente a temperaturas por debajo de 80°C.

15 Los catalizadores preferidos que pueden producir el polipropileno isotáctico de peso molecular más bajo son los descritos en la Pat. U.S. No. 5.120.867. Cualquier mezcla de catalizadores, incluyendo los catalizadores en soporte, que puede usarse conjuntamente en un único reactor o en una configuración de reactores en serie, que también puede producir el polipropileno deseado, puede utilizarse en esta invención para producir la mezcla *in situ*. Los catalizadores preferidos incluyen compuestos de metal de transición ciclopentadienilo y derivados de éstos usados conjuntamente con un alumoxano y/o anión no coordinante compatible.

Los catalizadores preferidos adicionales que producen polipropileno cristalino se discuten en Chem. rev. 2000, 100, 1253-1345.

25 La elección preferida del componente de metal de transición para la fracción de polímero amorfa es el componente de metal de transición mono-ciclopentadienilo de la ecuación 10 en la que y es igual a 1. Este componente preferido se ilustra en la ecuación 18:



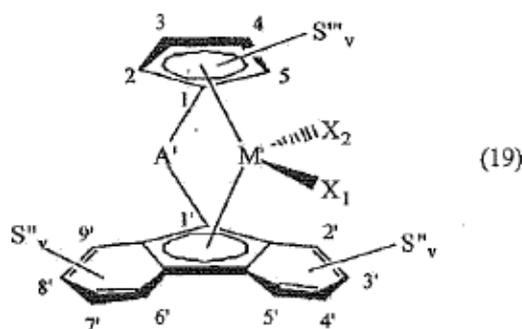
30 en la que A', J, S', X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, L', z y w son como se han definido anteriormente y M es titanio. El sustituyente S''<sub>v</sub> se define para ser el mismo que S'' en la ecuación 10 en el que el subíndice "v" indica el átomo de carbono en el anillo ciclopentadienilo al que se une el sustituyente y en el que puede haber cero, dos o cuatro sustituyentes, S'', en el anillo ciclopentadienilo con la condición de que el anillo ciclopentadienilo está sustituido simétricamente. Simétricamente sustituido se define como que significa que el anillo ciclopentadienilo está sustituido en las posiciones 2 y 5 y/o en las posiciones 3 y 4 con grupos S'' que tienen aproximadamente el mismo volumen estérico. Típicamente, los tamaños de estos grupos S'' se diferencian en 2 carbonos entre sí. Así, un ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 2 y 5 con metilo y etilo respectivamente, o sustituido en las posiciones 3 y 4 con hexilo y octilo, respectivamente, se consideraría simétrico. Asimismo, el anillo ciclopentadienilo puede estar sustituido en los cuatro sitios con grupos S'' y considerarse simétrico siempre que cada una de las parejas simétricas tengan un volumen estérico similar. Además, dos grupos adyacentes S'' en la posición 3 y 4 pueden estar unidos para formar un anillo con la condición de que el nuevo anillo también esté simétricamente sustituido.

40 Los sistemas catalizadores de este tipo se sabe que confieren errores 2,1 cuando incorporan C3 y alfa-olefinas superiores. Los pre-catalizadores en los que S' está unido al ligando nitrógeno (J) mediante un carbono 3' (por ejemplo, cuando S' es terc-butilo ó 1-adamantilo) tienen menos errores 2,1 que cuando S' está unido al ligando nitrógeno (J) mediante un carbono 1' (por ejemplo cuando S' es n-butilo, metilo o bencilo) o un carbono 2' (por ejemplo cuando S' es ciclododecilo, ciclohexilo o sec-butilo). Los errores 2,1 en el núcleo del polímero confieren unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> que pueden ser beneficiosas para las propiedades del polímero. Los polímeros de este tipo, la caracterización de dichos polímeros y los sistemas catalizadores usados para producir dichos polímeros se describen en US 5.723.560. Se pueden producir versiones de menor Mw de dichos polímeros cambiando la condición del proceso, por ejemplo, incrementando la temperatura del reactor.



- norbornilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(3-etil-4-metilciclopentadienil)(ciclohexilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(3-etil-4-metilciclopentadienil)(1-adamantilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(3-etil-4-metilciclopentadienil)(t-butilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-etil-3-hexil-5-metil-4-octilciclopentadienil)(ciclododecilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-etil-3-hexil-5-metil-4-octilciclopentadienil)(exo-2-norbornilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-etil-3-hexil-5-metil-4-octilciclopentadienil)(ciclohexilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-etil-3-hexil-5-metil-4-octilciclopentadienil)(1-adamantilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-etil-3-hexil-5-metil-4-octilciclopentadienil)(t-butilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-tetrahidroindenil)(ciclododecilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-tetrahidroindenil)(exo-2-norbornilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-tetrahidroindenil)(ciclohexilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-tetrahidroindenil)(1-adamantilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(2-tetrahidroindenil)(t-butilamido) titanio dimetilo.
- 10 Las especies más preferidas son: dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido) titanio, dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido) titanio, dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclohexilamido) titanio, dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido) titanio, dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(exo-2-norbornilamido) titanio, dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclohexilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido) titanio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(exo-2-norbornilamido) titanio dimetilo.

Además, a temperaturas de reacción más altas, algunos catalizadores que producen poli-alfa-olefinas sindiotácticas a temperaturas más bajas, no producirán virtualmente poli-alfa-olefinas cristalinas a temperaturas más altas. La elección del componente de metal de transición para esta fracción de polímero amorfo es un subconjunto del componente de metal de transición de las ecuaciones 8-9. Los componentes preferidos de este tipo se ilustran en la ecuación 19:



en la que  $A'$ ,  $M$ ,  $X_1$  y  $X_2$  son como se han definido anteriormente. Los sustituyentes  $S''_v$  y  $S'''_v$  se definen independientemente como  $S''$  en las ecuaciones 8-9 en las que el subíndice "v" indica el átomo de carbono en el anillo Cp o anillo Flu (anillo fluorenilo) al que está unido el sustituyente.

Preferiblemente, los precursores de metaloceno para producir poli-alfa-olefinas que tienen un carácter amorfo predominante (cuando se usan como catalizadores bajo condiciones de temperatura más altas del reactor) son los de la Ecuación 19 en la que  $S'''_v$  se eligen independientemente de manera que el marco del metaloceno tiene un plano de simetría que contiene el centro del metal y biseciona los anillos Flu y Cp. El ligando  $A'$  no necesita ser simétrico - por ejemplo, dimetilsililo y metilfenilsililo no afectarán a la estereoquímica del polímero producido. El sustituyente  $S'''_v$  se define para ser el mismo que  $S''$  en la ecuación 8-9 en la que el subíndice "v" indica el átomo de carbono en el anillo ciclopentadienilo al que está unido el sustituyente y en la que puede haber cero, dos o cuatro sustituyentes  $S'''$  en el anillo ciclopentadienilo con la condición de que el anillo ciclopentadienilo está simétricamente sustituido. Simétricamente sustituido se define como que significa que el anillo ciclopentadienilo está sustituido en las posiciones 2 y 5 y/o en las posiciones 3 y 4 con grupos  $S'''$  que tienen aproximadamente el mismo volumen estérico. Típicamente, el tamaño de estos grupos  $S'''$  se diferencia en 2 carbonos entre sí. Así, un ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 2 y 5 con metilo y etilo respectivamente, o sustituido en las posiciones 3 y 4 con hexilo y octilo, respectivamente, se consideraría simétrico. Asimismo, el anillo ciclopentadienilo puede estar sustituido en los cuatro sitios con grupos  $S'''$  y considerarse simétrico siempre que cada una de las parejas simétricas tenga un volumen estérico similar. Además, dos grupos adyacentes  $S'''$  en la posición 3 y 4 pueden estar unidos para formar un anillo con la condición de que el nuevo anillo también esté simétricamente sustituido. Debido a la situación distante de los sustituyentes  $S''_v$  en el anillo fluorenilo, estos sustituyentes no necesitan estar simétricamente situados en el anillo fluorenilo. Por lo tanto, el anillo fluorenilo puede estar sustituido con 0-7 sustituyentes que pueden ser el mismo o diferente. Dos o más grupos  $S'''$  adyacentes pueden estar unidos opcionalmente para formar un anillo.

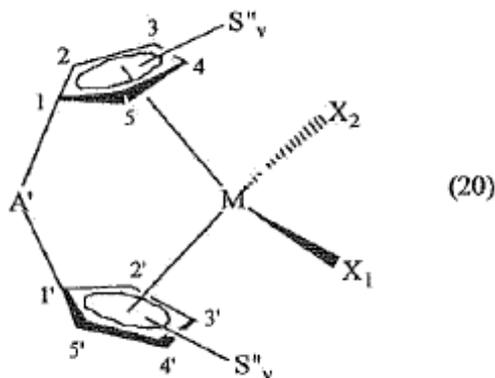
Los compuestos de metal de transición de metaloceno preferidos que, según la presente invención, proporcionan sistemas catalizadores que son específicos para la producción de las poli-alfa-olefinas amorfas o con baja cristalinidad incluyen: dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(fluorenil) zirconio,



dicloruro de difenilmetilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio, difenilmetilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio dimetilo, dicloruro de di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio, di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio dimetilo, dicloruro de di(p-trimetilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio, di(p-trimetilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsilil(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio, difenilsilil(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio, dimetilsilil(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsilil(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio, metilfenilsilil(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio dimetilo.

Las especies más preferidas son: dicloruro de di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil) zirconio, dicloruro de di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil) hafnio, di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil) zirconio dimetilo, di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil) hafnio dimetilo, dicloruro de di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) zirconio, dicloruro de di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio, di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) zirconio dimetilo y di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,8,8,9,9-octahidroindencil[b,h]fluorenil) hafnio dimetilo.

Además, los compuestos de fórmula 20 pueden usarse para producir la fracción de polímero amorfa.



En este caso,  $S''_v$  se eligen independientemente de manera que el marco del metaloceno tiene un plano de simetría que biseciona M y A'. Los sustituyentes  $S''_v$  se definen independientemente para ser el mismo que  $S''$  en la ecuación 8-9 en la que el subíndice "v" indica el átomo de carbono en el anillo ciclopentadienilo al que está unido el sustituyente y en la que puede haber cero a cuatro sustituyentes  $S''$ , en el anillo ciclopentadienilo con la condición de que el anillo ciclopentadienilo esté simétricamente sustituido. Simétricamente sustituido se define como que significa que el anillo ciclopentadienilo está sustituido en las posiciones 2 y 2' y/o en las posiciones 3 y 3' y/o en las posiciones 4 y 4' y/o en las posiciones 5 y 5' con grupos  $S''$  que tienen aproximadamente el mismo volumen estérico. Típicamente, el tamaño de estos grupos  $S''$  se diferencia en 2 carbonos entre sí. Así, un ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 2 y 2' con metilo y etilo respectivamente, o sustituido en las posiciones 3 y 3' con hexilo y octilo, respectivamente, se consideraría simétrico. Asimismo, el anillo ciclopentadienilo puede estar sustituido en los cuatro sitios con grupos  $S''$  y considerarse simétrico siempre que cada una de las parejas simétricas tenga un volumen estérico similar. Además, dos grupos adyacentes  $S''$  pueden estar unidos para formar un anillo con la condición de que el nuevo anillo también esté simétricamente sustituido. Dichos complejos tales como meso- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenil})_2\text{ZrMe}_2$  meso- $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{indenil})_2\text{ZrCl}_2$  son muy conocidos en la técnica y generalmente producen polímeros amorfos útiles en esta invención.

Los compuestos de meso-metaloceno preferidos que, según la presente invención, proporcionan sistemas catalizadores que son específicos para la producción de poli-alfa-olefinas amorfas incluyen las versiones meso de: dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio, dimetilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(indenil)zirconio, difenilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(indenil)zirconio, metilfenilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(indenil)zirconio, etilenbis(indenil)zirconio dimetilo,

dicloruro de metilenbis(indenil)zirconio, metilenbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(indenil)hafnio, dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(indenil)hafnio, difenilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(indenil)hafnio, metilfenilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio, etilenbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(indenil)hafnio, metilenbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, difenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio, etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilenbis(tetrahidroindenil)zirconio, metilenbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, difenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil)hafnio, etilenbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(tetrahidroindenil)hafnio, metilenbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(2-metilindenil)zirconio, difenilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(2-metilindenil)zirconio, metilfenilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metilindenil)zirconio, etilenbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilenbis(2-metilindenil)zirconio, metilenbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metilindenil)hafnio, dimetilsililbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(2-metilindenil)hafnio, difenilsililbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(2-metilindenil)hafnio, metilfenilsililbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metilindenil)hafnio, etilenbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(2-metilindenil)hafnio, metilenbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, metilfenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, etilenbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilenbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, metilenbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, difenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, metilfenilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, etilenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, metilenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, metilfenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, etilenbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de metilenbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, metilenbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio, difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilfenilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio, metilfenilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(4,7-dimetilindenil)hafnio, etilenbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de metilenbis(4,7-dimetilindenil)hafnio, metilenbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo.

Las especies más preferidas son las versiones racémicas de: dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio, dimetilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(indenil)zirconio, etilenbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(indenil)hafnio, dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(indenil) hafnio, etilenbis(indenil) hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio, etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil) hafnio, etilenbis(tetrahidroindenil) hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio, dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metilindenil)zirconio, etilenbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metilindenil)hafnio, dimetilsililbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de etilenbis(2-metilindenil) hafnio y etilenbis(2-metilindenil) hafnio dimetilo.

Cuando se usan dos catalizadores basados en compuesto de metal de transición en un reactor como un sistema catalizador mixto, los dos compuestos de metal de transición deben elegirse de manera que los dos sean compatibles. Un método de cribado sencillo tal como por  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$  RMN, conocido para los expertos en la técnica, puede usarse para determinar qué compuestos de metal de transición son compatibles.

Es preferible usar el mismo activador para los compuestos de metal de transición, sin embargo, pueden usarse en combinación dos activadores diferentes, tal como un activador anión no coordinante y un alumoxano. Si uno o más compuestos de metal de transición contienen un ligando  $X_1$  o  $X_2$  que no es un hidruro, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido, entonces el alumoxano debe ponerse en contacto con los compuestos de metal de transición antes de la adición del activador anión no coordinante.

Las combinaciones particularmente preferidas de compuestos de metal de transición incluyen:

- (1)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  (2-Me-4-PhInd = 2-metil-4-fenilindenil,  $\text{c-C}_{12}\text{H}_{23}$  = ciclododecil,  $\text{M}_4\text{C}_5$  - tetrametilciclopentadienil) activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 5 (2)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (3)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (2-MeInd = 2-metil-indenil) activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 10 (4)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (5)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-1-adamantil})\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 15 (6)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-1-adamantil})\text{TiMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (7)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-1-adamantil})\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 20 (8)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-1-adamantil})\text{TiMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (9)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-butil})\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (10)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-butil})\text{TiMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 25 (11)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-butil})\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})$  activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (12)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-t-butil})\text{TiMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 30 (13)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-exo-norbornil})\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (14)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-exo-norbornil})\text{TiMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 35 (15)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-exo-norbornil})\text{TiCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (16)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-exo-norbornil})\text{TiMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 40 (17)  $(\text{p-Et}_3\text{SiPh})_2\text{C}(\text{Cp})(3,8\text{-di-t-BuFlu})\text{HfCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  (3,8-di-t-BuFlu = 3,8-di-terc-butilfluorenilo, Cp = ciclopentadienilo) activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (18)  $(\text{p-Et}_3\text{SiPh})_2\text{C}(\text{Cp})(3,8\text{-di-t-BuFlu})\text{HfMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 45 (19)  $(\text{p-Et}_3\text{SiPh})_2\text{C}(\text{Cp})(3,8\text{-di-t-BuFlu})\text{HfCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (20)  $(\text{p-Et}_3\text{SiPh})_2\text{C}(\text{Cp})(3,8\text{-di-t-BuFlu})\text{HfMe}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$  activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;

- (21) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(H<sub>4</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (Ind = indenilo, H<sub>4</sub>Ind = tetrahydroindenilo) activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (22) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(H<sub>4</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 5 (23) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (24) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 10 (25) meso-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(H<sub>4</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (26) meso-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(H<sub>4</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (27) meso-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 15 (28) meso-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (29) meso-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 20 (30) meso-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (31) meso-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (32) meso-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 25 (33) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (34) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 30 (35) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (36) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 35 (37) meso-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (38) meso-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 40 (39) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (40) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-Me-4-PhInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 45 (41) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MePhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (42) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;

- (43) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (44) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 5 (45) meso-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (46) meso-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- 10 (47) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (4,7-Me<sub>2</sub>Ind = 4,7-dimetilindenilo) activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- (48) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (49) meso-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 15 (50) meso-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (51) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (4,7-Me<sub>2</sub>Ind = 4,7-dimetilindenilo) activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 20 (52) meso-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro;
- (53) meso-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activado con un alumoxano, tal como metilalumoxano o metilalumoxano modificado;
- 25 (54) meso-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> y rac-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(4,7-Me<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> activado con un activador anión no coordinante, tal como N-N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbonio tetraquis(pentafluorofenil)boro.

Los dos compuestos de metal de transición (pre-catalizadores) pueden usarse en cualquier proporción. Las proporciones molares preferidas del compuesto de metal de transición (A) para producir el polímero amorfo respecto al compuesto de metal de transición (B) para producir polímero cristalino están en el intervalo de (A:B) 1:1.000 a 1.000:1, alternativamente 1:100 a 500:1, alternativamente 1:10 a 200:1, alternativamente 1:1 a 100:1 y alternativamente 1:1 a 75:1, y alternativamente 5:1 a 50:1. La proporción particular elegida dependerá de los pre-catalizadores exactos elegidos, del método de activación y del producto final deseado. En una realización particular, cuando se usan los dos pre-catalizadores (A- "pre-catalizador que produce polímero amorfo" y B- "catalizador que produce polímero cristalino"), en la que los dos están activados con el mismo activador, los porcentajes molares preferidos, tomando como base el peso molecular de los pre-catalizadores, son 10 a 99,9% A a 0,1 a 90% B, alternativamente 25 a 99% A a 0,5 a 50% B, alternativamente 50 a 99% A a 1 a 25% B y alternativamente 75 a 99% A a 1 a 10% B.

En general, los compuestos pre-catalizadores combinados y el activador se combinan en proporciones de 1:10.000 a 10:1. Cuando se usan activadores alumoxano o alquilo de aluminio, la proporción molar combinada pre-catalizador a activador es de 1:5.000 a 10:1, alternativamente de 1:1.000 a 10:1, alternativamente de 1:500 a 2:1 ó 1:300 a 1:1. Cuando se usan activadores ionizantes, la proporción molar combinada pre-catalizador a activador es de 10:1 a 1:10, 5:1 a 1:5, 2:1 a 1:2; ó 1,2:1 a 1:1. Pueden usarse múltiples activadores, incluyendo el uso de mezclas de alumoxanos o alquilos de aluminio con activadores ionizantes.

En otra realización preferida, un tercer catalizador (pre-catalizador más activador) está presente en los procesos descritos anteriormente. El tercer catalizador puede ser cualquiera de los componentes pre-catalizadores listados en la presente memoria. Los terceros pre-catalizadores preferidos incluyen los que son capaces de producir ceras. Los ejemplos preferidos incluyen: dicloruro de rac-dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio, rac-dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, rac-dimetilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio, rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-dimetilsililbis(indenil)zirconio, rac-dimetilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-dimetilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, rac-dimetilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, rac-dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio, rac-difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, rac-difenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de

5 rac-difenilsililbis(indenil)hafnio, rac-difenilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-difenilsililbis(indenil)zirconio, rac-difenilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-difenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, rac-difenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-difenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, rac-difenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-metilfenilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio, rac-metilfenilsililbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-metilfenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, rac-metilfenilsililbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-metilfenilsililbis(indenil)hafnio, rac-metilfenilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-metilfenilsililbis(indenil)zirconio, rac-metilfenilsililbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio, rac-metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio, rac-metilfenilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-etilenbis(4,7-dimetilindenil)hafnio, rac-etilenbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-etilenbis(4,7-dimetilindenil)zirconio, rac-etilenbis(4,7-dimetilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-etilenbis(indenil)hafnio, rac-etilenbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-etilenbis(indenil)zirconio, rac-etilenbis(indenil)zirconio dimetilo, dicloruro de rac-etilenbis(tetrahidroindenil)hafnio, rac-etilenbis(tetrahidroindenil)hafnio dimetilo, dicloruro de rac-etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio y rac-etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetilo.

20 Pueden usarse tres compuestos de metal de transición (pre-catalizadores) en cualquier proporción. Las proporciones molares preferidas del compuesto de metal de transición (A) para producir polipropileno amorfo respecto al compuesto de metal de transición (B) para producir polipropileno cristalino respecto al compuesto de metal de transición (C) para producir cera están en el intervalo de (A:B:C) 1:1.000:500 a 1.000:1:1, alternativamente 1:100:50 a 500:1:1, alternativamente 1:10:10 a 200:1:1, alternativamente 1:1:1 a 100:1:50 y alternativamente 1:1:10 a 75:1:50 y alternativamente 5:1:1 a 50:1:50. La proporción particular elegida dependerá de los pre-catalizadores exactos elegidos, del método de activación y del producto final deseado.

Los catalizadores y procesos adicionales preferidos se describen en las Patentes U.S. 6.376.410 y 6.380.122.

25 En otra realización, las composiciones de catalizadores de esta invención incluyen un material de soporte o vehículo. Por ejemplo, el uno o más componentes catalizadores y/o uno o más activadores pueden depositarse en, ponerse en contacto con, vaporizarse con, unirse a, o incorporarse en, adsorberse o absorberse en, o sobre, uno o más soportes o vehículos.

30 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 entrecruzados, tales como poliolefinas de poliestireno divinil benceno o compuestos poliméricos, ceolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico o mezclas de éstos.

