

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 751**

51 Int. Cl.:

C09J 123/08 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2004 E 09015775 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2169025**

54 Título: **Interpolímeros adecuados para usar en colas termoplásticas**

30 Prioridad:

19.09.2003 US 504412 P

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

11.03.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJAOA, TERESA y
KOLTHANNER, BRIAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 751 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).

DESCRIPCION

Interpolímeros adecuados para usar en colas termoplásticas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un producto tipo interpolímero de etileno/ α -olefina que al menos comprende una α -olefina interpolimerizada con etileno y caracterizado en al menos un aspecto porque tiene mejores propiedades cuando se utiliza en una formulación de una cola termoplástica. La invención también se refiere a un procedimiento para fabricar el producto tipo interpolímero en la que el procedimiento comprende emplear dos o más sistemas catalíticos de sitio único en al menos un entorno de reacción (o reactor) y en el que al menos dos sistemas catalíticos tienen: (a) diferentes capacidades de incorporación de comonómeros o reactividades, y/o (b) diferentes cinéticas de terminación, ambas cuando se miden en las mismas condiciones de polimerización. Los productos tipo interpolímeros son útiles, por ejemplo, en aplicaciones tales como colas termoplásticas y también para la modificación de la resistencia al impacto, de bitúmenes y de asfaltos, adhesivos, dispersiones o látex y artículos fabricados tales como, pero no limitados a, espumas, películas, láminas, productos moldeados, productos termoconformados, perfiles y fibras.

15 Antecedentes de la invención

Los homopolímeros y copolímeros de etileno son una clase bien conocida de polímeros de olefinas a partir de los cuales se producen varios productos plásticos. Tales productos incluyen colas termoplásticas. Los polímeros usados para fabricar tales adhesivos pueden prepararse a partir de etileno, opcionalmente con uno o más monómeros copolimerizables. Un procedimiento usado para producir homopolímeros y copolímeros de etileno implica el uso de un catalizador de coordinación, tal como un catalizador de Ziegler-Natta, a baja presión. Los catalizadores de Ziegler-Natta están típicamente compuestos de muchos tipos de especies catalíticas, teniendo cada una diferentes estados de oxidación de los metales y diferentes entornos de coordinación con los ligandos. Se conocen ejemplos de tales sistemas heterogéneos e incluyen haluros de metales activados por un co-catalizador organometálico, tal como cloruro de titanio soportado sobre cloruro de magnesio, activado con compuestos de trialkilaluminio. Debido a que estos sistemas contienen más de una especie catalítica, poseen sitios de polimerización con diferentes actividades y capacidades variables para incorporar un comonómero en una cadena de polímero. La consecuencia de tal química de múltiples sitios es un producto con mal control de la arquitectura de la cadena del polímero cuando se compara con una cadena vecina. Por otra parte, diferencias en el sitio catalítico individual producen polímeros de alto peso molecular en algunos sitios y de bajo peso molecular en otros, dando lugar a un polímero con una composición heterogénea. La distribución de pesos moleculares (indicada por Mw/Mn, también denominada índice de polidispersidad o "PDI" o "MWD") de tales polímeros puede ser bastante ancha. Para algunas combinaciones de heterogeneidad y MWD ancha, las propiedades mecánicas y otras propiedades de los polímeros son algunas veces menos deseables en ciertas aplicaciones que en otras.

35 Otra tecnología catalítica útil en la polimerización de olefinas está basada en la química de los catalizadores homogéneos de sitio único, que incluyen metalocenos los cuales son compuestos organometálicos que contienen uno o más ligandos de ciclopentadienilo unidos a un metal, tal como hafnio, titanio, vanadio o zirconio. Con frecuencia se usa un co-catalizador, tal como un metilaluminoxano oligómero (también denominado metilalumoxano) para promover la actividad catalítica del catalizador.

40 La unicidad de los catalizadores de sitio único, incluyendo los metalocenos, reside en parte en la equivalencia estérica y electrónica de cada sitio catalítico activo. Específicamente, estos catalizadores se caracterizan por tener un único sitio químico estable más que una mezcla de sitios como se trató anteriormente para los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales. El sistema resultante está compuesto de especies catalíticas que tienen una actividad y selectividad singulares. A los polímeros producidos por tales catalizadores con frecuencia se les denomina en la técnica resinas homogéneas o de sitio único.