35 Los materiales de soporte preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos de metales de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede estar o no deshidratada, sílice ahumada, alúmina (WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de éstas. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titanía, circonia, cloruro de magnesio (Patente U.S. No. 5.965.477), montmorillonita (Patente Europea EP-B1 0 511 665), filosilicato, ceolitas, talco, arcillas (Patente U.S. No. 6.034.187) y semejantes. También, pueden usarse combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina o sílice-titanía. Los materiales de soporte adicionales pueden incluir polímeros acrílicos porosos descritos en EP 0 767 184 B1. Otros materiales de soporte incluyen nanocomposites como se describe en PCT WO 99/47598, aerogeles como se describe en WO 99/48605, esferulitas como se describe en la Patente U.S. No. 5.972.510 y lechos poliméricos como se describe en WO 99/50311.

45 Se prefiere que el material de soporte, lo más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga un área superficial en el intervalo de 10 a 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el intervalo de 0,1 a 4,0 cc/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 a 500 µm. Más preferiblemente, el área superficial del material de soporte está en el intervalo de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0,5 a 3,5 cc/g y un tamaño medio de partícula de 10 a 200 µm. Los más preferiblemente, el área superficial del material de soporte está en el intervalo de 100 a 400 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0,8 a 3,0 cc/g y un tamaño medio de partícula de 5 a 100 µm. El tamaño medio de poro del vehículo útil en la invención tiene típicamente un tamaño de poro en el intervalo de 10 a 1.000 Å, preferiblemente 50 a 500 Å y lo más preferiblemente 75 a 350 Å.

50 Como es muy conocido en la técnica, los catalizadores también pueden estar conjuntamente en un soporte en un soporte inerte o los catalizadores pueden ponerse independientemente en dos soportes inertes y mezclarse posteriormente. De los dos métodos, se prefiere el primero.

55 En otra realización el soporte puede comprender uno o más tipos de material de soporte que pueden tratarse de manera diferente. Por ejemplo, se podrían usar dos sílices diferentes que tengan diferentes volúmenes de poro o que se hayan calcinado a diferentes temperaturas. Asimismo, se podría usar una sílice que se haya tratado con un secuestrador u otro aditivo y una sílice sin tratar.

Los catalizadores estereoespecíficos pueden usarse para preparar macromonómeros que tienen un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 30% o más preferiblemente que tienen un extremo vinilo.

Como un ejemplo específico, un método para preparar macromonómeros basados en propileno que tienen un alto porcentaje de enlaces vinilo terminales implica:

- 5 a) poner en contacto, en disolución, propileno, opcionalmente una cantidad menor de monómero copolimerizable, con una composición de catalizador que contiene el compuesto catalizador de metal de transición activado, estereorígido a una temperatura de 80°C a 140°C; y
- b) recuperar cadenas de polipropileno isotáctico o sindiotáctico que tienen pesos moleculares promedio en número de 2.000 a 30.000 Daltons.

10 Preferiblemente, la disolución comprende un disolvente hidrocarbonado. Más preferiblemente, el disolvente hidrocarbonado es alifático o aromático. También, los monómeros de propileno se ponen en contacto preferiblemente a una temperatura de 90°C a 120°C. Más preferiblemente, se usa una temperatura de 95°C a 115°C. Lo más preferiblemente, los monómeros de propileno se ponen en contacto a una temperatura de 100°C a 110°C. La presión del reactor puede variar generalmente de atmosférica a 345 MPa, preferiblemente a 182 MPa. Las reacciones pueden llevarse a cabo en modo discontinuo o continuo. Las condiciones para reacciones de tipo suspensión de sólidos adecuadas también serán adecuadas y son similares a las condiciones en disolución, llevándose a cabo típicamente la polimerización en propileno líquido bajo presiones adecuadas para éstas.

Los criterios de selección de la pareja de catalizadores se han discutido anteriormente. Un catalizador típicamente es estereoespecífico con la capacidad de producir una población significativa de macromonómeros terminados en vinilo, el otro típicamente es uno específico y capaz de incorporar los macromonómeros reactivos. En general, se cree que los catalizadores de metalloceno con ligando voluminoso simétricos C2 pueden producir macromonómeros de polipropileno isotáctico terminados en vinilo. Los catalizadores que favorecen la eliminación betametilo también parece que favorecen frecuentemente la formación de macromonómeros de polipropileno isotáctico. Rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio y rac-etilenbis(4,7-dimetilindenil) hafnio dimetilo son catalizadores capaces de producir polipropileno isotáctico que tiene terminación de cadena de vinilo superior para uso en esta invención. Las temperaturas altas, típicamente por encima de 80°C, parece que influyen positivamente en la terminación vinilo. Asimismo,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiMe}_2$  y  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiMe}_2$  producen polipropileno amorfo útil en esta invención y se cree que incorporan los macromonómeros terminados en vinilo para producir también una estructura injertada de cadenas laterales scPP en un núcleo amorfo.

En realizaciones alternativas, los dienos tales como 1,9-decadieno se introducen en la zona de reacción para estimular la producción de macromonómeros terminados en vinilo aPP y scPP que ayudan a incrementar la población de especies en bloque ramificadas.

### Procesos de Polimerización

35 Los catalizadores y sistemas catalizadores descritos anteriormente son adecuados para uso en un proceso de polimerización en disolución, masa, gas o suspensión de sólidos o una combinación de éstos, preferiblemente en un proceso de polimerización en fase de disolución o fase de masa.

En una realización, esta invención está dirigida hacia las reacciones de polimerización en fase de disolución, masa, suspensión de sólidos o gas que implican la polimerización de uno o más monómeros que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 3-12 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Los monómeros preferidos incluyen uno o más de propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, 3-metil-penteno-1, y olefinas cíclicas o una combinación de éstos. Otros monómeros pueden incluir monómeros de vinilo, monómeros de diolefinas tales como dienos, polienos, norborneno, norbornadieno, vinil norborneno, etiliden norborneno. Preferiblemente, se produce un homopolímero o copolímero de propileno. En otra realización, se producen un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno y uno o más de los monómeros listados anteriormente.

En la presente invención pueden usarse uno o más reactores en serie o en paralelo. El componente catalizador y el activador pueden administrarse como una disolución o suspensión de sólidos, separadamente en el reactor, activarse en línea justo antes del reactor, o preactivarse y bombearse como una disolución o suspensión de sólidos activada en el reactor. Una operación preferida es dos disoluciones activadas en línea. Para más información sobre los métodos para introducir múltiples catalizadores en reactores, véase por favor US 6.399.722 y WO0130862A1. Aunque estas referencias pueden enfatizar los reactores en fase de gas, las técnicas descritas son igualmente aplicables a otros tipos de reactores, incluyendo reactores en tanque agitado continuo y reactores en bucle de suspensión de sólidos. Las polimerizaciones se llevan a cabo en una operación en un único reactor, en la que se añaden continuamente monómeros, comonómeros, catalizador/activador, secuestrador, y modificadores opcionales a un único reactor o en operación en reactores en serie, en la que los componentes anteriores se añaden a cada uno de dos o más reactores conectados en serie. Los componentes catalizadores pueden añadirse al primer reactor

en la serie. El componente catalizador también puede añadirse a ambos reactores, añadiéndose un componente a la primera reacción y el otro componente a otros reactores.

5 En una realización, 500 ppm o menos de hidrógeno se añaden a la polimerización, ó 400 ppm o menos, ó 300 ppm o menos. En otras realizaciones, al menos 50 ppm de hidrógeno se añaden a la polimerización, ó 100 ppm o más, ó 150 ppm o más.

### Polimerización en fase de gas

10 Generalmente, en un proceso en lecho de gas fluidizado para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se cicla continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se toma del lecho fluidizado y se recicla de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se toma del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. (Véanse, por ejemplo, las Patentes U.S. Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228).

### Polimerización en fase de suspensión de sólidos

15 Un proceso de polimerización en suspensión de sólidos opera generalmente entre un intervalo de presión de 1 a 50 atmósferas (15 psi a 735 psi, 103 kPa a 5.068 kPa) o incluso mayor y temperaturas en el intervalo de 0°C a 120°C. En una polimerización de suspensión de sólidos, una suspensión de polímeros sólido, en partículas se forma en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden el monómero y comonómeros junto con el catalizador. La suspensión incluyendo el diluyente se elimina intermitentemente o continuamente del reactor en el que los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, en el reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debe operarse por encima de la temperatura y presión crítica del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio de hexano o de isobutano.

20 En una realización, una técnica de polimerización preferida útil en la invención se refiere como una polimerización en forma de partícula, o un proceso de suspensión de sólidos, en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero se disuelve. Dicha técnica es muy conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 3.248.179. La temperatura preferida en el proceso en forma de partícula está en el intervalo de 85°C a 110°C. Los dos métodos de polimerización preferidos para el proceso en suspensión de sólidos son los que emplean un reactor con bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo o combinaciones de éstos. Los ejemplos no limitativos de procesos de suspensión de sólidos incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado. También, otros ejemplos de procesos en suspensión de sólidos se describen en la Patente U.S. No. 4.613.484.

35 En otra realización, el proceso de suspensión de sólidos se lleva a cabo continuamente en un reactor de bucle. El catalizador, como una suspensión de sólidos en isobutano o como un polvo seco que fluye libremente, se inyecta regularmente en el bucle del reactor, que en sí mismo se llena con una suspensión de sólidos circulante de partículas de polímero crecientes en un diluyente de isobutano que contiene monómero y comonómero. El hidrógeno, opcionalmente, puede añadirse como un control de peso molecular. (En una realización se añaden 500 ppm o menos de hidrógeno, ó 400 ppm o menos, ó 300 ppm o menos. En otras realizaciones, se añaden al menos 50 ppm de hidrógeno, ó 100 ppm o más, ó 150 ppm o más).

45 El reactor se mantiene a una presión de 3.620 kPa a 4.309 kPa y a una temperatura en el intervalo de 60°C a 104°C dependiendo de las características de fusión del polímero deseado. El calor de la reacción se elimina a través de la pared del bucle ya que gran parte del reactor está en la forma de una tubería con doble recubrimiento. Se deja que la suspensión de sólidos salga del reactor a intervalos regulares o continuamente a un recipiente flash a baja presión calentado, secador giratorio y una columna de purga de nitrógeno en secuencia para la eliminación del diluyente isobutano y todos los monómeros y comonómeros que no han reaccionado. El polvo sin hidrocarburos resultante se prepara para usarse en varias aplicaciones.

50 En otra realización, el reactor usado en el proceso de suspensión de sólidos útil en la invención es capaz de y el proceso es útil en la invención para producir más de 907 Kg/h (2.000 lbs. de polímero por hora), más preferiblemente más de 2.268 Kg/h (5.000 lbs/h), y lo más preferiblemente más de 4.540 Kg/h (10.000 lbs/h). En otra realización, el reactor de suspensión de sólidos usado en el proceso útil en la invención produce más de 6.804 Kg/h (15.000 lbs. de polímero por hora), preferiblemente más de 11.340 Kg/h (25.000 lbs/h) a 45.500 Kg/h (100.000 lbs/h).

55 En otra realización, en el proceso de suspensión de sólidos útil en la invención la presión total del reactor está en el intervalo de 2.758 kPa (400 psig) a 5.516 kPa (800 psig), preferiblemente 3.103 kPa (450 psig) a 4.827 kPa (700

psig), más preferiblemente 3.448 kPa (500 psig) a 4.482 kPa (650 psig), lo más preferiblemente de 3.620 kPa (525 psig) a 4.309 kPa (625 psig).

5 En otra realización más, en el proceso de suspensión de sólidos útil en la invención la concentración del monómero predominante en el medio líquido del reactor está en el intervalo de 1 a 10 por ciento en peso, preferiblemente de 2 a 7 por ciento en peso, más preferiblemente de 2,5 a 6 por ciento en peso, lo más preferiblemente de 3 a 6 por ciento en peso.

10 Otro proceso útil en la invención es cuando el proceso, preferiblemente un proceso de suspensión de sólidos, se opera en ausencia de, o esencialmente sin, ningún secuestrador, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietil aluminio y dibutil cinc. Este proceso se describe en la publicación PCT WO 96/08520 y en la Patente U.S. No. 5.712.352.

En otra realización, el proceso se realiza con secuestradores. Los secuestradores típicos incluyen trimetil aluminio, tri-isobutil aluminio y un exceso de alumoxano o alumoxano modificado.

### Polimerización en fase homogénea, en masa o disolución

15 Los catalizadores descritos en la presente memoria pueden usarse ventajosamente en procesos en disolución homogénea. Generalmente, esto implica la polimerización en un reactor continuo en el que el polímero formado y el monómero de partida y los materiales catalizadores suministrados, se agitan para reducir o evitar los gradientes de concentración. Los procesos adecuados operan por encima del punto de fusión de los polímeros a altas presiones, 10-30.000 MPa (de 1 a 3.000 bares) en los que el monómero actúa como diluyente o en polimerización en disolución usando un disolvente.

20 El control de la temperatura en el reactor se obtiene equilibrando el calor de la polimerización con el enfriamiento del reactor con cubiertas del reactor o serpentines de enfriamiento para enfriar los contenidos del reactor, auto refrigeración, alimentaciones pre-enfriadas, vaporización del medio líquido (diluyente, monómeros o disolvente) o combinaciones de los tres. También pueden usarse los reactores adiabáticos con alimentaciones pre-enfriadas. La temperatura del reactor depende del catalizador usado. En general, la temperatura del reactor puede variar preferiblemente entre 30°C y 160°C, más preferiblemente de 90°C a 150°C, y lo más preferiblemente de 100°C a 140°C. La temperatura de la polimerización puede variar dependiendo de la elección del catalizador. Por ejemplo, un catalizador diimina Ni puede usarse a 40°C, mientras que un catalizador metaloceno Ti puede usarse a 100°C o más. En operación en serie, la temperatura del segundo reactor es preferiblemente mayor que la temperatura del primer reactor. En operación de reactor en paralelo, las temperaturas de los dos reactores son independientes. La presión puede variar de 1 mm Hg a 25.000 MPa (2.500 bares), preferiblemente de 1-16.000 Mpa (0,1 bares a 1.600 bares), lo más preferiblemente 10-5.000 MPa (1,0 a 500 bares).

30 En una realización, 500 ppm o menos de hidrógeno se añaden a la polimerización, ó 400 ppm o menos, ó 300 ppm o menos. En otras realizaciones, al menos 50 ppm de hidrógeno se añaden a la polimerización, ó 100 ppm o más, ó 150 ppm o más.

35 Cada uno de estos procesos también puede emplearse en configuraciones de un único reactor, reactor en paralelo o en serie. Los procesos líquidos comprenden poner en contacto monómeros de olefina con el sistema catalizador descrito anteriormente en un diluyente o disolvente adecuado y permitir que dichos monómeros reaccionen durante un tiempo suficiente para producir los polímeros deseados. Los disolventes hidrocarbonados son adecuados, tanto alifáticos como aromáticos. Se prefieren los alcanos, tales como hexano, pentano, isopentano y octano.

40 El proceso puede llevarse a cabo en un reactor de tanque agitado continuo, reactor discontinuo o reactor de flujo pistón, o más de un reactor operado en serie o en paralelo. Estos reactores pueden tener o no enfriamiento o calentamiento interno y la alimentación del monómero puede estar o no refrigerada. Véase la descripción general de la patente U.S. 5.001.205 para condiciones generales del proceso. Véase, también, la solicitud internacional WO 96/33227 y WO 97/22639.

Esta invención se refiere además a un proceso continuo para preparar un adhesivo que comprende:

- 1) combinar monómero, disolvente opcional, catalizador y activador en un sistema de reactor,
- 2) tomar disolución de polímero del sistema de reactor,
- 3) eliminar al menos el 10% del disolvente, si está presente, de la disolución de polímero,
- 50 4) parar la reacción,
- 5) desvolatilizar la disolución de polímero para formar polímero fundido,

6) combinar el polímero fundido y uno o más aditivos (tales como los descritos más adelante) en un mezclador, tal como un mezclador estático (en una realización preferida no se añade agente de adhesividad o se añade en cantidades de menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, más preferiblemente en cantidades de menos de 10% en peso),

5 7) retirar la combinación de polímero del mezclador, y

8) peletizar o granular la combinación de polímero;

en la que la etapa 1) comprende cualquiera de los procesos descritos anteriormente.

En otra realización, esta invención se refiere a un proceso continuo para preparar un adhesivo que comprende:

1) combinar monómero, disolvente opcional, catalizador y activador en un sistema de reactor,

10 2) tomar disolución de polímero del sistema de reactor,

3) eliminar al menos el 10% del disolvente, si está presente, de la disolución de polímero,

4) parar la reacción,

5) desvolatilizar la disolución de polímero para formar polímero fundido,

6) combinar el polímero fundido y uno o más aditivos en un mezclador, tal como un mezclador estático,

15 7) retirar la combinación de polímero del mezclador, y

8) peletizar o granular la combinación de polímero.

En una realización particularmente preferida, esta invención se refiere a un proceso continuo para preparar un adhesivo que comprende:

20 1) seleccionar un primer componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 20% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas;

2) seleccionar un segundo componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 40% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas;

25 3) poner en contacto, en un disolvente y en una zona de reacción en las condiciones de polimerización seleccionadas, los componentes catalizadores en presencia de uno o más activadores con una o más olefinas C3 a C40, y, opcionalmente una o más diolefinas;

4) a una temperatura mayor de 100°C;

5) en un tiempo de residencia de 120 minutos o menos (preferiblemente 60 a 120 minutos);

6) en el que la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 50:1;

30 7) en el que la actividad de los componentes catalizadores es al menos 50 kilogramos de polímero por gramo de los componentes catalizadores; y en el que al menos 20% de las olefinas se convierten en polímero;

8) tomar disolución de polímero de la zona de reacción;

9) eliminar al menos 10% de disolvente de la disolución de polímero;

10) parar la reacción;

11) desvolatilizar la disolución de polímero para formar el polímero fundido;

35 12) combinar el polímero fundido y uno o más aditivos en un mezclador, tal como un mezclador estático;

13) retirar la combinación de polímero del mezclador; y

14) peletizar o granular la combinación de polímero.

En una realización particularmente preferida, esta invención se refiere a un proceso continuo para preparar un adhesivo que comprende:

40 1) seleccionar un primer componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 20% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas;

## ES 2 394 304 T3

- 2) seleccionar un segundo componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 40% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 3) poner en contacto, en un disolvente y en una zona de reacción en las condiciones de polimerización seleccionadas, los componentes catalizadores en presencia de uno o más activadores con una o más olefinas C3 a C40, y, opcionalmente una o más diolefinas;
  - 5 4) a una temperatura mayor de 100<sup>o</sup>C;
  - 5) en un tiempo de residencia de 120 minutos o menos;
  - 6) en el que la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 50:1;
  - 7) en el que la actividad de los componentes catalizadores es al menos 50 kilogramos de polímero por gramo de los componentes catalizadores; y en el que al menos 50% de las olefinas se convierten en polímero;
  - 10 8) tomar disolución de polímero de la zona de reacción;
  - 9) eliminar al menos 10% de disolvente de la disolución de polímero;
  - 10) parar la reacción;
  - 11) formar el polímero fundido
  - 15 en el que el polímero comprende una o más olefinas C3 a C40 y menos de 50% en moles de etileno y en el que el polímero tiene:
    - a) un Pelado en T sobre Punto de 1 Newton o más; y
    - b) un índice de ramificación (g') de 0,95 o menos medido en el Mz del polímero; y
    - c) un Mw de 100.000 o menos; y
  - 20 12) combinar el polímero fundido y uno o más aditivos en un mezclador, tal como un mezclador estático;
  - 13) retirar la combinación de polímero del mezclador; y
  - 14) peletizar o granular la combinación de polímero.
- En una realización particularmente preferida, esta invención se refiere a un proceso continuo para preparar un adhesivo que comprende:
- 25 1) seleccionar un primer componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 20% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 2) seleccionar un segundo componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 40% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 30 3) poner en contacto, en un disolvente y en una zona de reacción en las condiciones de polimerización seleccionadas, los componentes catalizadores en presencia de uno o más activadores con una o más olefinas C3 a C40, y, opcionalmente una o más diolefinas;
  - 4) a una temperatura mayor de 100<sup>o</sup>C;
  - 5) en un tiempo de residencia de 120 minutos o menos;
  - 6) en el que la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 50:1;
  - 35 7) en el que la actividad de los componentes catalizadores es al menos 50 kilogramos de polímero por gramo de los componentes catalizadores; y en el que al menos 50% de las olefinas se convierten en polímero;
  - 8) tomar disolución de polímero de la zona de reacción;
  - 9) eliminar al menos 10% de disolvente de la disolución de polímero;
  - 10) parar la reacción;
  - 40 11) formar el polímero fundido

en el que el polímero comprende una o más olefinas C3 a C40 (preferiblemente propileno) y menos de 50% en moles de etileno y en el que el polímero tiene:

- a) un Pelado en T sobre Punto de 3 Newtons o más; y
- b) un índice de ramificación ( $g'$ ) de 0,90 o menos medido en el Mz del polímero; y
- 5 c) un Mw de 30.000 o menos;
- d) un pico del punto de fusión entre 60 y 190°C,
- e) un calor de fusión de 1 a 70 J/g,
- f) una viscosidad de fusión de 8.000 mPa•s o menos a 190°C; y
- 12) combinar el polímero fundido y uno o más aditivos en un mezclador, tal como un mezclador estático;
- 10 13) retirar la combinación de polímero del mezclador; y
- 14) peletizar o granular la combinación de polímero.

En otra realización, esta invención se refiere a un proceso continuo para preparar un adhesivo que comprende:

- 1) combinar monómero, catalizador y activador en un sistema de reactor,
- 2) tomar polímero del sistema de reactor,
- 15 3) parar la reacción,
- 4) formar polímero fundido,
- 5) combinar el polímero fundido y uno o más aditivos, y
- 6) peletizar o granular la combinación de polímero.

### **Formulaciones de los polímeros**

- 20 Los polímeros producidos en la presente memoria pueden usarse directamente como un adhesivo o mezclarse con otros componentes para formar un adhesivo.

Típicamente, no se necesitan agentes de adhesividad con los polímeros de esta invención. Sin embargo, si se desea un agente de adhesividad, los agentes de adhesividad que pueden mezclarse con los polímeros descritos anteriormente son los usados típicamente en la técnica. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, resinas hidrocarbonadas alifáticas, resinas hidrocarbonadas alifáticas modificadas con aromáticos, resinas hidrocarbonadas, resinas de policiclopentadieno hidrogenado, resinas de policiclopentadieno, resinas de goma, ésteres de resinas de goma, resinas de madera, ésteres de resinas de madera, resinas de de aceite tall, ésteres de resinas de aceite tall, politerpenos, politerpenos aromáticos modificados, terpeno fenólicos, resinas de policiclopentadieno hidrogenado aromático modificado, resina alifática hidrogenada, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados y terpenos modificados y ésteres de resina hidrogenados. En algunas realizaciones, el agente de adhesividad está hidrogenado. En otras realizaciones, el agente de adhesividad es no polar. (Significando no polar que el agente de adhesividad carece sustancialmente de monómeros que tienen grupos polares. Preferiblemente, los grupos polares no están presentes, sin embargo, si lo están preferiblemente no están presentes en 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 adhesividad tiene un punto de reblandecimiento (anillo y bola, según se mide por ASTM E-28) de 80°C a 150°C, preferiblemente 100°C a 130°C.

El agente de adhesividad, si está presente, está presente típicamente a 1% en peso a 80% en peso tomando como base el peso de la mezcla, más preferiblemente 2% en peso a 40% en peso, incluso más preferiblemente 3% en peso a 30% en peso.

- 40 Las resinas hidrocarbonadas preferidas para usarse como agentes de adhesividad o modificadores incluyen:

1. Resinas tales como resinas de terpeno C5/C6, terpenos estireno, resinas de alfa-metil terpeno estireno, resinas de terpeno C9, C5/C6 modificadas con aromáticos; resinas cíclicas modificadas con aromáticos, resinas basadas en dicitopentadieno aromático modificado o mezclas de éstas. Las resinas preferidas adicionales incluyen las descritas en WO 91/07472, US 5.571.867, US 5.171.793 y US 4.078.132. Típicamente, estas resinas se obtienen de la polimerización catiónica de composiciones que contienen uno o más de los monómeros siguientes: diolefinas C5 (tal como 1-3 pentadieno, isopreno); olefinas C5 (tal como 2-metilbutenos, ciclopenteno); olefinas C6 (tal como hexeno),

vinilaromáticos C9 (tal como estireno, alfa metil estireno, viniltolueno, indeno, metil indeno); cíclicos (tal como dicitolopentadieno, metildicitolopentadieno); y/o terpenos (tal como limoneno, careno).

5 2. Resinas obtenidas por la polimerización térmica de dicitolopentadieno, y/o polimerización térmica de dímeros u oligómeros de dicitolopentadieno y/o metildicitolopentadieno, opcionalmente con vinilaromáticos (tal como estireno, alfa-metil estireno, vinil tolueno, indeno, metil indeno).

Las resinas obtenidas después de la polimerización y separación de los materiales que no han reaccionado, pueden hidrogenarse si se desea. Los ejemplos de resinas preferidas incluyen las descritas en US 4.078.132; WO 91/07472; US 4.994.516; EP 0 046 344 A; EP 0 082 726 A; y US 5.171.793.

10 En otra realización, una composición de adhesivo que comprende producto de polímero de esta invención comprende además un agente de entrecruzamiento. Los agentes de entrecruzamiento preferidos incluyen los que tienen grupos funcionales que pueden reaccionar con el grupo ácido o anhídrido. Los agentes de entrecruzamiento preferidos incluyen alcoholes, multioles, aminas, diaminas y/o triaminas. Los ejemplos de agentes de entrecruzamiento útiles en esta invención incluyen poliaminas, tales como etilendiamina, dietilentriamina, hexametildiamina, dietilaminopropilamina y/o metanodiamina.

15 En otra realización, una composición de adhesivo que comprende producto de polímero de esta invención comprende además aditivos típicos conocidos en la técnica tales como materiales de relleno, antioxidantes, adyuvantes, promotores de la adhesión, aceites y/o plastificantes. Los materiales de relleno preferidos incluyen dióxido de titanio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sílice, dióxido de silicio, carbón negro, arena, lechos de vidrio, agregados minerales, 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 Francia S.A., en París, Francia. Los plastificantes preferidos incluyen polibutenos, tales como Parapol 950 y Parapol 1300 disponibles en ExxonMobil Chemical Company en Houston, Tejas. Otros aditivos preferidos incluyen bloqueo, antibloqueo, pigmentos, auxiliares del procesamiento, estabilizadores UV, neutralizantes, lubricantes, tensioactivos y/ agentes nucleantes  
20 también pueden estar presentes en una o más de una de las capas en las películas. Los aditivos preferidos incluyen dióxido de silicio, dióxido de titanio, polidimetilsiloxano, talco, agentes de tinción, cera, estearato de calcio, carbón negro, resinas de bajo peso molecular y lechos de vidrio. Los promotores de la adhesión preferidos incluyen ácidos polares, poliaminoamidas (tales como Versamid 115, 125, 140, disponibles en Henkel), uretanos (tales como sistemas poliéster terminados en isocianato/hidroxi, por ejemplo, agente de unión TN/Mondur Cb-75 (Miles Inc.), agentes de acoplamiento (tales como ésteres de silano (Z-6020 de Dow Corning)), ésteres de titanato (tales como Kr-44 disponible en Kenrich), monómeros de acrilato reactivos (tales como sarbox SB-600 de Sartomer), sales de ácido metálicos (tales como Saret 633 de Sartomer), óxido de polifenileno, poliolefinas oxidadas, poliolefinas modificadas con ácido y poliolefinas modificadas con anhídrido.

30 En otra realización, los polímeros de esta invención se combinan con menos de 3% en peso de anti-oxidante, menos de 3% en peso de mejorador del flujo, menos de 10% en peso de cera y/o menos de 3% en peso de auxiliar de la cristalización.

35 Otros componentes opcionales que pueden combinarse con el producto de polímero de esta invención son plastificantes u otros aditivos tales como aceites, tensioactivos, materiales de relleno, concentrados de color. Los plastificantes preferidos incluyen aceites minerales, polibutenos, ftalatos. Los plastificantes particularmente preferidos incluyen ftalatos tales como diisoundecil ftalato (DIUP), diisonilftalato (DINP), dioctilftalatos (DOP). Los aceites particularmente preferidos incluyen aceites nafténicos alifáticos.

40 Otros componentes opcionales que pueden combinarse con el producto de polímero de esta invención son productos de bajo peso molecular tales como cera, aceite o polímero de bajo Mn (significando bajo por debajo de un 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, una cetona o un anhídrido. Los ejemplos preferidos incluyen ceras modificadas con metil cetona, anhídrido maleico o ácido maleico. Los aceites preferidos incluyen aceites nafténicos alifáticos y aceites blancos. Los polímeros de bajo  
45 Mn preferidos incluyen polímeros de alfa olefinas inferiores tales como propileno, buteno, penteno y hexeno. Un polímero particularmente preferido incluye polibuteno que tiene un Mn de menos de 1.000. Un ejemplo de dicho polímero está disponible con la marca comercial PARAPOL™ 950 de ExxonMobil Chemical Company. PARAPOL™ 950 es un polímero de polibuteno líquido que tiene un Mn de 950 y una viscosidad cinemática de 220cSt a 100°C, según se mide por ASTM D 445. En algunas realizaciones, las ceras polares y no polares se usan conjuntamente en  
50 la misma composición.

55 En algunas realizaciones, sin embargo, puede no desearse la cera y está presente a menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 0,5% en peso, tomando como base el peso de la composición.

En otra realización, los polímeros de esta invención tienen menos de 30% en peso total de cualquier combinación de aditivos descritos anteriormente, preferiblemente menos de 25% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, preferiblemente menos de 15% en peso, preferiblemente menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 5% en peso, tomando como base el peso del polímero y los aditivos.

- 5 En otra realización, el polímero producido por esta invención puede mezclarse con elastómeros (los elastómeros preferidos incluyen todas las gomas naturales y sintéticas, incluyendo las definidas en ASTM D1566). En una realización preferida, los elastómeros se mezclan con el polímero producido por esta invención para formar composiciones de caucho endurecidas. En una realización particularmente preferida, la composición de caucho endurecida es un sistema de dos fases (o más) en el que el caucho está en una fase discontinua y el polímero está
- 10 en una fase continua. Los ejemplos de elastómeros preferidos incluyen uno o más de los siguientes: caucho de etilen propileno, caucho de monómero de etileno propileno dieno, caucho de neopreno, cauchos de copolímero en bloque estirénico (incluyendo SI, SIS, SB, SBS y SIBS), caucho de butilo, caucho de halobutilo, copolímeros de isobutileno y para-alkilestireno, copolímeros halogenados de isobutileno y para-alkilestireno. Esta mezcla puede combinarse con los agentes de adhesividad y/o otros aditivos como se ha descrito anteriormente.
- 15 En otra realización, el polímero producido por esta invención puede mezclarse con copolímeros de impacto. Los copolímeros de impacto se definen para ser una mezcla de PP isotáctico y un elastómero tal como caucho etileno-propileno. En una realización preferida, la mezcla es un sistema de dos fases (o más) en el que el copolímero de impacto está en una fase discontinua y el polímero está en una fase continua.

- 20 En otra realización, el polímero producido por esta invención puede mezclarse con polímeros de ésteres. En una realización preferida, la mezcla es un sistema de dos fases (o más) en el que el poliéster está en una fase discontinua y el polímero está en una fase continua.

- En una realización preferida, los polímeros de la invención descritos anteriormente se combinan con polietilenos de metaloceno (mPE) o polipropilenos de metaloceno (mPP). Los homopolímeros y copolímeros mPE y mPP se producen típicamente usando catalizadores de metal de transición mono o bis-ciclopentadienilo en combinación con un activador de alumoxano y/o un anión no coordinante en fase de disolución, suspensión de sólidos, alta presión o gas. El catalizador y activador pueden estar en soporte o no estar en soporte y los anillos ciclopentadienilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Varios productos comerciales producidos con dichas combinaciones catalizador/activador están disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical Company en Baytown, Tejas, con las marcas comerciales EXCEED™, ACHIEVE™ y EXACT™. Para más información sobre los métodos y catalizadores/activadores para producir dichos homopolímeros y copolímeros mPE véanse WO 94/26816; WO
- 25 un activador de alumoxano y/o un anión no coordinante en fase de disolución, suspensión de sólidos, alta presión o gas. El catalizador y activador pueden estar en soporte o no estar en soporte y los anillos ciclopentadienilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Varios productos comerciales producidos con dichas combinaciones catalizador/activador están disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical Company en Baytown, Tejas, con las marcas comerciales EXCEED™, ACHIEVE™ y EXACT™. Para más información sobre los métodos y catalizadores/activadores para producir dichos homopolímeros y copolímeros mPE véanse WO 94/26816; WO 94/03506; EPA 277.003; EPA 277.004; Pat. U.S. No. 5.153.157; Pat. U.S. No. 5.198.401; Pat. U.S. No. 5.240.894; Pat. U.S. No. 5.017.714; CA 1.268.753; Pat. U.S. No. 5.324.800; EPA 129.368; Pat. U.S. No. 5.264.405; EPA 520.732; WO 92/00333; Pat. U.S. No. 5.096.867; Pat. U.S. No. 5.507.475; EPA 426 637; EPA 573 403; EPA 520 732; EPA 495 375; EPA 500 944; EPA 570 982; WO 91/09882; WO 94/03506 y Pat. U.S. No. 5.055.438.
- 30

- 35 En otra realización, el polímero de olefina de esta invención, preferiblemente el homopolímero o copolímero de polipropileno de esta invención, puede mezclarse con otro homopolímero y/o copolímero, incluyendo pero no limitado a, homopolipropileno, propileno copolimerizado con hasta 50% en peso de etileno o una alfa-olefina C4 a C20, polipropileno isotáctico, polipropileno altamente isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, polibuteno, acetato de etilen vinilo, polietileno de baja densidad (densidad 0,915 a menos de 0,935 g/cm<sup>3</sup>), polietileno de baja densidad lineal, polietileno de ultra baja densidad (densidad 0,86 a menos de 0,90 g/cm<sup>3</sup>), polietileno de muy baja densidad (densidad 0,90 a menos de 0,915 g/cm<sup>3</sup>), polietileno de densidad media (densidad 0,935 a menos de 0,945 g/cm<sup>3</sup>), polietileno de alta densidad (densidad 0,945 a 0,98 g/cm<sup>3</sup>), acetato de etilen vinilo, acrilato de etilen metilo, copolímeros de ácido acrílico, polimetilmetacrilato o cualquier otros polímero polimerizable por un proceso de radicales libres de alta presión, polivinilcloruro, polibuteno-1,
- 40 polibuteno isotáctico, resinas ABS, elastómeros tales como caucho de etilen-propileno (EPR), EPR vulcanizado, EPDM, elastómeros de copolímero en bloque tales como SBS, nilones (poliamidas), policarbonatos, resinas PET, polietileno entrecruzado, copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), polímeros de monómeros aromáticos tales como poliestireno, poli-ésteres, polietileno de alto peso molecular que tiene una densidad de 0,94 a 0,98 g/cm<sup>3</sup>, polietileno de bajo peso molecular que tiene una densidad de 0,94 a 0,98 g/cm<sup>3</sup>, copolímeros injertados generalmente, homopolímero o copolímeros de poliacrilonitrilo, poliamidas termoplásticas, poliactal, fluoruro de polivinilideno y otros elastómeros fluorados, polietilen glicoles y poliisobutileno.
- 45
- 50

- En una realización preferida, el polímero de olefina de esta invención, preferiblemente el polímero de polipropileno de esta invención, está presente en la mezcla de 10 a 99% en peso, tomando como base 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
- 55 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 producirse mezclando los dos o más polímeros conjuntamente, poniendo en contacto reactores entre sí en serie para preparar mezclas de reactor o usando más de un catalizador

en el mismo reactor para producir múltiples especies de polímero. Los polímeros pueden mezclarse entre sí antes de ponerlos en la extrusora o pueden mezclarse en una extrusora.

5 Cualquiera de los polímeros anteriores, incluyendo los polímeros producidos por esta invención, puede funcionalizarse. Los grupos funcionales preferidos incluyen ácido maleico y anhídrido maleico. Por funcionalizado se quiere decir que el polímero se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Los ácidos o anhídridos insaturados preferidos incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un doble enlace y al menos un grupo carbonilo. Los ácidos representativos incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicos como no metálicos. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo (-C=O). Los ejemplos incluyen los ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metil crotónico y cinámico así como sus derivados anhídridos, ésteres y sales. El anhídrido maleico se prefiere particularmente. 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, tomando como base el peso de la resina hidrocarbonada y el ácido o anhídrido insaturado.

15 En una realización preferida, el ácido o anhídrido insaturado comprende un ácido carboxílico o un derivado de éste seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, derivados de ácidos carboxílicos insaturados seleccionados de ésteres, imidas, amidas, anhídridos y anhídridos de ácido cíclicos o mezclas de éstos.

#### Aplicaciones

Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de ésta, se usan los ensayos siguientes, a no ser que se indique otra cosa.

20 Resistencia a la tracción, resistencia a la tracción en la rotura y elongación en la rotura se miden por ASTM D 1708. La elongación en la rotura también se denomina deformación en la rotura o porcentaje de elongación.

Resistencia al pelado-ASTM D-1876 (también referida como adhesión de Pelado a un ángulo de pelado de 180<sup>0</sup>, resistencia al pelado 180<sup>0</sup>, adhesión de pelado 180<sup>0</sup>, resistencia al pelado en T, Pelado en T)

El Módulo de Almacenamiento Dinámico también denominado módulo de almacenamiento es G'.

25 Resistencia a la deformación gradual ASTM D-2293.

Adhesividad de Bola Rodante PSTC 6

30 La Resistencia a la Cizalladura en Caliente se determina suspendiendo 1.000 gramos de peso de una tira de 25 mm de ancho de película de poliéster MYLAR recubierta con el polímero o formulación adhesiva que se adhiere a una placa de acero inoxidable con un área de contacto de 12,5 mm x 25 mm. La muestra se pone en un horno ventilado a 40<sup>0</sup>C. Se registra el tiempo hasta que se produce el fallo por tensión.

Probe tack (también denominada pegajosidad con sonda tipo Polyken) ASTM D 2979

Poder de Sujeción - PSTC 7, también denominado Adhesión por Cizallamiento o resistencia al cizallamiento?

Densidad - ASTM D792 a 25<sup>0</sup>C.

Color Gardner ASTM D 1544-68.

35 SAFT también se denomina resistencia al calor.

El Módulo de Resistencia a la Tracción a 100% elongación y el Módulo de Young se determinan según ASTM E-1876.

Luminancia es la reflectancia "Y" en las coordenadas de color CIE según se determina por ASTM D 1925 dividido por 100.

40 El producto de polímero de esta invención o formulaciones de éste, pueden aplicarse directamente a un sustrato o puede pulverizarse en éste, típicamente el polímero está fundido. La pulverización se define para incluir atomización, tal como producir un patrón de puntos uniforme, pulverización espiral, tal como Fiberización Controlada de Nordson u oscilar un filamento estirado como se hace en los cabezales ITW Dynafiber/Omega o tecnología Summit de Nordson, así como técnicas de fusión-soplado. Las técnicas de fusión-soplado se definen para incluir los métodos descritos en la Patente U.S. 5.145.689 o cualquier proceso en el que se usan corrientes de aire para romper filamentos del extrudado y usarse para depositar los filamentos rotos en un sustrato. En general, las técnicas de fusión-soplado son procesos que usan aire para rotar fibras de adhesivo termofusibles y transportarlas en un sustrato para unión. Los tamaños de las fibras pueden controlarse fácilmente de 20-200 micrómetros cambiando la proporción fundido a aire. Se generan pocas, preferiblemente ninguna, fibras sueltas debido a la estabilidad inherente de los aplicadores de adhesivo por fusión-soplado. Bajo luz UV la unión aparece como un patrón de

50

puntos regular, liso, estirado. La atomización es un proceso que usa aire para atomizar adhesivo termofusible en puntos muy pequeños y transportarlos en un sustrato para unión.

### Recubrimiento fundido en laminado

5 Los adhesivos de esta invención pueden usarse en cualquier aplicación de adhesivo, incluyendo pero no limitada a, desechables, envasado, laminados, adhesivos sensibles a la presión, etiquetas de cintas, pegado de madera, pegado de papel, no tejidos, marcaje de carreteras y recubrimientos reflectantes.

10 En una realización preferida, los adhesivos de esta invención pueden usarse para la construcción del armazón de pañales y compresas desechables, unión elástica en productos desechables, aplicaciones de conversión, envasado, etiquetado, encuadernación, trabajo de madera, y otras aplicaciones de ensamblaje. Las aplicaciones particularmente preferidas incluyen: pañales de bebés con elástico en la pierna, pañal con cinta frontal, vuelta de pierna de pañales de pie, construcción del armazón del pañal, estabilización del núcleo del pañal, capa de transferencia de líquido del pañal, laminado de la cubierta exterior del pañal, laminado de la vuelta elástica del pañal, estabilización del núcleo de compresas femeninas, tira adhesiva de las compresas femeninas, pegado de filtración industrial, laminado de material de filtro industrial, laminado de máscaras de filtro, laminado de la bata quirúrgico, laminado de cortinas quirúrgicas y envasado de productos perecederos.

15 Los adhesivos descritos anteriormente pueden aplicarse a cualquier sustrato. Los sustratos preferidos incluyen madera, papel, cartón, plástico, termoplástico, caucho, papel metálico (tal como papel de aluminio y papel de estaño), superficies metalizadas, tejidos, no tejidos (particularmente fibras de filamento continuo de polipropileno o no tejidos), fibras de filamento continuo, cartón, piedra, escayola, vidrio (incluyendo recubrimientos de óxido de silicio  $(\text{SiO}_2)_x$  aplicados evaporando óxido de silicio en una superficie de película), espuma, roca, cerámica, películas, espumas de polímero (tal como espuma de poliuretano), sustratos recubiertos con tintas, agentes de tinción, pigmentos y PVDC o combinaciones de éstos.

Los sustratos adicionales preferidos incluyen polietileno, polipropileno, poliacrilatos, acrílicos, polietileno tereftalato, o cualquiera de los polímeros listados anteriormente como adecuados para mezclas.

25 Cualquiera de los sustratos anteriores, y/o los polímeros de esta invención, pueden tratarse por descarga de corona, tratados con llama, irradiados con haz de electrones, irradiados con gamma, con microondas o silanizarse.

Los adhesivos producidos en la presente memoria, cuando se utilizan para recubrir de alguna manera entre dos superficies a adherir, se comportan preferiblemente de manera tal que los materiales se mantienen juntos de una manera suficiente comparado con una especificación estándar o un adhesivo estándar construido de manera similar.

30 El producto de polímero de esta invención puede usarse en cualquier aplicación de adhesiva descrita en WO 97/33921 en combinación con los polímeros descritos en ella o en lugar de los polímeros descritos en ella.

El producto de polímero de esta invención, solo o en combinación con otros polímeros y/o aditivos, también puede usarse para formar velcros como se describe en WO 02/35956.

### Caracterización y Ensayos

35 Los pesos moleculares (peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio z (Mz)) se determinan usando un Cromatógrafo de Exclusión por Tamaño (SEC) Waters 150 equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI), un detector de dispersión de la luz de bajo ángulo (LALLS) en línea y un viscosímetro (VIS). Los detalles de las calibraciones de los detectores se han descrito en otro lugar [Referencia: T. Sun, P. Brant, R.R. Chance y W.W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, 6812-6820, (2001)]; más adelante se adjuntan descripciones breves de los componentes.

40 El SEC con tres columnas PLgel de 10 mm Mixed-B de Polymer Laboratories, una velocidad de flujo nominal de 0,5  $\text{cm}^3/\text{min}$  y un volumen de inyección nominal de 300 microlitros es común para las dos configuraciones de detector. Las diferentes líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI, usado principalmente para determinar las concentraciones de la disolución eluyente) están contenidos en un horno mantenido a 135°C.

45 El detector LALLS es el modelo 2040 de fotómetro de dispersión de la luz con doble ángulo (Precision Detector Inc.). Su celda de flujo, localizada en el horno SEC, usa una fuente de luz láser diodo de 690 nm y recoge la luz dispersada en dos ángulos, 15° y 90°. Sólo se usó el resultado de 15° en estos experimentos. Su señal se envía a un panel de adquisición de datos (National Instruments) que acumula las lecturas a una velocidad de 16 por segundo. Las cuatro lecturas más bajas se promedian, y una señal proporcional se envía al ordenador SEC-LALLS-VIS. El detector LALLS se pone después de las columnas SEC, pero antes del viscosímetro.

50 El viscosímetro es un Modelo 150R de alta temperatura (Viscotek Corporation). Consiste en cuatro capilares dispuestos en una configuración puente Wheatstone con dos transductores de la presión. Un transductor mide la caída de la presión total a lo largo del detector, y el otro, situado entre los dos lados del puente, mide una presión

diferencial. La viscosidad específica para la disolución que fluye a través del viscosímetro se calcula a partir de sus salidas. El viscosímetro está dentro del horno SEC, situado después del detector LALLS pero antes del detector DRI.

El disolvente para el experimento SEC se preparó añadiendo 6 gramos de tolueno hidroxibutilado (BHT) como un antioxidante a una botella de 4 litros de 1,2,4 Triclorobenceno (TCB) (grado Reactivo Aldrich) y se esperó hasta que el BHT se solubilizara. La mezcla de TCB se filtró a través de un pre-filtro de vidrio de 0,7 micrómetros y posteriormente a través de un filtro de Teflón de 0,1 micrómetros. Había un ensamblaje adicional en línea de filtro de pre-filtro de vidrio de 0,7 micrómetros/filtro de Teflón de 0,22 micrómetros entre la bomba de alta presión y las columnas SEC. El TCB se desgaseó con un desgaseador en línea (Phenomenex, Modelo DG-4000) antes de entrar en el SEC.

Las disoluciones de polímero se prepararon poniendo polímero seco en un contenedor de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB y calentando la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 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 la inyección varió de 1,0 a 2,0 mg/ml, usándose concentraciones menores para muestras con peso molecular más alto.

Antes de correr cada muestra, el detector DRI y el inyector se purgaron. La velocidad de flujo en el aparato se incrementó hasta 0,5 ml/minuto y se dejó que el DRI se estabilizara durante 8-9 horas antes de inyectar la primera muestra. El láser de ión argón se activó 1 a 1,5 horas antes de correr las muestras corriendo el modo bajo del láser durante 20-30 minutos y cambiando a poder completo en el modo de regulación de la luz.

El índice de ramificación se midió usando SEC con un viscosímetro en línea (SEC-VIS) y se indica como  $g'$  a cada peso molecular en la traza SEC. El índice de ramificación  $g'$  se define como:

$$g' = \frac{\eta_b}{\eta_l}$$

en la que  $\eta_b$  es la viscosidad intrínseca del polímero ramificado y  $\eta_l$  es la viscosidad intrínseca de un polímero lineal del mismo peso molecular promedio viscoso ( $M_v$ ) que el polímero ramificado.  $\eta_l = KM_v^\alpha$ , K y  $\alpha$  son valores medidos para polímeros lineales y deben obtenerse en el mismo instrumento SEC-DRI-LS-VIS que el usado para la medida del índice de ramificación. Para muestras de polipropileno presentadas en esta invención, se usaron  $K=0,0002288$  y  $\alpha=0,705$ . El método SEC-DRI-LS-VIS obvia la necesidad de corregir para polidispersidades, ya que la viscosidad intrínseca y el peso molecular se miden en volúmenes de elución individuales, que se puede sostener que contienen polímero poco dispersado. Los polímeros lineales seleccionados como estándares para comparación deben tener el mismo peso molecular promedio viscoso y contenido en comonomero. El carácter lineal para polímeros que contienen monómeros C2 a C10 se confirma por el método de Randall de RMN Carbono-13 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), p. 285-297).

El carácter lineal para los monómeros C11 y anteriores se confirma por análisis GPC usando un detector MALLS. Por ejemplo, para un copolímero de propileno, la RMN no debe indicar una ramificación mayor de la del comonomero (es decir, si el comonomero es buteno, no deben estar presentes ramificaciones de más de dos carbonos). Para un homopolímero de propileno, la GPC no debe mostrar ramificaciones de más de un átomo de carbono. Cuando se desea un estándar lineal para un polímero en el que el comonomero es C9 o más, se puede hacer referencia a T. Sun, P. Brant, R.R. Chance y W.W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, 6812-6820, (2001) para protocolos para determinar los estándares para estos polímeros. En el caso de polímeros sindiotácticos, el estándar debe tener una cantidad compatible de sindiotacticidad según se mide por RMN de Carbono 13.

En otra realización, el polímero producido por esta invención tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de al menos 2, preferiblemente al menos 5, preferiblemente al menos 10, incluso más preferiblemente al menos 20.

En otra realización, el polímero producido puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) unimodal, bimodal o multimodal de las especies de polímero según se determina por Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC). Por bimodal o multimodal se quiere decir que la traza de SEC tiene más de un pico o puntos de inflexión. Un punto de inflexión es el punto en el que la segunda derivada de la curva cambia de signo (por ejemplo, de negativo a positivo o viceversa).

El pico del punto de fusión ( $T_m$ ), pico de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), calor de fusión y cristalinidad se determinaron usando el procedimiento siguiente según ASTM E 794-85. Se obtuvieron datos de escaneo calorimétrico diferencial (DSC) usando una máquina TA Instruments modelo 2920. Las muestras que pesaban aproximadamente 7-10 mg se sellaron en bandejas de muestras de aluminio. Los datos DSC se registraron enfriando en primer lugar la muestra hasta -50°C y calentándola gradualmente hasta 200°C a una velocidad de 10°C/minuto. La muestra se mantiene a 200°C durante 5 minutos antes de aplicarse un segundo ciclo de enfriamiento-calentamiento. Se registran los eventos termales de primer y segundo ciclo. Las áreas bajo las curvas

se midieron y se usaron para determinar el calor de fusión y el grado de cristalinidad. El porcentaje de cristalinidad se calcula usando la fórmula, [área bajo la curva (Julios/gramo)/B (Julios/gramo)] \* 100, en la que B es el calor de fusión para el homopolímero del componente monómero principal. Estos valores para B pueden obtenerse de Polymer Handbook, Cuarta Edición, publicado por John Wiley and Sons, Nueva York 1999. Un valor de 189 J/g (B) se usó como el calor de fusión para polipropileno 100% cristalino. Para los polímeros que presentan múltiples picos de fusión o cristalización, el pico de fusión más alto se tomó como el pico del punto de fusión, y el pico de cristalización más alto se tomó como el pico de la temperatura de cristalización.

La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió por ASTM E 1356 usando una máquina TA Instrument modelo 2920.

Las muestras de polímero para espectroscopía RMN <sup>13</sup>C se disolvieron en d<sub>2</sub>-1,1,2,2-tetracloroetano y las muestras se registraron a 125°C, usando un espectrómetro RMN de 75 ó 100 MHz. Los picos de resonancia del polímero se referencian a mmmm=21,8 ppm. Los cálculos implicados en la caracterización de los polímeros por RMN son según el trabajo de F.A. Bovey en "Polymer Conformation and Configuration" Academic Press, Nueva York 1969 y J. Randall en "Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method", Academic Press, Nueva York, 1977. El porcentaje de secuencias metileno con una longitud de dos, %(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, se calcularon como sigue: la integral de los carbonos metilo entre 14-18 ppm (que son equivalentes en concentración al número de metilenos en secuencias con una longitud de dos) dividida por la suma de la integral de las secuencias metileno con una longitud de uno entre 45-49 ppm y la integral de los carbonos metilo entre 14-18 ppm, por 100. Éste es un cálculo mínimo para la cantidad de grupos metileno contenidos en una secuencia de dos o más ya que las secuencias metileno de más de dos se han excluido. Las asignaciones se basaron en H.N. Cheng y J.A. Ewen, Makromol. Chem. 1989, 190, 1931.

El contenido en etileno de un polímero puede medirse como sigue. Una película homogénea fina se presiona a una temperatura de aproximadamente 150°C o más y se monta en un espectrofotómetro de infrarrojos Perkin Elmer PE 1760. Se registra un espectro completo de la muestra de 600 cm<sup>-1</sup> a 4.000 cm<sup>-1</sup> y el porcentaje en peso de monómero de etileno puede calcularse según la ecuación siguiente: %en peso de Etileno = 82,585 - 111,987X + 30,045 X<sup>2</sup>, en la que X es la proporción de la altura del pico a 1.155 cm<sup>-1</sup> y la altura del pico a 722 cm<sup>-1</sup> ó 732 cm<sup>-1</sup>, la que sea más alta. Las concentraciones de otros monómeros en el polímero también pueden medirse usando este método.

#### Ensayo de Adhesivo

SAFT (D4498 modificado) mide la capacidad de una unión de soportar una temperatura elevada que sube a 5,5°C (10°F)/15 min., bajo una fuerza constante que empuja la unión en el modo cizalla. Las uniones se formaron de la manera descrita anteriormente (2,5 cm x 7,6 cm (1 pulgada por 3 pulgadas) (en papel Kraft). Las muestras de ensayo se suspendieron verticalmente en un horno a temperatura ambiente con una carga de 500 gramos unida a la parte inferior. Se registraron las temperaturas a las que el peso cae (cuando la muestra ocasional alcanzó temperaturas por encima de la capacidad del horno 129°C (>265°F) se finalizó y se promedió con las demás muestras a la temperatura de finalización).

El tiempo de ajuste se define como el tiempo que tarda una construcción de sustrato adhesivo comprimido en pegarse lo suficiente como para proporcionar el desgarro de las fibras del sustrato cuando se separa, y así la unión es lo suficientemente fuerte como para eliminar la compresión. La unión se reforzará más probablemente después del enfriamiento adicional, sin embargo, ya no requiere compresión. Estos tiempos de ajuste se midieron poniendo un punto fundido de adhesivo en un sustrato archivador pegado con cinta a una mesa plana. Una pestaña de archivador 2,5 cm x 7,6 cm (1 pulgada por 3 pulgadas) se puso encima del punto 3 segundos después y se comprimió con un peso de 500 gramos. Se dejó que el peso se asentara durante aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 segundos. La construcción así formada se separó para evaluar un nivel de unión lo suficientemente bueno como para producir desgarro de las fibras de sustrato. El tiempo de ajuste se registró como el tiempo mínimo requerido para que ocurra esta buena unión. Se usaron estándares para calibrar el proceso.

Una vez se ha producido una construcción, puede someterse a varias agresiones con el fin de evaluar la eficacia de la unión. Una vez que una unión se despegar de un sustrato de papel, una manera sencilla de cuantificar la eficacia es estimar el área del punto de adhesivo que retiene fibras de papel al despegarse la construcción a lo largo de la línea de unión. Esta estimación se denomina porcentaje de desgarro de las fibras de sustrato. Un ejemplo de buena fibra, después de acondicionar una muestra durante 15 horas a -12°C e intentar destruir la unión, sería una estimación de 80-100% de desgarro de fibra de sustrato. Es probable que un desgarro de fibra de sustrato del 0% en estas condiciones indique una pérdida de adhesión.

La dureza Shore A se midió según ASTM 2240. Un punto de adhesivo enfriado con aire se sometió a la aguja y la deflexión se registró a partir de la escala.

El Pelado en T sobre Punto se determinó según ASTM D 1876, excepto en que la muestra se produjo combinando cortes de sustrato de 2,54 cm x 7,62 cm (1 pulgada por 3 pulgadas) con un punto de adhesivo con un volumen que, cuando se comprime bajo un peso de 500 gramos, ocupó un área de 1 pulgada al cuadrado (1 pulgada = 2,54 cm).

## ES 2 394 304 T3

Una vez preparado, todas las muestras se separaron en ensayo en paralelo (a una velocidad de 2 pulgadas por minuto) por una máquina que registra la fuerza destructora de la agresión que se está aplicando. La fuerza máxima lograda para cada muestra ensayada se registró y promedió, produciendo así la Fuerza Máxima Media que se indica como el Pelado en T sobre Punto.

- 5 Viscosidad de Fusión Adhesiva (ASTM D-3236): Los perfiles de viscosidad de fusión se miden típicamente a temperaturas de 120°C a 190°C usando un viscosímetro Brookfield Thermosel y un huso número 27.

Resistencia al pelado (ASTM D1876 modificado): Los sustratos (25 x 76 mm (1 x 3 pulgadas)) se sellan con calor con película adhesiva (espesor 130 µm (5 mils)) a 135°C durante 1 a 2 segundos y una presión de 0,28 MPa (40 psi). Las muestras unidas se desprenden en un ensayador de tracción a una velocidad de cruceta constante de 51 mm/min (2 in/min). La fuerza media requerida para desprender la unión (5 muestras) se registra.

La Temperatura de Fallo de Adhesión por Cizallamiento (SAFT) (ASTM D4498 modificado) mide la capacidad de la unión de soportar una temperatura elevada que sube a 5,5°C (10°F)/15 min, bajo una fuerza constante que empuja la unión en el modo cizalla. Se formaron uniones 25 mm x 25 mm (1 pulgada por 1 pulgada) (papel Kraft) de adhesivo sellando con calor como en el procedimiento "(b)" anterior durante 1,5 s. Las muestras de ensayo se suspendieron verticalmente en un horno a 32°C con una carga de 500 g unida a la parte inferior. Se registra la temperatura a la que el peso cae. Los adhesivos que poseen una alta temperatura de fallo son esenciales para el ensamblaje de productos de envasado que están sometidos frecuentemente a temperaturas muy altas durante el almacenamiento y transporte.

La Temperatura de Fallo de Adhesión por Desprendimiento (PAFT) se determinó usando el procedimiento siguiente modificado según el procedimiento de TAPPI T814 PM-77. Dos láminas de papel Kraft de 6" x 12" se laminaron conjuntamente con una tira de una pulgada de adhesivo fundido calentado a 177°C. La lámina laminada se recortó y cortó en tiras de 1 pulgada de ancho. Estas tiras se pusieron en un horno con un peso de 100 gramos colgando en un modo de desprendimiento. La temperatura del horno se incrementó a una velocidad de 30°C por hora. Las muestras se suspendieron de un interruptor que se dispara cuando las muestras no registran la temperatura de fallo.

25 Desgarro de Fibra de Sustrato a Baja Temperatura: Las uniones en papel Kraft se preparan como en el procedimiento "(b)" anterior. Las muestras unidas se ponen en un congelador o nevera para obtener la temperatura de ensayo deseada. Las uniones se separan a mano y se hace una determinación respecto al tipo de fallo observado. La cantidad de desgarro de fibra de sustrato se expresa en porcentaje. "SF" indica el fallo del sustrato.

El punto de enturbiamiento se determina calentando las mezclas de adhesivo a 121°C y aplicando un lecho pequeño (aproximadamente 1 gramo) del adhesivo fundido en el bulbo de un termómetro ASTM. La temperatura a la que el adhesivo fundido se enturbia se anota. Estas medidas de punto de enturbiamiento proporcionan una indicación de la compatibilidad global de un termofundido, es decir, la compatibilidad de los ingredientes individuales entre sí.

Moldeo por Compresión: Las placas adecuadas para el ensayo de propiedades físicas se moldearon por compresión en una prensa hidráulica Carver. 6,5 g de polímero de moldearon entre placas de latón (espesor 0,05") recubiertas con Teflón™ recubierto con papel de aluminio. Se usó un grabado con un espesor de 0,033" con una abertura cuadrada 4" x 4" para controlar el espesor de la muestra. Después de un minuto de precalentamiento a 170°C ó 180°C, bajo una presión mínima, la carga hidráulica se incrementó gradualmente hasta ~10.000 a 15.000 lbs. de carga a la que se mantuvo durante tres minutos. Posteriormente, la muestra y las placas de moldeo se enfriaron durante tres minutos bajo una carga de ~10.000 a 15.000 lbs entre los rodillos enfriados con agua de la prensa. Se dejó que las placas se equilibraran a temperatura ambiente durante un mínimo de dos días antes del ensayo de las propiedades físicas.

Ensayo de Tracción Unidireccional: Se cortaron "dogbones" para el ensayo de tracción de placas moldeadas por compresión usando un troquel con mazo. Las dimensiones de las muestras fueron las especificadas en ASTM D 1708. Las propiedades de tracción se midieron en un Instron™ modelo 4502 equipado con una celda de carga de 22,48 lb. y sierras neumáticas ajustadas con caras dentadas. La deformación se realizó a una velocidad de cruceta constante de 5,0 in/min con una velocidad de muestreo de datos de 25 puntos/segundo. La separación entre las sierras antes del ensayo fue 0,876", a partir de la cual se calcularon las deformaciones asumiendo una deformación afín. Se calcularon módulo inicial, tensión y deformación a la fluencia (cuando eran evidentes), pico de tensión, resistencia a la tracción en la rotura y deformación en la rotura. Se ensayaron un mínimo de cinco muestras de cada placa, indicándose los resultados como el valor medio. Todas las tensiones estimadas se calcularon tomando como base el área transversal original de la muestra, no teniendo en cuenta la sección transversal reducida como una función de la deformación creciente.

Las propiedades reológicas (G', G'') se determinaron en un instrumento ARES fabricado por Rheometric Scientific, Piscataway, Nueva Jersey. Los polímeros se fundieron en primer lugar y se enfriaron a 1°C/min. Se registraron los módulos dinámicos durante el enfriamiento, empezando desde una temperatura mayor que el punto de fusión del material por al menos 30°C hasta aproximadamente 80°C. El resultado del ensayo es por lo tanto la evolución del módulo de almacenamiento G', el módulo de pérdida G'', así como la proporción  $\tan \delta = G''/G'$  como una función de la

temperatura. Las medidas se hicieron a una frecuencia constante de 10 rad/s y 20 por ciento de deformación, usando una geometría de placa y placa de 12,5 mm de diámetro.

## EJEMPLOS

### General

5 Todas las polimerizaciones se realizaron en un reactor continuo lleno de líquido, de una única etapa usando sistemas catalizadores de metalloceno mixtos. El reactor era un reactor autoclave de acero inoxidable de 0,5 litros y estaba equipado con un agitador, un elemento de enfriamiento por agua/calentamiento por vapor con un controlador de temperatura y un controlador de presión. Los disolventes, propileno y comonómeros (tales como buteno y hexeno), si estaban presentes, se purificaron en primer lugar pasándolos a través de un sistema de purificación de tres columnas. El sistema de purificación consiste en una columna Oxiclear (Modelo # RGP-R1-500 de Labclear) seguido de columnas de tamiz molecular de 5A y 3A. Las columnas de purificación se regeneraron periódicamente cuando había evidencia de una menor actividad de polimerización. Las columnas de tamiz molecular 3A y 5A se regeneraron en las propias instalaciones bajo nitrógeno una temperatura de ajuste de 260°C y 315°C, respectivamente. El material de tamiz molecular se obtuvo de Aldrich. La columna Oxiclear se regeneró en el fabricante original. El etileno purificado de un suministro propio se alimentó en el colector y en el reactor a través de un controlador de flujo de masa Brookfield. El etileno se administró como un gas solubilizado en la mezcla disolvente/monómero enfriada. Los disolventes y monómeros purificados se enfriaron a aproximadamente -15°C pasándolos a través de un enfriador antes de alimentarlos en el reactor a través de un colector. El disolvente y los monómeros se mezclaron en el colector y se alimentaron en el reactor a través de un único tubo. Todas las velocidades de flujo líquido se miden usando medidores de flujo de masa Brookfield o medidores de flujo de tipo Coriolis Micro-Motion.

A no ser que se indique otra cosa, los compuestos catalizadores se obtuvieron de Albemarle.

Los compuestos catalizadores usados para producir polipropileno semi-cristalino fueron dicloruro de rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, rac-dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo, rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y rac-1,2-etilen-bis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo (obtenidos de Boulder Scientific Company).

Los compuestos catalizadores usados para producir polipropileno amorfo fueron dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio, dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido) titanio dimetilo, dimetilsilil(*tert*-butilamido)(tetrametilciclopentadienil)titanio dimetilo (obtenido de Boulder Scientific Company), [di(*p*-tretilsilifenil)metilen](ciclopentadienil)(3,8-di-*t*-butilfluorenil)hafnio dimetilo (producido según los ejemplos de US 6.528.670) y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(N-1-adamantil)titanio dimetilo (producido según los ejemplos de la Patente US 5.955.625).

El dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio se preparó según los ejemplos de la patente US 5.057.475. La versión dimetilo se obtuvo por dimetilación de la versión dicloruro.

El dicloruro de rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio y el dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio se activaron con MAO (metilalumoxano). El rac-1,2-etilenbis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo se pre-activó con tritil tetraquis(pentafluorofenil)borato (obtenido de Single-Site Catalysts, LLC). El resto de los catalizadores se preactivaron con N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato (obtenido de Albemarle). Para los sistemas catalizadores con preactivación, los catalizadores se activaron con cocatalizador a una proporción molar de 1:1 a 1:1:1 en 700 ml de tolueno al menos 10 minutos antes de la reacción de polimerización. Los sistemas de catalizadores se diluyeron a una concentración de catalizador en el intervalo de 0,2 a 1,4 mg/ml en tolueno. La disolución de catalizador se usó para todas las reacciones de polimerización realizadas en el mismo día. Se preparó un lote nuevo de disolución de catalizador en el caso en el que se consumieran más de 700 ml de disolución de catalizador en un día. Cada disolución de catalizador se bombeó a través de líneas separadas. Los catalizadores se mezclaron en un colector y se alimentaron en el reactor a través de una única línea. En los sistemas activados con metilalumoxano, se diluyeron 280 ml de metilalumoxano (MAO, 10% en peso en tolueno, de Albemarle) en 1.000 de tolueno y la disolución se almacenó en un cilindro inoxidable de 5 litros. Los catalizadores se diluyeron a una concentración en el intervalo de 0,2 a 1,4 mg/ml en tolueno. Cada disolución de catalizador y la disolución de metilalumoxano se bombearon a través de líneas separadas. Los catalizadores y MAO se mezclaron en un colector y se alimentaron en el reactor a través de una única línea. El tubo de conexión entre el colector de catalizador y la entrada del reactor tenía una longitud de aproximadamente 1 metro.

Todas las disoluciones de catalizador se mantuvieron en una atmósfera inerte con un contenido de agua <1,5 ppm y se alimentaron en el reactor mediante bombas dosificadoras. Los contactos entre el catalizador y el monómero tuvieron lugar en el reactor. Las bombas de catalizador se calibraron periódicamente usando tolueno como medio de calibración. La concentración de catalizador en la alimentación se controló mediante el cambio de la concentración

de catalizador en la disolución de catalizador y/o el cambio en la velocidad de bombeo de la disolución de catalizador. La velocidad de bombeo de la disolución de catalizador varió en un intervalo de 0,2 a 5 ml/minuto.

5 Como secuestrador de impurezas, 55 ml de tri-iso-butil aluminio (25% en peso en tolueno, Akzo Noble) se diluyeron en 22,83 kilogramos de hexano. La disolución de tri-iso-butil aluminio diluida se almacenó en un cilindro de 37,9 litros bajo una manta de nitrógeno. La disolución se usó para todas las reacciones de polimerización hasta que se consumió aproximadamente el 90%, momento en el que se preparó un lote nuevo. Las velocidades de bombeo de la disolución de tri-iso-butil aluminio varían de una reacción de polimerización a otra, en el intervalo de 0 (sin secuestrador) a 4 ml por minuto.

10 Para las reacciones de polimerización que implican alfa, omega dienos, se diluyó 1,9-decadieno a una concentración en el intervalo de 4,8 a 9,5% en volumen en tolueno. La disolución diluida se alimentó en el reactor mediante una bomba dosificadora a través de una línea de comonomero. (El 1,9-decadieno se obtuvo de Aldrich y se purificó pasándolo en primer lugar a través de alúmina activada a alta temperatura bajo nitrógeno, seguido de tamiz molecular activado a alta temperatura bajo nitrógeno).

15 El reactor se limpió en primer lugar bombeando continuamente disolvente (por ejemplo, hexano) y secuestrador a través del sistema de reactor durante al menos una hora a una temperatura máxima permitida (aproximadamente 150°C). Después de limpiar, el reactor se calentó/enfrió hasta la temperatura deseada usando el flujo de una mezcla de agua/vapor a través de la cubierta del reactor y controlado a una presión ajustada con el flujo del disolvente controlado. Las disoluciones de monómero y catalizador se alimentaron en el reactor cuando se alcanzó un estado estacionario de la operación. Se usó un sistema de control de la temperatura automático para controlar y mantener el reactor a una temperatura ajustada. El inicio de la actividad de polimerización se determinó por observaciones de un producto viscoso y menor temperatura de la mezcla agua-vapor. Una vez que la actividad se estableció y el sistema alcanzó el equilibrio, el reactor se alineó continuando con la operación de sistema bajo la condición establecida durante un periodo de tiempo de al menos cinco veces el tiempo medio de residencia antes de la recogida de las muestras. La mezcla resultante, que contiene principalmente disolvente, polímero y monómeros que no han reaccionado, se recogió en una caja de recogida después de que el sistema alcanzara una operación de estado estacionario. Las muestras recogidas se secaron al aire en primer lugar en una campana para evaporar la mayor parte del disolvente y se secaron en un horno de vacío a una temperatura de aproximadamente 90°C durante aproximadamente 12 horas. Las muestras secadas en el horno de vacío se pesaron para obtener rendimientos. Todas las reacciones se realizaron a una presión de 2,41 MPa-g y en el intervalo de temperatura de 45 a 130°C.

30 Ejemplos 1-4

Se prepararon cuatro muestras con rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo a una temperatura de 115°C en un rango de proporciones de catalizador. Las reacciones de polimerización siguieron el procedimiento general descrito anteriormente. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 1.

35

Ejemplo	1	2	3	4
Catalizador #1	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	4,83E-06	3,66E-06	3,00E-06	2,68E-06
Catalizador #2	B	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	3,64E-07	3,64E-07	3,64E-07	3,64E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90
Temp de polimerización (°C)	115	115	115	115
Mn (kg/mol)	19,1	18,2	16,4	16,9
Mw (kg/mol)	31	28,3	25,7	26,7
Mz (kg/mol)	66,1	52,4	46,9	53,1
g' @ Mz	1,02	0,99	0,96	0,9

ES 2 394 304 T3

Tc (°C)	90,5	98,8	97,7	97,1
Tm (°C)	140,5	143,2	143,8	142,8
Tg (°C)	-17,7	-10,4	-10,4	-11,3
Calor de fusión (J/g)	21,7	25,7	34,7	35,1
Viscosidad @ 190°C (cps)	1.540	1.340	1.240	798
Conversión (%)	95,3	89,6	87,1	92,8
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	5,7	6,9	8,0	9,4
Catalizadores:				
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo				
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo				

Ejemplos 5-8

5 Se prepararon cuatro muestras con rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido)titanio dimetilo a una temperatura de 100°C en un rango de proporciones de catalizador. Las reacciones de polimerización siguieron el procedimiento general descrito anteriormente. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo	5	6	7	8
Catalizador #1	F	F	F	F
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	4,92E-06	4,92E-06	4,92E-06	4,92E-06
Catalizador #2	B	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	5,64E-07	8,50E-07	1,134E-06	1,424E-06
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	100	100	100	100
Mn (kg/mol)	12,1	11,9	8,8	12,4
Mw (kg/mol)	29,4	30,7	26,3	28
Mz (kg/mol)	84,3	81,6	80,7	84,7
g' @ Mz	0,93	0,88	0,87	0,84
Tc (°C)	95,8	98,4	96,1	95,8
Tm (°C)	145,2	145,7	143,3	143,0
Tg (°C)	-9,6	-10,4	-11,1	-10,0
Calor de fusión (J/g)	21,4	32,4	30,0	33,0
Viscosidad @ 190°C (cps)	1.100	1.040	840	675
Conversión (%)	88,63	91,73	68,09	77,23

ES 2 394 304 T3

Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	6,38	6,08	4,18	4,42
Catalizadores:				
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo				
F= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(terc-butilamido)titanio dimetilo				

Ejemplos 9-15

5 Se prepararon siete muestras con dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo a una proporción de catalizador de aproximadamente 80,0 por ciento molar en un rango de temperaturas. Las reacciones de polimerización siguieron el procedimiento general descrito anteriormente. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 3. Los datos muestran que la temperatura tiene efectos apreciables en la cristalinidad, Mw, Mw/Mn y el nivel de ramificación. La población también puede manipularse mediante las temperaturas de reacción ya que la cinética de la reacción de cada catalizador tiene una respuesta única a las temperaturas de polimerización.

10

Ejemplo	9	10	11	12	13	14	15
Catalizador #1	A	A	A	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	5,22E-06	5,22E06	5,22E-06	5,22E06	5,22E-06	5,22E06	5,22E-06
Catalizador #2	C	C	C	C	C	C	C
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	1,31E-06						
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14	14	14	14
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	110	105	100	95	90	85	80
Mn (kg/mol)	8,5	8,2	9,8	11,1	22,5	26,6	30,9
Mw (kg/mol)	15,7	17,1	19,8	23,5	41,1	46,9	55,8
Mz (kg/mol)	30,6	37,9	42,2	40,4	79,8	84,8	95,5
g' @ Mz	1	0,97	0,95	0,97	0,98	0,97	0,98
Tc (°C)	22,8	31,6	40,5	47,8	53,5	61,0	64,8
Tm (°C)	74,7	82,3	87,4	94,3	103,3	107,7	113,7
Tg (°C)	-15,5	-13,0	-12,0	-10,0	-7,5	-7,5	-6,0
Calor de fusión (J/g)	14,4	16,6	21,5	26,0	21,0	27,8	26,7
Viscosidad @ 190°C (cps)	227	272	441	813	5.280	7.250	15.400
Catalizadores:							
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo							
C= rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo							

Ejemplos 16-19

5 Se prepararon cuatro muestras con rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo a una temperatura de 100°C y varias proporciones de catalizador. Las reacciones de polimerización siguieron el procedimiento general descrito anteriormente. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 4. Los datos muestran que las proporciones de catalizador tienen efectos apreciables en la cristalinidad, Mw, Mw/Mn y el nivel de ramificación. La población también puede manipularse mediante las temperaturas de reacción ya que la cinética de la reacción de cada catalizador tiene una respuesta única a las temperaturas de polimerización.

Tabla 4				
Ejemplo	16	17	18	19
Catalizador #1	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	8,49E-07	8,49E-07	8,49E-07	8,49E-07
Catalizador #2	C	C	C	C
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	5,51E-07	8,26E-07	1,28E-06	1,93E-06
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	100	100	100	100
Mn (kg/mol)	17,1	14,1	9,6	7,3
Mw (kg/mol)	28	20,7	14,3	10,6
Mz (kg/mol)	65	37,6	24,9	18,2
g' @ Mz	1,05	0,97	0,92	0,94
Tc (°C)	61,2	55,2	30,8	28,8
Tm (°C)	107,3	97,6	76,9	64,3
Tg (°C)	-8,9	-14,5	-15,3	-14,6
Calor de fusión (J/g)	29,9	31,2	19,9	7,6
Viscosidad @ 190°C (cps)	1.355	412	165	87
Conversión (%)	86,20	91,89	100,56	97,90
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	18,74	16,49	13,97	10,34
Catalizadores:				
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo				
C= rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo				

10 Ejemplos 20-34

15 Se prepararon quince muestras con los catalizadores rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con la excepción de que se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero diolefina junto con propileno como el monómero alfa-olefina. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en las Tablas 5 y 6.

ES 2 394 304 T3

Tabla 5					
Ejemplo	20	21	22	23	24
Catalizador #1	A	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	6,53E-06	6,53E06	6,53E-06	6,53E06	6,53E-06
Catalizador #2	B	B	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	6,92E-07	3,64E-07	3,64E-07	2,19E-07	2,19E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	8,3	10
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,19	0,19	0,19	0,13	0,13
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	120	125	120	120	110
Mn (kg/mol)	15,6	14,7	14,3	---	---
Mw (kg/mol)	23	24,6	29,5	---	---
Mz (kg/mol)	55,2	64,2	85	---	---
g' @ Mz	0,85	0,91	0,85	---	---
Tc (°C)	86,5	91,8	91,8	86,5	87,6
Tm (°C)	116,6	128,7	129,7	128,8	137,6
Tg (°C)	-10,6	-11,1	-9,7	-9,4	-7,5
Calor de fusión (J/g)	31,8	32,1	26,0	17,0	19,4
Viscosidad @ 190°C (cps)	721	725	1.240	448	2.240
Conversión (%)	93,32	77,57	81,12	77,49	85,13
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	4,00	3,54	3,70	2,15	2,85
Catalizadores:					
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo					
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo					

Tabla 5 (continuación)					
Ejemplo	25	26	27	28	29
Catalizador #1	A	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	5,22E-06	5,22E06	5,22E-06	6,53E06	6,53E-06
Catalizador #2	B	B	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	7,65E-07	7,65E-07	7,65E-07	2,19E-07	4,74E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	10	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,24	2,24	0,19	0,13	0,19
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90

ES 2 394 304 T3

Temperatura de polimerización (°C)	115	117	110	125	115
Mn (kg/mol)	20		23		17,3
Mw (kg/mol)	36,7		45,5		34,5
Mz (kg/mol)	111,9		104		97,1
g' @ Mz	0,68		0,75		0,75
Tc (°C)	91,1	87,0	96,8	77,3	88,5
Tm (°C)	136,6	133,7	134,2	130,0	136,3
Tg (°C)	-9,6	-10,7	-9,7	-11,2	-12,4
Calor de fusión (J/g)	51,5	39,5	42,5	15,1	35,8
Viscosidad @ 190°C (cps)	880	518	1.850	661	1.040
Conversión (%)	92,20	89,30	96,84	80,62	91,15
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	4,72	4,57	4,96	2,70	4,07
Catalizadores:					
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo					
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo					

Tabla 6					
Ejemplo	30	31	32	33	34
Catalizador #1	A	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	1,02E-06	5,22E06	6,53E-06	6,53E06	6,53E-06
Catalizador #2	B	B	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	1,13E-07	7,65E-07	4,74E-07	6,20E-07	3,64E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,19	0,24	0,19	0,19	0,19
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	115	115	110	110	115
Mn (kg/mol)	20,3	14,9	13,6	16,1	17,6
Mw (kg/mol)	96,2	34,3	30,2	30,4	36,5
Mz (kg/mol)	636,2	114,8	67,6	68,7	91,5
g' @ Mz	0,46	0,72	0,95	0,88	0,85
Tc (°C)		91,4	91,8	94,3	84,4
Tm (°C)		129,3	140,5	140,6	137,2
Tg (°C)		-10,0	-11,2	-8,9	-8,2
Calor de fusión (J/g)		46,9	28,3	38,4	20,8

## ES 2 394 304 T3

Viscosidad @ 190 <sup>o</sup> C (cps)		1.030	1.870	1.360	2.470
Conversión (%)	56,38	95,32	97,29	97,24	87,82
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	15,44	4,88	4,34	4,23	4,00
Catalizadores:					
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo					
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo					

### Ejemplos 35-39

5 Se prepararon cinco muestras con dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo a una proporción de catalizador de 75% molar en un rango de temperaturas de 85 a 105<sup>o</sup>C, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con la excepción de que se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero diolefina junto con propileno como el monómero alfa-olefina. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7					
Ejemplo	35	36	37	38	39
Catalizador #1	A	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	5,22E-06	5,22E06	5,22E-06	5,22E06	5,22E-06
Catalizador #2	C	C	C	C	C
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	1,75E-06	1,75E-06	1,75E-06	1,75E-06	1,75E-06
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90
Temperatura de polimerización ( <sup>o</sup> C)	105	100	95	90	85
Mn (kg/mol)	9,6	15,7	14,1	15,2	29,3
Mw (kg/mol)	16,5	24,6	30	40,4	69,1
Mz (kg/mol)	33,4	48,4	70,7	103,1	222,6
g' @ Mz	0,89	0,81	0,8	0,76	0,66
Tc ( <sup>o</sup> C)	25,2	29,4	30,9	41,8	53,5
Tm ( <sup>o</sup> C)	67,3	76,1	81,2	91,3	102,3
Tg ( <sup>o</sup> C)	-15,4	-13,3	-13,1	-8,1	-7,4
Calor de fusión (J/g)	13,4	19,5	20,9	25,7	33,3
Viscosidad @ 190 <sup>o</sup> C (cps)	194	291	568	1.650	5.210
Catalizadores:					
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo					
C= rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo					

Ejemplos 40-43

- 5 Se prepararon cuatro muestras con rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con la excepción de que se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero diolefina junto con propileno como el monómero alfa-olefina. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 8.

Ejemplo	40	41	42	43
Catalizador #1	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	8,49E-07	8,49E-07	8,49E-07	5,22E-06
Catalizador #2	C	C	C	C
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	8,26E-07	5,51E-07	5,51E-07	5,82E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,05	0,02	0,05	0,19
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	86	90
Temperatura de polimerización (°C)	100	95	90	95
Mn (kg/mol)	10,5	16,1	23	28,3
Mw (kg/mol)	19,5	24,4	39,4	94,8
Mz (kg/mol)	38	44,3	71,3	455,2
g' @ Mz	0,92	0,93	0,93	0,54
Tc (°C)	47,7	53,7	71,0	37,4
Tm (°C)	94,4	98,6	112,5	101,2
Tg (°C)	-12,3	-11,1	-24,6	-10,3
Calor de fusión (J/g)	30,8	31,6	44,6	22,4
Viscosidad @ 190°C (cps)	327	625	2.370	---
Conversión (%)	93,80	---	98,62	---
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	16,83	---	21,44	---
Catalizadores:				
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo				
C= rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo				

Ejemplos 44-47

- 10 Se prepararon cuatro muestras usando rac-1,2-etilen-bis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo a una temperatura de 110°C en un intervalo de proporciones de catalizador. Las condiciones usadas para los ejemplos 44 a 47, que incluyeron incorporación de diolefina, siguieron el procedimiento general descrito anteriormente con la excepción de que se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero diolefina junto con propileno como el monómero alfa-olefina.
- 15 Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9				
Ejemplo	44	45	46	47
Catalizador #1	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	6,53E-06	3,79E-06	2,74E-06	2,09E-06
Catalizador #2	D	D	D	D
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	4,25E-07	4,25E-07	4,25E-07	4,25E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,09	0,09	0,09	0,09
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	115	115	115	115
Mn (kg/mol)	21,5	20	21,2	16,1
Mw (kg/mol)	36,2	32,7	34	33,5
Mz (kg/mol)	100,1	95,6	123,7	128,8
Tc (°C)	41,0	51,5	59,8	74,4
Tm (°C)	94,3	97,6	103,4	109,4
Tg (°C)	-22,8	-23,8	-12,5	-18,9
Calor de fusión (J/g)	4,1	6,8	11,3	15,8
Viscosidad @ 190°C (cps)	2.090	1.750	1.570	1.230
Conversión (%)	83,58	83,95	71,84	63,10
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	3,80	6,26	7,08	7,78
Catalizadores:				
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo				
D= rac-1,2-etilen-bis(4,7-dimetilindenil)hafnio dimetilo				

## Ejemplos 48-51

- 5 Se prepararon cuatro muestras con rac-dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo a una temperatura de 80°C y en un intervalo de proporciones de catalizador de 74 a 84% en moles, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con la excepción de que se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero diolefina junto con propileno como el monómero alfa-olefina. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10				
Ejemplo	48	49	50	51
Catalizador #1	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	6,53E-06	6,53E-06	6,53E-06	6,53E-06
Catalizador #2	E	E	E	E

Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	1,23E-06	1,57E-06	1,92E-06	2,26E-06
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,14	0,14	0,14	0,14
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	80	80	80	80
Mn (kg/mol)	19,9	16	11,4	10
Mw (kg/mol)	43,8	36,9	25,9	19,2
Mz (kg/mol)	106,3	72,3	54,5	38,8
g' @ Mz	0,88	0,93	0,93	0,93
Tc (°C)	49,0	53,3	58,6	53,1
Tm (°C)	109,9	107,8	103,2	102,0
Tg (°C)	-10,7	-7,4	-9,1	-9,6
Calor de fusión (J/g)	25,8	29,4	31,4	37,7
Viscosidad @ 190°C (cps)	4.680	2.040	952	464
Catalizadores:				
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo				
E= rac-dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo				

### Ejemplos 52-57

5 Se prepararon seis muestras con rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido) titanio dimetilo en un intervalo de temperatura de 80 a 95°C y una proporción de catalizador de 87 por ciento molar, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con la excepción de que (1) se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero diolefina junto con propileno como el monómero alfa-olefina; (2) también se alimentó en el reactor una pequeña cantidad de hidrógeno. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 11. Los ejemplos 52-57 muestran que la adición de hidrógeno puede manipular eficazmente Mw, Mw/Mn, cristalinidad, la proporción de fase cristalina respecto a fase amorfa, además del control obtenido mediante las selecciones de catalizador y condiciones del proceso tales como las temperaturas.

Tabla 11

Ejemplo	52	53	54	55	56	57
Catalizador #1	A	A	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	6,10E-06	6,10E-06	6,10E-06	6,10E-06	6,10E-06	6,10E-06
Catalizador #2	B	B	B	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	2,83E-07	2,83E-07	2,83E-07	2,83E-07	1,98E-07	1,98E-07
Propileno (g/min)	14	14	14	14	14	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19

ES 2 394 304 T3

H2 velocidad de alimentación (cc/min)	50	50	50	50	70	70
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	95	90	85	80	90	80
Mn (kg/mol)	12,6	11	12,5	15,7	18,1	11,7
Mw (kg/mol)	27,5	43,2	42,3	85,3	34	29,8
Mz (kg/mol)	72,2	127	153,4	468,3	126	99
g' @ Mz	0,82	0,74	0,8	0,66	0,8	0,84
Tc (°C)	95,7	95,8	97,4	97,0	98,9	97,7
Tm (°C)	141,0	145,1	145,8	147,0	144,5	145,1
Tg (°C)	-14,6	-13,3	-12,3	-9,8	-17,2	-14,8
Calor de fusión (J/g)	38,5	45,4	35,9	35,4	49,3	39,2
Viscosidad @ 190°C (cps)	668	1.049	2.148	16.090	810	822
Catalizadores:						
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo						
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo						

Ejemplos 58-60

5 Se prepararon tres muestras con rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido) titanio dimetilo a una temperatura de 115°C y una proporción de catalizador de 87 por ciento molar, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con las excepciones siguientes: (1) se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero diolefina; (2) los dos catalizadores rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido) titanio dimetilo se premezclaron y diluyeron en tolueno, y se alimentaron en el colector de catalizador sin preactivación; (3) se diluyó N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil) borato en tolueno y se alimentó en el colector del catalizador; (4) la activación del catalizador empezó en el colector del catalizador. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 12. Los Ejemplos 58-60 demuestran que los catalizadores pueden activarse en línea justo antes del reactor y en el reactor.

Tabla 12

Ejemplo	58	59	60
Catalizador #1	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	4,06E-06	2,54E-06	1,52E-06
Catalizador #2	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	2,95E-07	1,84E-07	1,11E-07
Propileno (g/min)	14	14	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,14	0,14	0,14
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	115	115	115
Mn (kg/mol)	13,2	18,2	24,2
Mw (kg/mol)	34,5	50,8	69,9

ES 2 394 304 T3

Mz (kg/mol)	99,6	169	248,6
g' @ Mz	0,79	0,72	0,69
Tc (°C)	90,6	92,9	93,0
Tm (°C)	137,0	139,6	142,6
Tg (°C)	-10,8	-10,0	-8,7
Calor de fusión (J/g)	32,5	32,9	28,4
Viscosidad @ 190°C (cps)	1.657	3.170	11.600
Conversión (%)	89,64	77,50	95,59
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	6,43	8,90	18,29
Catalizadores:			
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo			
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo			

Ejemplos 61-66

5 Se prepararon seis muestras con dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo a un intervalo de temperatura de 105 a 130°C y una proporción de catalizador de 84,6% molar, siguiendo el procedimiento general descrito con las excepciones siguientes: (1) se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero diolefina; (2) se añadió etileno al reactor. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 13. El contenido de etileno en el polímero se obtuvo a partir de análisis de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).

Ejemplo	61	62	63	64	65	66
Catalizador #1	A	A	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	1,02E-06	1,02E-06	1,02E-06	1,02E-06	1,02E-06	1,02E-06
Catalizador #2	B	B	B	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	1,84E-07	1,84E-07	1,84E-07	1,84E-07	1,84E-07	1,84E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	20	20	20	20	20	20
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,186	0,186	0,186	0,186	0,186	0,186
Etileno velocidad de alimentación (SLPM)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	130	125	120	115	110	105
Mn (kg/mol)	13,1	12,3	11,8	15,1	15,3	17,7
Mw (kg/mol)	37,3	36,2	40,5	47,7	45,2	53,8
Mz (kg/mol)	149,2	122	132,1	153,9	206,8	180,7

ES 2 394 304 T3

g' @ Mz	0,67	0,65	0,63	0,61	0,56	0,56
Tc (°C)	80,4	79,6	84,6	85,5	87,7	86,6
Tm (°C)	121,8	121,9	124,6	125,2	126,1	126,2
Tg (°C)	-15,0	-15,2	-14,9	-14,8	-15,0	-15,6
Calor de fusión (J/g)	32,4	43,3	51,7	50,5	50,4	49,7
Viscosidad @ 190°C (cps)	1.440	977	1.090	1.510	1.530	1.720
Contenido de etileno desde	4,3	3,5	3	2,6	2,9	2,9
FTIR (% en peso)						
Conversión (%)	68,11	82,57	89,87		92,79	92,18
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	24,92	30,21	32,88		33,95	33,73
Catalizadores:						
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo						
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo						

Ejemplos 67-71

5 Todas estas muestras se prepararon con dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo a un intervalo de temperatura de 105 a 115°C excepto el ejemplo 69, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con las excepciones siguientes; (1) en el ejemplo 67 se usó una pequeña cantidad de dicitropentadieno (El dicitropentadieno, obtenido de aldrich, se disolvió en primer lugar en tolueno. La disolución se purificó pasándola a través de alúmina activada a alta temperatura bajo nitrógeno, seguido de tamiz molecular activado a alta temperatura bajo nitrógeno); (2) en los ejemplos 68 y 70 se usó 1-buteno; (3) se alimentaron 1,9-decadieno y 1-hexeno como el monómero y comonómero de diolefina respectivamente en el ejemplo 71. El ejemplo 69 se preparó usando los catalizadores dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo y rac-dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en la Tabla 14.

10

Ejemplo	67	68	69	70	71
Catalizador #1	A	A	A	A	A
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	5,22E-06	5,22E06	2,09E-06	5,22E06	5,22E-06
Catalizador #2	B	B	E	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	7,65E-07	7,65E-07	4,25E-07	7,65E-07	7,65E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14	14
Comonómero	dicitropentadieno	Buteno-1	---	Buteno-1	1,9-decadieno
Comonómero velocidad de alimentación (ml/min)	0,23	0,6	---	2,5	0,206
1-hexeno velocidad de flujo (ml/min)	---	---	---	---	3,29
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	110	115	110	105	115
Mn (kg/mol)	---	---	12,2	---	---

Mw (kg/mol)	---	---	30,6	---	---
Mz (kg/mol)	---	---	84,3	---	---
Tc (°C)	---	---	72,3	86,0	42,6
Tm (°C)	---	---	112,1	124,8	89,8
Tg (°C)	---	---	-22,4	-12,3	-15,2
Calor de fusión (J/g)	---	---	23,3	38,4	27,0
Viscosidad @ 190°C (cp)	665	563	1.420	1.100	524
Conversión (%)	74,40	98,07	65,78	---	98,98
Actividad del catalizador (kg de polímero/g de catalizador)	3,81	5,15	8,11	---	5,77
Catalizadores:					
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo					
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo					

#### Ejemplo 72

El ejemplo 72 se realizó en un reactor discontinuo autoclave de 500 ml. Se añadieron en primer lugar 125 ml de tolueno purificado en el reactor autoclave de acero inoxidable, seguido de la adición de 0,1 ml de disolución de tri-iso-butil aluminio (TIBAL) (25% en peso de TIBAL disuelto en 5 ml de tolueno). La mezcla se agitó y se calentó hasta 120°C hasta que la presión fue estable. El reactor se mantuvo a una presión ligeramente positiva. Sucesivamente, se añadieron 125 ml de propileno prepurificado con agitación. La mezcla del reactor se calentó hasta 120°C. A esta temperatura del reactor, se canularon 1,5 ml de la disolución de catalizador premezclada y preactivada en el reactor usando nitrógeno. La disolución de catalizador consiste en 32 mg de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo, 1,9 mg de rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y 1,6 mg de dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y 62,1 mg de N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato se disolvieron en 50 ml de tolueno. La polimerización se realizó durante 15 minutos. Posteriormente, el reactor se enfrió y se venteó a la atmósfera. La mezcla resultante, que contiene principalmente disolvente, polímero y monómeros que no han reaccionado, se recogió en una caja colectora y en primer lugar se secó al aire en una campana para evaporar la mayor parte del disolvente y se secó en un horno de vacío a una temperatura de 90°C durante 12 horas. El polímero resultante (12,79 gramos) mostró un pico de la temperatura de cristalización por DSC de 102,9°C, una transición vítrea (Tg) de -8,7°C y un calor de fusión de 51,9 J/g. Los pesos moleculares promedio, Mn/Mw/Mz, son 33.825/66.387/267.680.

#### Ejemplo 73-75 (comparativo)

Se prepararon tres muestras con rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo o dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo, siguiendo el procedimiento general anterior, excepto en que sólo se usó un catalizador. Se usó rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo para preparar polipropileno isotáctico, mientras que se usó dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo para preparar polipropileno amorfo. Las condiciones experimentales y la viscosidad de las muestras de polímero se presentan en la Tabla 15.

Ejemplo	73	74	75
Catalizador	A	A	B
Catalizador velocidad de alimentación (mol/min)	5,08E-06	5,08E-06	5,67E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90

ES 2 394 304 T3

Temperatura de polimerización (°C)	130	125	110
Viscosidad (cps) @ 190°C	1.132	2.220	328
Catalizador			
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo			
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo			

Varias muestras de los experimentos anteriores se analizaron para determinar su nivel de ramificación. Para los propósitos de esta invención, el grado de ramificación se determina usando el valor del índice de ramificación g' en el peso molecular de Mz del polímero ramificado. Los resultados se presentan en las Tablas 1 a 13.

- 5 Las muestras descritas en el Ejemplo 4 y en los Ejemplos 31-34 se fraccionaron usando extracción con disolvente. Los resultados se presentan en la Tabla 16. Las fracciones fraccionadas seleccionadas se analizaron usando GPC-DRI-VIS-LS y DSC. Los resultados de estos análisis también se presentan en la Tabla 17. Los perfiles de viscosidad compleja de la fracción fraccionada de la muestra descrita en el Ejemplo 31 se midieron en un intervalo de temperatura de 80 a 130°C y se muestran en la Figura 5.
- 10 La muestra descrita en el Ejemplo 4 y sus fracciones extraídas por extracción con disolvente se analizaron usando <sup>13</sup>C RMN.

- 15 El porcentaje de triada mm se mide directamente a partir del espectro de C-13 RMN; se asume que el nivel de triada mm en la mezcla sólo depende de las cantidades de los componentes aPP y scPP ("polipropileno atáctico y polipropileno semi-cristalino, respectivamente") en la muestra. Mediante el conocimiento del nivel de tacticidad (mm) de los componentes aPP y scPP puros puede calcularse la proporción de cada uno que corresponde con el nivel mm observado en la muestra. Los valores mostrados más adelante muestran el porcentaje de triadas isotácticas en un polímero total, sin fraccionar así como las tres fracciones. Los datos calculados se generan usando la asunción de que los polímeros isotácticos y atácticos de referencia son indicativos de las tacticidades que están en los segmentos de polímero en bloque. Usando la región de triada metilo se calcula que el polímero isotáctico de referencia tiene 94,7% mm y la referencia atáctica contiene 13,6%.
- 20

Muestra	%mm	%Polímero Isotáctico Calculado
Polímero sin fraccionar	68	66
Soluble en Hexano	16	aproximadamente 2%
Soluble en Heptano	76	76
Insoluble en Heptano	89	93

Muestras	Ejemplo 31	Ejemplo 33	Ejemplo 32	Ejemplo 34
Solubles en hexano a temperatura ambiente, % en peso	29,17	42,52	55,39	74,4
Solubles en hexano por soxhlet, % en peso	25,14	15,17	10,55	6,93
Solubles en heptano por soxhlet, % en peso	7,88	7,1	8,53	0,44
Insolubles en heptano por soxhlet, % en peso	35,32	35	25,15	17,8

Tabla 17				
Ejemplo 4				
	Solubles en hexano a temperatura ambiente	Solubles en heptano por soxhlet	Insolubles en heptano por soxhlet	
Mn (kg/mol)	6,6	10,3	16,5	---
Mw (kg/mol)	14,3	30,2	31,3	---
Mz (kg/mol)	32,2	58,5	53,2	---
g' @ Mz	1,16	0,86	0,87	---
Tc (°C)	---	105,2	112,8	---
Tm (°C)	---	138,2	145,2	---
Tg (°C)	-11,1	---	---	---
Calor de fusión (J/g)	0,0	68,6	108,9	---
Ejemplo 31				
	Solubles en hexano a temperatura ambiente	Solubles en hexano por soxhlet	Solubles en heptano por soxhlet	Insolubles en heptano por soxhlet
Mn (kg/mol)	9,5	20,9	20,1	20,8
Mw (kg/mol)	12,7	48	56,3	47,4
Mz (kg/mol)	25	131,5	148,8	150,2
g' @ Mz	1,08	0,68	0,64	0,63
Tc (°C)	---	93,3	101,4	105,2
Tm (°C)	---	128,2	133,5	138,3
Tg (°C)	-11,8	-8,3	---	---
Calor de fusión (J/g)	0,0	52,5	66,1	70,7

La viscosidad de los productos de los Ejemplos 12, 22 y 49 se midieron en un intervalo de temperatura de 80 a 130°C. Los perfiles de viscosidad compleja se muestran en la Figura 1. Estos datos demuestran las características de tres zonas descritas anteriormente.

- 5 Se ensayaron muestras seleccionadas y sus mezclas para comportamiento adhesivo. Los polímeros puros se prepararon con agentes de adhesividad, aceite o cera y estabilizador para formar mezclas de adhesivo termofusibles. Las propiedades de estos polímeros y sus mezclas se ensayaron frente a mezclas EVA típicas disponibles comercialmente en Henkel y Chief. El mezclado se realizó con baja cizalla a temperatura elevada para formar fundidos fluidos. Las temperaturas de mezclado varían de aproximadamente 130 a 190°C.
- 10 Escorez™ 5637 es una resina hidrogenada modificada con aromáticos producida a partir de dicitopentadieno como materia prima base, que presenta un punto de reblandecimiento de anillo y bola de 130°C disponible en ExxonMobil Chemical Company en Houston, Tejas.
- Parafint H-1 es una cera Fisher-Tropsch que presenta una viscosidad de fusión de 10 mPa s a 250 F, disponible en Moore y Munger.
- 15 Aristowax 165 es una cera de parafina refinada disponible en Frank B Ross Co en Jersey City Nueva Jersey. Se aísla del petróleo y tiene un punto de fusión de 158 a 165 F.

## ES 2 394 304 T3

Termofundido 80-8368 de Henkel es un termofundido comercial preparado a partir de una mezcla de EVA., agentes de adhesividad y cera disponible en Henkel Corp.

MAPP 40 es un polipropileno modificado con anhídrido maleico, que tiene un número de ácido de 50, una viscosidad de 300 cps a 190°C, un punto de reblandecimiento de 149°C, disponible en Chusei, EEUU.

- 5 Termofundido 268 de Chief es un termofundido comercial preparado a partir de EVA, agentes de adhesividad y cera disponible en Chief Adhesives.

KAYDOL® es un aceite mineral blanco altamente refinado que consiste en hidrocarburos no polares alifáticos y alicíclicos saturados que tienen un punto de vertido de -20°C, que tiene una viscosidad cinemática de 64 a 70 cSt a 40°C, disponible en Witco.

- 10 Licomont AR 504 es una cera de polipropileno injertado con anhídrido maleico que tiene un número de ácido de 41, una viscosidad de 373 mPas a 190°C y un punto de reblandecimiento de 156°C, disponible en Clariant.

AC 540 es un copolímero de etileno ácido acrílico que tiene un número de ácido de 40, una viscosidad de 575 a 140°C y un punto de caída de 105°C disponible en Honeywell.

- 15 Polywax 2000 es una cera de Polietileno disponible en Baker Petrolite. BOPP sin tratar (película de polipropileno orientada biaxialmente) una película con un espesor de 28 micrómetros se obtuvo de Mobil Films.

BOPP tratada con corona (película de polipropileno orientada biaxialmente) una película con un espesor de 28 micrómetros se obtuvo de Mobil Films.

Cartulina 84A es una cartulina gris 20 pt de cartón con 20% de fibra reciclada disponible en Huckster packaging and supply, Inc. en Houston, Tejas.

- 20 Cartulina 84B es un papel de periódico recubierto con arcilla de cartulina genérico disponible en Huckster packaging and supply, Inc. en Houston, Tejas.

Cartón 84C es una preparación de cartón genérico corrugado 200 # disponible en Huckster packaging and supply, Inc. en Houston, Tejas.

Nombre comercial	Descripción	Fuente
<b>Agentes de adhesividad</b>		
Scorez® 1102RM	agente de adhesividad C5	ExxonMobil Chemical Company
Scorez® 2203	es una resina hidrocarbonada modificada poco aromática que tiene una distribución de peso molecular estrecha producida a partir de una materia prima base de olefinas y diolefinas C5, C6 y C9, que tienen un punto de reblandecimiento anillo y bola de aproximadamente 95°C	ExxonMobil Chemical Company
Scorez® 2393	es una resina hidrocarbonada modificada altamente aromática producida a partir de una materia prima base de olefinas y diolefinas C5, C6 y C9, que tienen un punto de reblandecimiento anillo y bola de aproximadamente 93°C	ExxonMobil Chemical Company
Scorez® 2596	es una resina hidrocarbonada modificada poco aromática que tiene una distribución de peso molecular ancha producida a partir de una materia prima base de olefinas y diolefinas C5, C6 y C9, que tienen un punto de reblandecimiento anillo y bola de aproximadamente 96°C	ExxonMobil Chemical Company

ES 2 394 304 T3

Escorez® 5637	es una resina modificada con aromáticos hidrogenada producida a partir de una materia prima de dicitopentadieno, que presenta un punto de reblandecimiento anillo y bola de 130°C	ExxonMobil Chemical Company
Escorez® 5690	es una resina modificada con aromáticos hidrogenada producida a partir de una materia prima de dicitopentadieno, que presenta un punto de reblandecimiento anillo y bola de 130°C	ExxonMobil Chemical Company
<b>Aceites</b>		
Primol 352	Aceite parafínico hidrogenado	ExxonMobil Chemical Company
Primol 876	Aceites nafténicos	ExxonMobil Chemical Company
Flexon 876	Aceites nafténicos	ExxonMobil Chemical Company
Aceite kadol	Aceite mineral blanco refinado	Witco
<b>Polímeros/Adhesivos</b>		
Scorene UL 7720	Es un copolímero de etileno vinilacetato, que tiene aproximadamente 29% en peso de vinil acetato y un índice de fusión de 150 dg/min.	ExxonMobil Chemical Company
NSC Easymelt	Adhesivo termofusible para aplicaciones no en tejido	National Starch, Bound Brook, NJ
Henkel Termofundido 80-8368	Adhesivo comercial de EVA, agente de adhesividad y cera	Henkel Corp
Chief Termofundido 268	Adhesivo comercial de EVA, agente de adhesividad y cera	Chief Adhesives
Advantra 9250	Adhesivo comercial de polímeros de etileno/octeno-1 metaloceno, agentes de adhesividad y cera	Fuller
Tite Bond Wood Glue	Adhesivo basado en agua	Home Depot, Houston Tejas
Dap Glue	Pegamento de manera basado en disolvente	Home Depot, Houston Tejas
<b>Ceras</b>		
Aristowax 165	Cera de petróleo refinada, temperatura de fusión: 158-165°F	Frank B Ross, Jersey City, NJ
AC 8 lote 500081EQ	Cera de polietileno	Honeywell, Nueva Yersey
Parafllint H-1	Cera Fisher-Tropsch, 10 mPa @ 250°F	Moore y Munger
AR-504	Cera PE maleada, número de ácido 41 y viscosidad de 373 mPa @ 190°C	Clariant

ES 2 394 304 T3

AC-540	Copolímero de etileno ácido acrílico que tiene un número de ácido de 40 y una viscosidad de 575 cps @ 140°C	Honeywell, Nueva Jersey
Polywax 2000	Cera de polietileno	Baker Petrolite
AC-1302P	Polipropileno maleado	Honeywell
P-C80	Cera fraccionada Fischer Tropsch	Moore y Munger
MAPP-40	Polipropileno modificado con maleico con un número de ácido de 50, viscosidad de 300 cps @ 190°C	Chusei, Pasadena, Tejas
<b>Antioxidantes y otros aditivos</b>		
Irganox 1010	Antioxidante fenólico	Ciba-Geigy
Dolomita de 16 mesh	arena	Suministrado por Fordamin Company Ltd (UK)
Microcarb MC 50F	carbonato de calcio	Suministrado por Microfine Minerals Ltd (UK)
Lechos de vidrio de tipo 3F	Lecho de vidrio	Suministrado por Sovitec SA (Bélgica)
TiO2 Lote: TR92	dióxido de titanio	Suministrado por Huntsman Tioxide Ltd (UK)
<b>Superficies de ensayo</b>		
Metalizada recubierta con acrílico	Cartón metalizado recubierto con acrílico para caja de cereales	General Mills
Testliner CB no recubierto	1.250 g/m <sup>2</sup> para bandejas de verduras	Kappa; Holanda
Cartulina 84A	Conglomerado de 20 pt de póster gris con 20% de contenido reciclado	Huckster Packaging and Supply, Houston, TX
Cartulina 84B	Papel de periódico recubierto con arcilla de cartulina genérico	Huckster Packaging and Supply, Houston, TX
Cartulina 84C	Cartón genérico corrugado preparado 200#	Huckster Packaging and Supply, Houston, TX
Cartulina Inland	Tablero de cajas de alto rendimiento	Inland Paper Board and Packaging Company de Roma
Tela Negra Blanca	Extensión impresa 100% Algodón con un Recuento de Hilos de 17 por 13 por cm cuadrado, una tela tejida más suelta	High Fashion Fabrics, Houston Tejas
Formica	Las bandas se prepararon a partir de lámina de Formica estándar	Lowe's Hardware, Houston Tejas
Tela azul	Las bandas se prepararon a partir de Blue Stock 038C0TP 100% Algodón, Recuento de Hilos 21 de por 45 por cm cuadrado con un peso de 0,022 gramos por cm cuadrado, una tela tejida firmemente	High Fashion Fabrics, Houston Tejas

## ES 2 394 304 T3

Papel de catálogo	Papel de libro unido por un proceso de termofundido según se determina del examen	Selon Catalog
NWC	Material de cubierta no tejido, Paratherm PT 120/120	Lohmann, Alemania
PE	Poliétileno, Película CO/EX Opaca Blanca Micro-texturizado (tratado con caucho en el interior), Referencia #: CM001ARIE000757-C	Tacolin Ltd, UK
Construcción de poliéster (PET)	Construcción de poliéster	
BOPP	Película de polipropileno orientada biaxialmente, 28 micrómetros	Mobil Films, Rochester, NY
BOPP tratado con corona	Película de polipropileno orientada biaxialmente tratada con corona, 28 micrómetros	Mobil Films, Rochester, NY
Construcción de película fundida PP	Una película fundida	

5 REXTAC RT 2730 es un copolímero de propileno, buteno y etileno que tiene aproximadamente 67,5 por ciento en moles de propileno, aproximadamente 30,5 por ciento en moles de buteno y aproximadamente 2 por ciento en moles de etileno producido por Huntsman, Company. El copolímero tiene aproximadamente 15 por ciento en moles de diadas BB, 43 por ciento en moles de diadas PB y aproximadamente 43 por ciento en moles de diadas PP. El punto de fusión es 70°C con un intervalo de fusión de 25 a 116°C. La Tg es -25°C, la cristalinidad es aproximadamente 7 por ciento, la entalpía es 10 J/g por DSC. El Mn es 8.260, el Mw es 59.100 y el Mz es 187.900 por GPC. Mw/Mn es 7,15.

10 REXTAC RT 2715 es un copolímero de propileno, buteno y etileno que tiene aproximadamente 67,5 por ciento en moles de propileno, aproximadamente 30,5 por ciento en moles de buteno y aproximadamente 2 por ciento en moles de etileno producido por Huntsman, Company. El copolímero tiene aproximadamente 11 por ciento en moles de diadas BB, 40 por ciento en moles de diadas PB y aproximadamente 49 por ciento en moles de diadas PP. El punto de fusión es 76°C con un intervalo de fusión de 23 a 124°C. La Tg es -22°C, la cristalinidad es aproximadamente 7 por ciento, la entalpía es 11 J/g por DSC. El Mn es 6.630, el Mw es 51.200 y el Mz es 166.700 por GPC. Mw/Mn es 7,7.

15 Todas las formulaciones de adhesivo están en porcentaje en peso, a no ser que se indique otra cosa, en las composiciones listadas de la Tabla 18 a la Tabla 50.

TABLA 18 Fórmulas de Aplicación (porcentaje) y Valores de Comportamiento

Formulación	A	B	C	D	E	F
Ejemplo 42	80					
Scorez™5637	7	7	13	10	10	
Paraflint H-1	13	13	7	10		
Ejemplo 27		80	80	80	80	
Aristowax 165					10	
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel						100
Viscosidad a 190°C (cps)	1.091	870	1.152	1.000	945	700

ES 2 394 304 T3

SAFT, F (°C)	233 (112)	253 (123)	257 (125)	253 (123)	259 (126)	182 (83)
Tiempo de Ajuste (s)	1,5	1,5	2	1	2,5	1
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Baja Temperatura - 12°C, Archivador	0	80	95	10	100	100

TABLA 19 Comparación de aPP/scPP Mezclado con aPP-g-scPP ramificado							
Formulación	A	B	C	D	E	F	G
Ejemplo 73	100			5			
Ejemplo 74		100		39			
Ejemplo 75			100	39			
Ejemplo 29					82		
Irganox 1010				1	1		
MAPP 40				5	5		
Escorez™5637				7	5		
Paraflint H-1				5	7		
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel						100	
Termofundido Estándar 268 de Chief							100
Viscosidad a 190°C (cps)	1.132	2.220	328	711	812	807	1.055
SAFT, F (°C)	---	---	---	263 (128)	266 (130)	173 (78)	175 (79)
Tiempo de Ajuste (s)	>6	6	No adhesión	1,5-2,0	1,5	1	1,5
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Baja Temperatura - 12°C, cartón	100	100	0	100	85	100	100
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Temperatura Ambiente 20-25°C, Archivador	0	5	0	100	100	100	100

TABLA 20 Comparación de aPP-g-scPP ramificado con copolímeros de propileno/etileno											
Formulación	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Ejemplo 41	100	90	90								
Ejemplo 16				100	90	90					
C3/C2							100	90	90		
Scorez 5637		7	3		7	3		7	3		
Paraflint H-1		3	7		3	7		3	7		
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel										100	
Termofundido Estándar 268 de Chief											100
SAFT, °F	204	195	198	215	198	200	198	199	179	171	185
Tiempo de Ajuste (s)	6	5	2	>6	6	1,5	6	3	>6	2	1
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Baja Temperatura - 12°C, Archivador	0	100	0	100	100	0	100	60	0	100	100

5

El C3/C2 es un ejemplo comparativo. El polímero era un copolímero etileno/propileno con un contenido de etileno de aproximadamente 10% en peso. Este polímero se preparó usando rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo a una temperatura de polimerización de 70°C, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente para el ejemplo 1, excepto en que sólo se usó un catalizador. El polímero tuvo un pico de temperatura de fusión de 95°C y una viscosidad de 1.368 cps a 190°C.

TABLA 21 Múltiples Polímeros y Mezclas de Aceite de Polímero aPP-g-scPP ramificado										
Formulación	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Ejemplo 26	74	69			78	72				
Ejemplo 25			74	69			78	72		
Ejemplo 23					5	9	5	9		
Irganox 1010	1	1	1	1	1<	1<	1<	1<		
Aceite Kaydol	10	10	10	10	5	9	5	9		
Scorez™5637	10	10	10	10	7	6	7	6		
Paraflint H-1	5	10	5	10	5	4	5	4		
Termofundido Estándar 80-8368 de									100	

ES 2 394 304 T3

Henkel										
Termofundido Estándar 268 de Chief										100
Viscosidad, cps 190°C	315	120	525	445	358	262	888	724	1.002	732
SAFT, F (°C)										
Tiempo de Ajuste (s)	3	1,5	1,5	1	1,5	1,5	3	3	1,5	1,0
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Temperatura Ambiente 20-25°C, Archivador	100	20	100	100	100	100	100	100	100	100
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Baja Temperatura 5°C, Archivador	---	---	---	---	100	100	100	100	100	100

TABLA 22 Comparación de Varias formulaciones de aPP-g-scPP ramificado									
Formulación	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Ejemplo 25	92,5	78,6	78,6						
Ejemplo 69		5	5						
Ejemplo 29				82	84,5	82	82		
Escorez™5400						5	7		
AR 504		5							
MAPP 40			5	5	2,5	5	5		
Irganox 1010	5	4	4	1	1	1	1		
Aceite Kaydol		5	5						
Escorez (tm) 5637	2	1,7	1,7	5	5				
Parafint H-1	5	4,3	4,3	7	7	7	5		
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel								100	
Termofundido Estándar 268 de Chief									100

ES 2 394 304 T3

Viscosidad a 190°C (cps)	790	695	688	688	758	750	830	834	1.050
SAFT, °F	263	>250	>250	265	266	265	265	184	171
Tiempo de Ajuste (s)	2,5	2	2	1,5	1,5	1,5	1,75	1	1,5
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Baja Temperatura - 12°C, cartón	10	98	100	75	60	90	100	100	100
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Temperatura Ambiente 20-25°C, Archivador	34	100	100	100	100	100	100	100	100

TABLA 23 Mezclas duras y blandas de aPP-g-scPP con Escorez (tm) 5400									
Formulación	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Ejemplo 28	9	9	9	9	9	9	9		
Ejemplo 17	78								
Ejemplo 40		78							
Ejemplo 21			78						
Ejemplo 20				78					
Ejemplo 67					78				
Ejemplo 25						78			
Ejemplo 26							78		
Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1		
Escorez™5400	7	7	7	7	7	7	7		
Paraflint H-1	5	5	5	5	5	5	5		
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel								100	
Termofundido Estándar 268 de Chief									100
Viscosidad, cps 190°C	344	306	548	505	521	1.185	404	783	1.090
SAFT, °F									
Tiempo de	3	3,5	3,5	2,5	1,5	>2	1,5	1	1,5

ES 2 394 304 T3

Ajuste (s)									
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Baja Temperatura 5°C, Archivador	50	50	90	65	100	100	100	100	100
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Temperatura Ambiente 20-25°C, Archivador	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dureza Shore A	74	77	54	63	76	76	76	80	85

No hay Tabla 24

TABLA 25 Comparación de Varios Tipos de Ceras con Dos Tipos de Polímeros											
Formulación	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Paraflint H-1	0	10	0	0	0	0	10	0	0		
Ejemplo 29	82	82	82	82	0	0	0	0	0		
Ejemplo 62					82	82	82	82	82		
Escorez™5637	7	7	7	7	7	7	7	7	7		
Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
AC 540				10	10				5		
Polywax 2000	10							10	5		
Licowax PP 230			10			10					
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel										100	
Termofundido Estándar 268 de Chief											100
Viscosidad, cps 190°C	820	763	1.140	1.254	848	977	588	691	715	765	1.131
Tiempo de Ajuste (s)	0,5	1	4	2	1,5	4+	1	0,5	1	1	1,5

ES 2 394 304 T3

Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Baja Temperatura - 12°C, cartón	0	0	95	50	70	100	0	0	50	100	100
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Temperatura Ambiente 20-25°C, Archivador	100	0	98	100	100	100	0	5	100	100	100

TABLA 26 Respuesta de Formulación de aPP-g-scPP modificado con buteno-1					
Formulación	A	B	C	D	E
Ejemplo 68	100		93		
Ejemplo 70		100		93	
Escorez™5637			2	2	
Paraflint H-1			5	5	
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel					100
Viscosidad, @ 190°C (cps)	563	1.100	485	1.140	750
Tiempo de Ajuste (s)	2,5	>3	1,5	2	1
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Temperatura Ambiente 20-25°C, Archivador	100	100	88	70	100

TABLA 27 Comparación de aPP-g-scPP modificado con dicitopentadieno con y sin dieno						
Formulación	A	B	C	D	E	F
Ejemplo 28	93	100	80			
Ejemplo 71				100	93	
Escorez™5637	2		20		2	
Paraflint H-1	5				5	
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel						100
Viscosidad, cps 190°C	390	661	205	524	502	-

ES 2 394 304 T3

Dureza Shore A	22	34	45	-	-	-
Tiempo de Ajuste, s	3	4	2,5	3,5	2	1
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Temperatura Ambiente 20-25°C, Archivador	50	80	90	80	90	90

TABLA 28 Comparación de Varios Polímeros aPP-g-scPP y Mezclas Adhesivas											
Formulación	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Ejemplo 12	100	93									
Ejemplo 24			100	93							
Ejemplo 22					100	93	88				
Ejemplo 37								100	93		
Escorez™5637		2		2		2	4		2		
Paraflint H-1		5		5		5	8		5		
Termofundido Estándar 80-8368 de Henkel										100	
Termofundido Estándar 268 de Chief											100
Viscosidad, cps 190°C	813	875	2.240	1.527	1.240	950	797	568	497	730	1.027
Tiempo de Ajuste, s	3	3	3	3	3,5	2,5	1,5	3,5	2,5	1	1,5
Porcentaje de Desgarro de Fibra del Sustrato Temperatura Ambiente 20-25°C, Archivador	85	95	95	95	90	90	90	90	95	90	10

TABLA 29 Ejemplo de Ensayo de Adhesivo en una Variedad de Superficies		
Formulación	Mezcla de 78% ejemplo 29, 5% Licomont AR504, 7% Escorez 5637, 5% Paraflint H-1, 5% aceite Kaydol. A la mezcla se añadió 1% Irganox 1010	Termofundido 80-8368 de Henkel

ES 2 394 304 T3

	Fuerza máxima media por el Ensayo del Pelado en T sobre Punto (Newtons/lbs)	Tipo de Fallo	Fuerza máxima media por el Ensayo del Pelado en T sobre Punto (Newtons/lbs)	Tipo de Fallo
Superficie				
Cartón 84C	24,2/5,4	Fallo del Sustrato	16,4/3,7	Fallo del Sustrato
Película BOPP (Tratada con Corona)	19,2/4,3	Fallo Cohesivo	1,0/0,2	Torsión compleja
Película PP sin tratar	13,7/3,1	Varios Tipos	1,0/0,2	Torsión compleja
Cartulina 84B	6,0/1,3	Fallo del Sustrato	5,3/1,2	Fallo del Sustrato
Cartulina 84A	4,7/1,1	Fallo del Sustrato	4,6/1,0	Fallo del Sustrato
Papel de aluminio	3,2/0,7	Fallo Cohesivo	1,3/0,3	Fallo Cohesivo

Ejemplo EX1-EX13

5 Las muestras siguientes se prepararon a un intervalo de temperatura de 70 a 125<sup>0</sup>C, siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con las excepciones siguientes: (1) se alimentó una pequeña cantidad de 1,9-decadieno como el monómero de diolefina en el Ejemplo EX1-EX3, EX5 y EX9; (2) se usó etileno en el Ejemplo EX13-EX17. Las condiciones experimentales detalladas y los resultados se presentan en las Tablas 30, 31 y 32.

Ejemplo	EX1	EX2	EX3	EX4	EX5	EX6
Catalizador #1	A	A	A	A	A	G
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	5,22E-06	5,88E-06	6,10E-06	3,91E-06	1,82E-06	9,89E-07
Catalizador #2	B	E	B	C	B	C
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	7,65E-07	2,62E-06	2,83E-07	9,86E-07	9,45E-08	2,22E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14	14	14
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	0,09	0,10	0,19	0,00	0,01	0,00
H2 (cc/min)	0	0	30	0	0	0
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90	90
Temperatura de polimerización ( <sup>0</sup> C)	95	75	70	92	100	105
Mn (kg/mol)	28,1	---	15,8	---	33	---
Mw (kg/mol)	63	---	58,3	---	67,7	---
Mz (kg/mol)	168,3	---	203,7	---	136,4	---
g' @ Mz	0,81	---	0,78	---	---	---
Tc ( <sup>0</sup> C)	100,7	74,8	91,9	54,6	86,4	60,1

ES 2 394 304 T3

Tm (°C)	146,1	113,8	148,9	103,0	149,4	102,9
Tg (°C)	-7,6	-8,2	-7,1	-8,3	-6,7	-8,2
Calor de fusión (J/g)	36,5	27,8	19,3	23,9	12,5	35,8
Viscosidad @ 190°C (cps)	11.200	4.940	10.100	2.940	54.870	5.340
Catalizadores:						
A= dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio dimetilo						
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo						
C= rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo						
E= rac-dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo						
G= di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil)hafnio dimetilo						

Ejemplo	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11	EX12	EX13
Catalizador #1	G	G	G	G	G	G	G
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	1,65E-06	1,65E-06	1,77E-06	2,35E-06	1,65E-06	9,89E-07	1,77E-06
Catalizador #2	B	B	B	B	B	C	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	7,09E-08	4,72E-08	1,42E-07	5,74E-08	7,09E-08	3,70E-07	1,42E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	14	14	14	14	14
Etileno velocidad de alimentación (SLPM)	---	---	---	---	---	---	0,2
1,9 decadieno velocidad de alimentación (ml/min)	---	---	0,02	---	---	---	---
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90	90	90	90

ES 2 394 304 T3

Temperatura de polimerización (°C)	110	115	125	130	120	105	110
Mn (kg/mol)	22,5	---	17,7	---	---	---	---
Mw (kg/mol)	68,6	---	35,9	---	---	---	---
Mz (kg/mol)	132,4	---	67,8	---	---	---	---
g' @ Mz	---	---	0,82	---	---	---	---
Tc (°C)	96,0	81,6	82,5	81,0	96,5	54,2	56,9
Tm (°C)	147,9	142,6	124,9	134,1	144,7	94,5	113,5
Tg (°C)	-3,3	-2,8	-6,3	-3,9	-4,2	-10,5	-9,6
Calor de fusión (J/g)	40,7	15,2	37,2	17,1	40,0	32,7	21,7
Viscosidad @ 190°C (cps)	45.400	47.500	1.180	8.325	7.957	1.157	7.975
Catalizadores:							
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo							
C= rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo							
G= di(p-trietilsililfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil)hafnio dimetilo							

Tabla 32				
Ejemplo	EX14	EX15	EX16	EX17
Catalizador #1	G	G	G	G
Catalizador #1 velocidad de alimentación (mol/min)	1,77E-06	1,77E-06	1,77E-06	1,77E-06
Catalizador #2	B	B	B	B
Catalizador #2 velocidad de alimentación (mol/min)	3,12E-07	3,12E-07	3,12E-07	3,12E-07
Propileno velocidad de alimentación (g/min)	14	14	10	10
Etileno velocidad de alimentación (SLPM)	1,5	0,8	0,8	1,5
Hexano velocidad de alimentación (ml/min)	90	90	90	90
Temperatura de polimerización (°C)	80	80	105	105
Mn (kg/mol)				
Mw (kg/mol)				
Mz (kg/mol)				
g' @ Mz				

Tc (°C)	28,7	58,0	19,1	---
Tm (°C)	73,7	99,3	57,6	-47,8
Tg (°C)	-26,3	-19,4	-26,8	-19,5
Calor de fusión (J/g)	14,8	29,6	8,0	3,7
Viscosidad @ 190°C (cps)	23.400	37.120	495	481
Contenido en etileno (% en moles)	16,9	10,7		
Catalizadores:				
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo				
G= di(p-trietilsililfenil)metilen)(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil)hafnio dimetilo				

### Condiciones de Polimerización

5 La alimentación de propileno a una velocidad de 8 lg/h se combinó con hexano a 17 lg/h para formar 25 lb/h de disolución de alimentación del reactor. Se introdujo tri-n-octil aluminio (TNOA) como una disolución 3% en peso en hexano (obtenido de Albemarle) en esta corriente a la velocidad de 0,0006 lb/h.

10 El catalizador y el activador entraron en el reactor desde un puerto separado. La disolución de catalizador consistió en una mezcla de di(p-trietilsililfenil)metilen)(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil)hafnio dimetilo (catalizador G) y rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo (catalizador B) con un 97% molar de catalizador G. La disolución de catalizador se preparó disolviendo la mezcla de catalizadores en tolueno para formar una disolución 0,5% en peso. La corriente de alimentación del activador se preparó a partir de una disolución 0,2% en peso de N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil) borato en tolueno. Tanto los catalizadores como el activador se obtuvieron de Albemarle. Las líneas de alimentación del catalizador y el activador se configuraron para mezcla en línea inmediatamente aguas arriba del reactor, con un tiempo de contacto estimado de 2-4 minutos. Las velocidades de alimentación del catalizador y el activador fueron 0,04 g/h y 0,1 g/h, respectivamente.

15 La alimentación del reactor se convirtió en polímero a través de dos reactores de tanque agitado continuos en serie. Las temperaturas de ambos reactores se controlaron a 135°C. Los reactores se operaron llenos de líquido bajo una presión de 530 psig. El tiempo de residencia de la alimentación en cada reactor fue 45 minutos. La conversión de propileno en producto de polímero fue aproximadamente 91%.

20 El polímero fundido se recuperó de la disolución mediante dos etapas flash, cada una con un precalentador. El polímero de la primera etapa (20 psig) contenía aproximadamente 2% de disolvente y la segunda etapa (vacío de 50 torr) incorporó aproximadamente 800 ppm de volátiles. Se inyectó agua en la alimentación de la segunda etapa flash (desvolatilizador) para parar el catalizador residual y ayudar en la eliminación del disolvente. Las propiedades del polímero y los adhesivos finalizados se resumen en la Tabla 33.

Ejemplo #	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7	PP8
Temperatura de polimerización (°C)	132	135	135	135	135	134	133	137
Cat 1 en la mezcla de catalizadores (% en moles)	96	93	93	93	93	93	96	93
Catalizador en la alimentación del reactor (wppm)	3,20	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	3,8
Propileno en la alimentación del reactor (% en peso)	28,00	29,17	29,17	29,17	29,17	28,0	28,0	30,0
Secuestrador (wppm)	7,44	25	25	25	25	24	24	24
Agua de parada (% en peso)	1,82	0,86	0,86	0,86	0,62	1,4	2,8	0
Mn (kg/mol)	18,3	17,1	13	16,7	12,3	11,4	17,3	18,5

ES 2 394 304 T3

Mw (kg/mol)	41,7	36,6	32,5	34,4	32,3	31,9	38,5	34,1
Mz (kg/mol)	76,4	68,1	61,9	61,7	64,6	61,6	71,4	69,6
g' @ Mz	---	0,83	0,85	0,83	0,81	0,83	0,94	0,89
Tc (°C)	69,2	79,8	80,6	78,4	63,8	71,8	62,8	85
Tm (°C)	131	134	136	137	130	132	137	136
Calor de fusión (J/g)	15,9	25,7	30,7	28,7	38	28,2	9,5	38,6
Viscosidad @ 190°C (cps)	2.300	1.992	1.382	1.527	1.211	1.340	4.235	1.270
Catalizador								
B= rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo								
G= di(p-trietilsililfenil)metilen](ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil)hafnio dimetilo								

**REIVINDICACIONES**

1. Un polímero que comprende al menos 50% en moles de una o más olefinas C3 a C40 en el que el polímero tiene:
  - a) un Pelado en T sobre Punto de 1 Newton o más en papel Kraft, medido según ASTM D 1876;
  - 5 b) un índice de ramificación (g') de 0,95 o menos medido en el peso molecular medio z (Mz) del polímero, medido usando SEC como se describe en la sección "caracterización y ensayos",
  - c) un Mw de 100.000 o menos; y
  - d) una fracción insoluble en heptano según se determina por extracción Soxhlet de 70% en peso o menos, tomando como base el peso del polímero de partida, y la fracción insoluble en heptano tiene un índice de ramificación de 0,9 o menos según se mide en el Mz del polímero.
- 10 2. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero tiene:
  - a) un Mw de 10.000 a 60.000; y
  - b) un calor de fusión de 1 a 50 J/g, medido según ASTM E 794-85.
3. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero es un homopolipropileno o un copolímero de propileno y hasta 5% en moles de etileno que tiene:
  - 15 a) una longitud isotáctica de 1 a 30, según se define como el porcentaje de pentada mmmm dividido por 0,5 por ciento de pentada mmmm según se determina por <sup>13</sup>C-RMN,
  - b) un porcentaje de diada r mayor de 20%, y
  - c) un calor de fusión de entre 1 y 70 J/g.
4. El polímero de la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero comprende menos de 15% en moles de etileno.
- 20 5. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene una viscosidad de fusión de 7.000 mPa•s o menos a 190<sup>0</sup>C, preferiblemente una viscosidad de fusión de 5.000 mPa•s o menos a 190<sup>0</sup>C, más preferiblemente una viscosidad de fusión de 3.000 mPa•s o menos a 190<sup>0</sup>C y lo más preferiblemente una viscosidad de fusión de entre 500 y 3.000 mPa•s a 190<sup>0</sup>C.
- 25 6. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene una Tg de 0<sup>0</sup>C o menos, preferiblemente tiene una Tg de -10<sup>0</sup>C o menos, medida según ASTM E 1356.
7. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición tiene un índice de ramificación (g') de 0,90 o menos medido en el Mz del polímero.
8. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene un Mw de 50.000 o menos y un índice de ramificación de 0,7 o menos.
- 30 9. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene un contenido amorfo de al menos 50%.
10. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene un pico de punto de fusión entre 60 y 190<sup>0</sup>C.
- 35 11. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 5.
12. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene una cristalinidad de al menos 30%.
13. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene 20% en peso o más de fracción soluble en hexano a temperatura ambiente y 50% en peso o menos de insolubles en heptano por Soxhlet.
- 40 14. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero comprende menos de 3,0% en moles de etileno.
15. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero comprende diolefina.
16. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero comprende diolefina seleccionada del grupo que consiste en 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-

## ES 2 394 304 T3

undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etiliden norborneno, divinilbenceno, dicitriclopentadieno, polibutadienos que tienen un Mw menor de 1.000 g/mol, o combinaciones de éstos.

17. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene un Mz/Mn de 2 a 200.
- 5 18. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene un Mz de 15.000 a 500.000.
19. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene una SAFT de 50 a 150°C, medida según ASTM 04498 modificado, como se describe en la sección "Ensayo de Adhesivo".
- 10 20. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene una dureza Shore A (según se mide por ASTM 2240) de 95 o menos.
21. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y 12-20 en el que el polímero tiene un Mw/Mn de 2 a 75.
22. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene una resistencia a la tracción en la rotura de 0,5 MPa o más.
- 15 23. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero tiene un índice de fusión de 900 dg/min o más.
24. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-23 en el que el polímero es un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno y uno o más de buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno y deceno, en el que el copolímero comprende menos de 10% en moles de etileno y en el que el homopolímero o copolímero tiene un Pelado en T sobre Punto de 3 o más Newtons; una viscosidad de 8.000 Mpa•s o menos a 190°C; un índice de ramificación (g) de 0,85 o menos medido en el Mz del polímero; y un Mw de 100.000 o menos.
- 20 25. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero comprende propileno, de 0 a 5% en moles de etileno, de 0 a 40% en moles de olefina C5 a C12 y 0 a 10% en moles de un dieno.
26. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero comprende menos de 1% en moles de etileno y en el que el polímero tiene al menos 2% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, preferiblemente el polímero tiene al menos 4% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, más preferiblemente el polímero tiene al menos 8% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, lo más preferiblemente el polímero tiene al menos 15% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.
- 25 27. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 en el que el polímero comprende entre 1 y 10% en moles de etileno y en el que el polímero tiene al menos 2+X% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, en el que X es el % en moles de etileno, preferiblemente el polímero comprende entre 1 y 10% en moles de etileno y en el que el polímero tiene al menos 4+X% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, más preferiblemente el polímero comprende entre 1 y 10% en moles de etileno y en el que el polímero tiene al menos 10+X% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, lo más preferiblemente el polímero comprende entre 1 y 10% en moles de etileno y en el que el polímero tiene al menos 15+X% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.
- 30 28. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27 en el que el polímero tiene un Pelado en T sobre Punto de 5 Newtons o más, preferiblemente el polímero tiene un Pelado en T sobre Punto de entre 10 y 2.000 Newtons, más preferiblemente el polímero tiene un Pelado en T sobre Punto de entre 15 y 1.000 Newtons.
- 35 29. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 en el que el polímero tiene un componente amorfo que contiene al menos 3% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, preferiblemente el polímero tiene un componente amorfo que contiene al menos 6% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, más preferiblemente el polímero tiene un componente amorfo que contiene al menos 10% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, lo más preferiblemente el polímero tiene un componente amorfo que contiene al menos 15% en moles de unidades (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.
- 40 30. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero se funcionaliza poniendo en contacto dicho polímero con un ácido o anhídrido insaturado.
- 45 31. Una composición que comprende el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30 y una o resinas hidrocarbonadas seleccionadas del grupo que consiste en resinas hidrocarbonadas alifáticas, resinas hidrocarbonadas alifáticas modificadas con aromáticos, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas, resinas de policiclopentadieno, resinas de goma, ésteres de resinas de goma, resinas de madera, ésteres de resinas de madera, resinas de aceite tall, ésteres de resinas de aceite tall, politerpenos, politerpenos aromáticos modificados, terpeno fenólicos, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas modificadas con aromáticos, resina alifática hidrogenada, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados y terpenos modificados y ésteres de resina hidrogenados.
- 50

32. La composición de la reivindicación 30 en la que la resina hidrocarbonada está presente en 1% en peso a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente la resina hidrocarbonada está presente a menos de 5% de resina hidrocarbonada.
- 5 33. Un gránulo que comprende el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30 y/o un gránulo que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 30 ó 31.
34. Un proceso continuo para producir el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30 que comprende:
- 1) seleccionar un primer componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 5% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 10 2) seleccionar un segundo componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 20% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 3) poner en contacto los componentes catalizadores en presencia de uno o más activadores con una o más olefinas C3 a C40,
  - 4) a una temperatura mayor de 100<sup>0</sup>C, y
  - 5) en un tiempo de residencia de 120 minutos o menos;
  - 15 6) en el que la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 50:1;
  - 7) en el que la actividad de los componentes catalizadores es al menos 50 kilogramos de polímero por gramo de los compuestos catalizadores; y en el que al menos 80% de las olefinas se convierten en polímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
35. El proceso de la reivindicación 34 en el que el primer componente catalizador comprende un compuesto catalizador metaloceno estereoespecífico.
- 20 36. El proceso de la reivindicación 34 en el que el primer componente catalizador comprende un compuesto catalizador metaloceno no estereoespecífico.
37. El proceso de la reivindicación 34, 35 ó 36 en el que el segundo componente catalizador comprende un compuesto catalizador metaloceno estereoespecífico.
- 25 38. Un proceso continuo según la reivindicación 37 para producir un polímero de olefina ramificado que comprende:
- 1) el primer componente catalizador que es capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 80.000 o menos y una cristalinidad de 15% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 2) el segundo componente catalizador que es capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 80.000 o menos y una cristalinidad de 50% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 30 3) poner en contacto los componentes catalizadores en presencia de uno o más activadores con propileno y una o más olefinas C4 a C20, y, opcionalmente una o más diolefinas C4 a C20,
  - 4) a una temperatura mayor de 105<sup>0</sup>C, mediante lo cual
  - 5) la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 20:1;
  - 35 6) en el que la actividad de los componentes catalizadores es al menos 100 kilogramos de polímero por gramo de los compuestos catalizadores; y en el que al menos 80% de las olefinas se convierten en polímero.
39. El proceso de la reivindicación 37 en el que:
- a) las olefinas comprenden propileno y uno o más de buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno; noneno, deceno, dodeceno; y
  - 40 b) la temperatura es mayor de 110<sup>0</sup>C; y
  - c) el tiempo de residencia es 60 a 120 minutos; y
  - d) la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 1:10.
40. El proceso de la reivindicación 38 ó 39 en el que la diolefina está presente y se selecciona del grupo que consiste en 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno,

- 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etiliden norborneno, divinilbenceno, dicitriciclopentadieno, polibutadienos que tienen un Mw menor de 1.000 g/mol, butadieno, pentadieno, hexadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno, ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etiliden norborneno, divinilbenceno, diclopentadieno o combinaciones de éstos.
- 5 41. El proceso de la reivindicación 37, 38 ó 39 en el que la olefina comprende propileno y uno o más de buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno; noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1 y 3,5,5-trimetil-hexeno-1.
- 10 42. Un proceso continuo para preparar un adhesivo que comprende
- 1) seleccionar un primer componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 5% o menos en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 2) seleccionar un segundo componente catalizador capaz de producir un polímero que tiene un Mw de 100.000 o menos y una cristalinidad de 20% o más en las condiciones de polimerización seleccionadas;
  - 15 3) poner en contacto, en un disolvente y en una zona de reacción en las condiciones de polimerización seleccionadas, los componentes catalizadores en presencia de uno o más activadores con una o más olefinas C3 a C40, y, opcionalmente una o más diolefinas,
  - 4) a una temperatura mayor de 100<sup>0</sup>C, y
  - 5) en un tiempo de residencia de 120 minutos o menos;
  - 20 6) en el que la proporción del primer catalizador con el segundo catalizador es de 1:1 a 50:1;
  - 7) en el que la actividad de los componentes catalizadores es al menos 50 kilogramos de polímero por gramo de los compuestos catalizadores; y en el que al menos 80% de las olefinas se convierten en polímero;
  - 8) tomar disolución de polímero de la zona de reacción;
  - 25 9) eliminar al menos 10% del disolvente de la disolución de polímero;
  - 10) parar la reacción;
  - 11) desvolatilizar la disolución de polímero para formar polímero fundido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29;
  - 12) combinar el polímero fundido y uno o más aditivos en un mezclador estático;
  - 30 13) retirar la combinación de polímero del mezclador estático; y
  - 14) peletizar o granular la combinación de polímero.

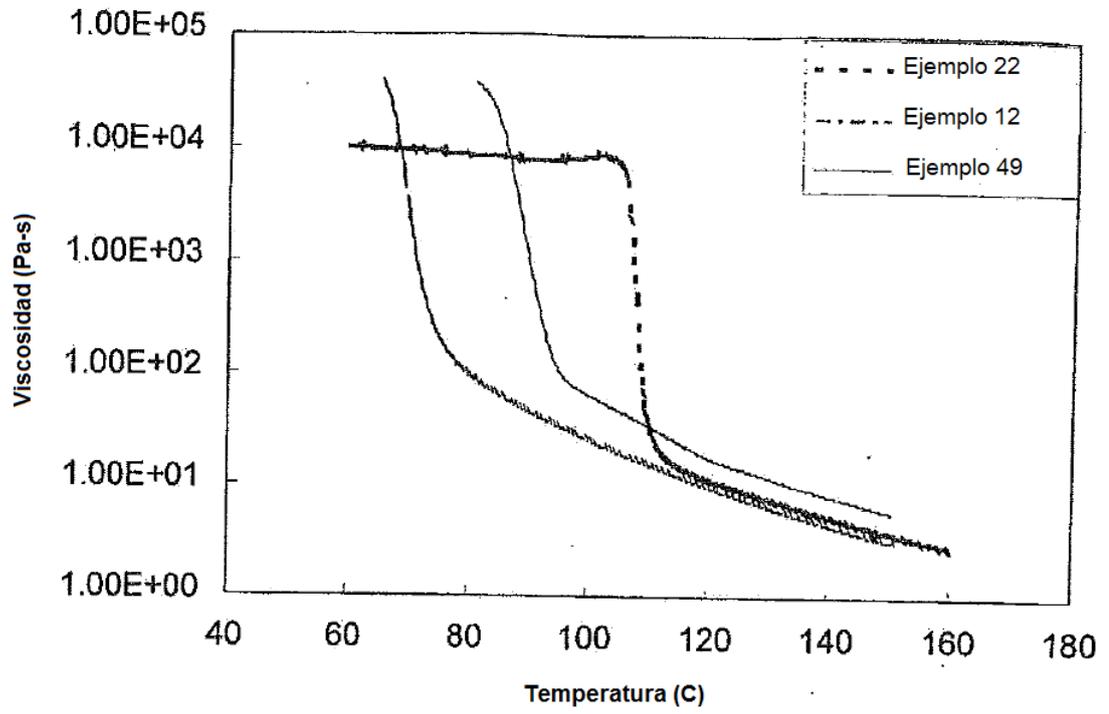
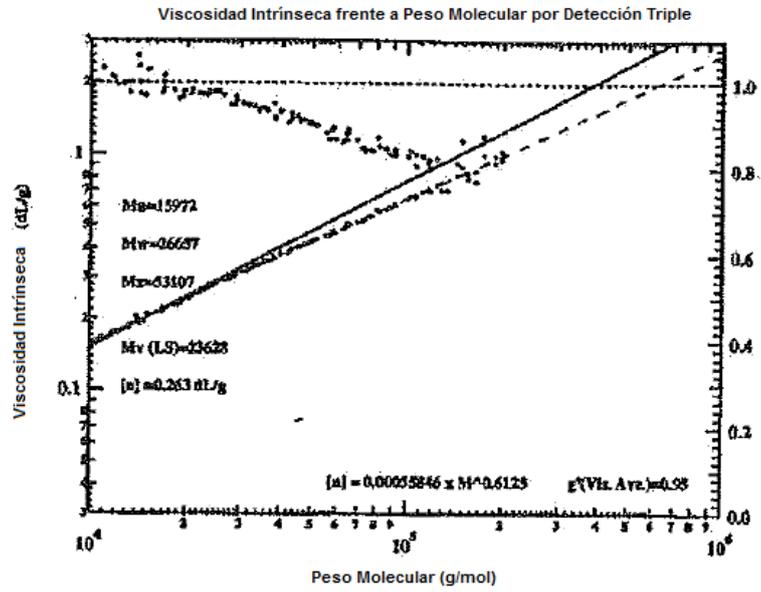


Figura 1

Ejemplo 4



Ejemplo 31

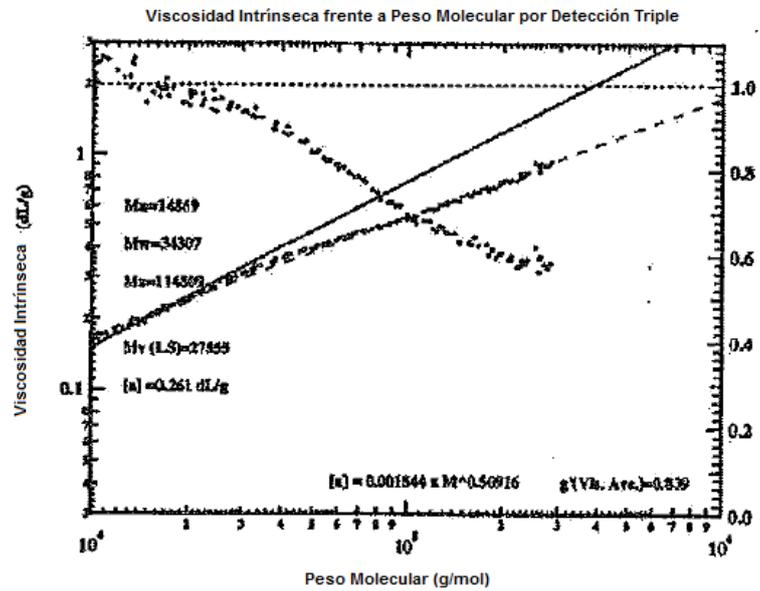


Figura 2

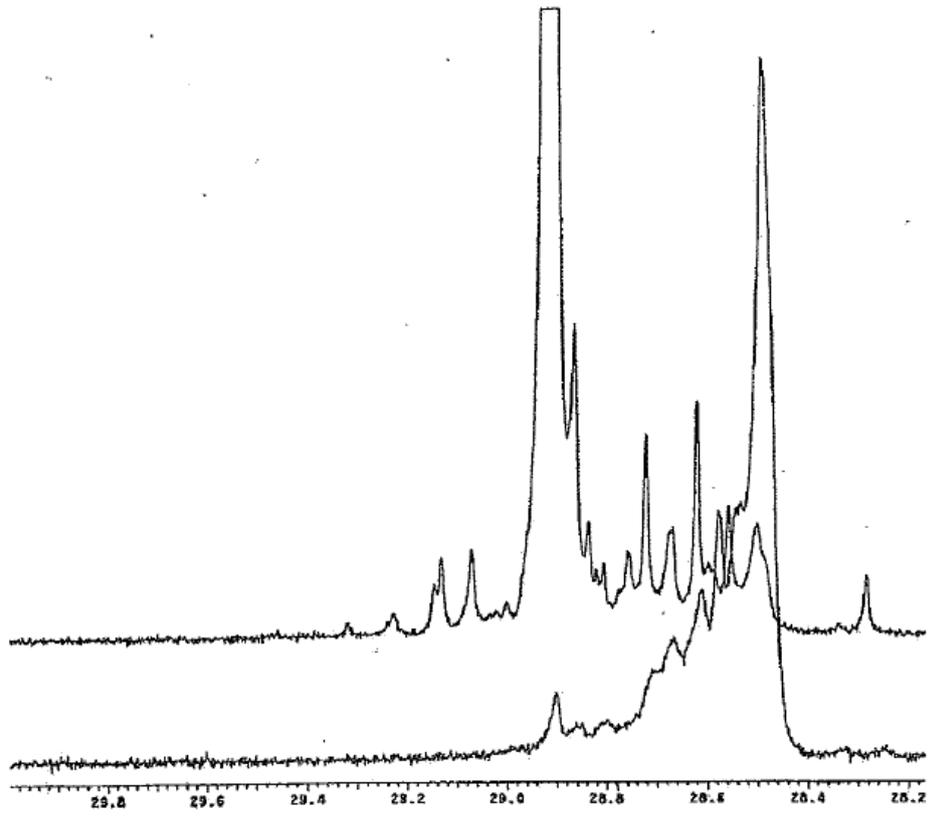


Figura 3

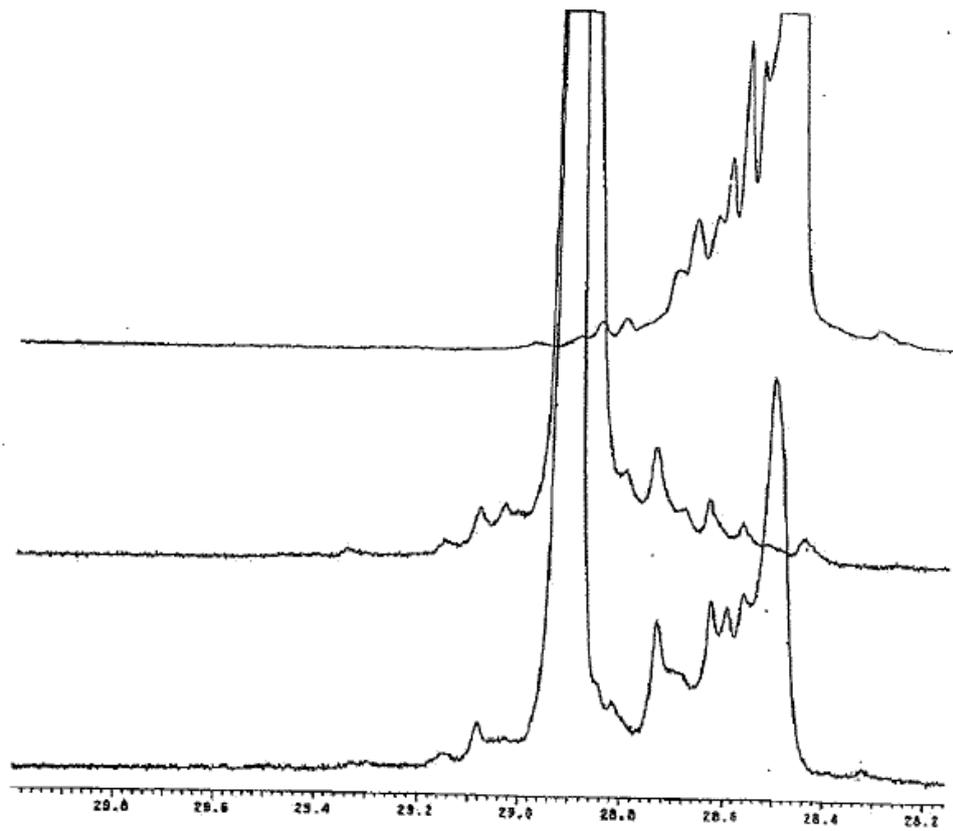


Figura 4

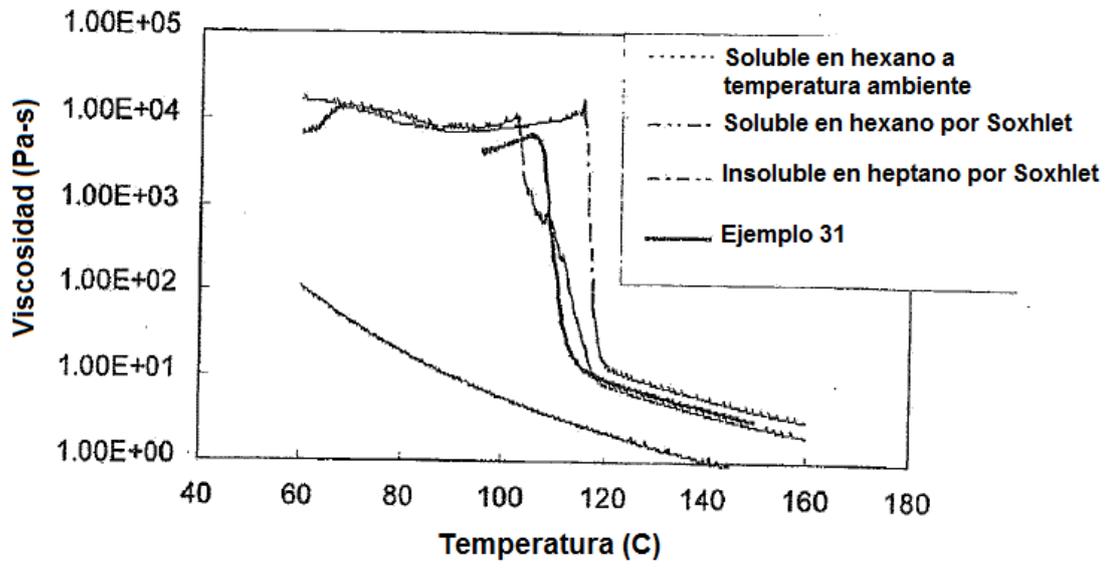


Figura 5

FIGURA 6