45 Una consecuencia de tal reactividad singular es que mediante una variación en el componente metálico y/o en los ligandos y sustituyentes de los ligandos del componente complejo de metal de transición del catalizador de sitio único, pueden fabricarse a medida una miríada de productos polímeros. Éstos incluyen oligómeros y polímeros con pesos moleculares (Mn) que varían de 200 a más que 1.000.000. Además, variando el componente metálico y/o los ligandos y sustituyentes de los ligandos del catalizador de sitio único, también es posible variar en la interpolimerizaciones de etileno y α -olefinas la reactividad del catalizador para los comonómeros, tal que se incorporan muchos grados diferentes de comonómero a una concentración de comonómero dada. Así, es posible diseñar a medida la densidad del producto desde productos con alta incorporación de comonómero (que da lugar a densidades menores que 0,900 g/cm³), a través de productos con casi ninguna incorporación de comonómero (que da lugar a densidades mayores que 0,950 g/cm³), ambos a la misma concentración de comonómero en el reactor.

55 Un método de utilizar esta variación de reactividad del catalizador de sitio único es emplear dos o más catalizadores en unión con una configuración de múltiples reactores, para producir las denominadas mezclas de resinas en el reactor las cuales son una combinación de productos fabricados por cada catalizador. En este caso, existe la capacidad de: i) controlar las condiciones de polimerización en cada reactor independientemente, ii) controlar la

- contribución de cada producto en cada reactor en la composición final del polímero (la denominada relación de reparto de los reactores) y iii) suministrar a cada reactor un catalizador de sitio único, permite que tal procedimiento produzca una amplia gama de productos polímeros que son combinaciones de cada producto de cada reactor. La capacidad de producir tales mezclas en el reactor en oposición al mezclado posterior al reactor de los componentes preparados separadamente tiene ventajas definidas de procedimiento, economía y flexibilidad del producto en aplicaciones que piden un producto que no puede fabricarse en una configuración única de catalizador de sitio único o en una configuración dual de catalizadores de sitio único
- Además, la compatibilidad mutua de mezclas de catalizadores de sitio único (en oposición a una mezcla de un catalizador de Ziegler tradicional y de sitio único) también permite la posibilidad de producir una amplia gama de productos tipo mezclas en reactor en un único reactor, incluso en las mismas condiciones de polimerización introduciendo catalizadores de sitio único de diferentes reactividades con los comonomeros y/o cinéticas de terminación en el reactor, y variando sus cantidades relativas para dar las propiedades finales deseadas del polímero. En este modo, también pueden prepararse mezclas en el reactor las cuales no están de nuevo y por lo demás disponibles excepto mediante el mezclado posterior al reactor de los componentes preparados separadamente.
- Hay varios ejemplos de ambos tipos de productos y procedimientos en la técnica anterior. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.530.065 (Farley et al.) describe artículos sellados térmicamente y películas sellables térmicamente que comprenden una mezcla de polímeros de un primer polímero que tiene una distribución estrecha de pesos moleculares y una distribución estrecha de la composición, y un segundo polímero que tiene una distribución ancha de pesos moleculares y una distribución ancha de la composición.
- Las patentes de EE.UU. Nos 5.382.630 y 5.382.631 (Stehling et al.) describen mezclas de interpolímeros lineales de etileno con mejores propiedades fabricados a partir de componentes que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares ($M_w/M_n \leq 3$) y una distribución estrecha de la composición (CDBI > 50%).
- La patente de EE.UU. N° 6.545.088 B1 (Kolthammer et al.) describe un procedimiento para polimerizar etileno, una alfa-olefina y opcionalmente un dieno, catalizado por un catalizador tipo metaloceno en un único reactor o en múltiples reactores.
- La patente de EE.UU. N° 6.566.446 B1 (Kolthammer et al.) describe un procedimiento que comprende interpolimerizar un primer interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina y al menos un segundo interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina que usa al menos dos catalizadores de geometría constreñida. Los catalizadores tienen diferentes reactividades tal que el primer interpolímero tiene una distribución estrecha de pesos moleculares y un contenido de comonomeros muy alto y un peso molecular relativamente alto, y el segundo interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución estrecha de pesos moleculares y un contenido de comonomeros bajo y un peso molecular menor que el del primer interpolímero. Los interpolímeros pueden polimerizarse en un único reactor o en reactores separados operados en paralelo o en serie.
- El documento WO 97/48735 (Canich et al.) describe un sistema catalizador mixto de metales de transición de polimerización de olefinas que comprende un catalizador avanzado de metal de transición y al menos un sistema catalizador diferente seleccionado del grupo que consiste en sistemas avanzados de catalizadores de metales de transición, sistema de catalizadores tipo metalocenos de metales de transición o sistemas de catalizadores tipo Ziegler-Natta.
- La patente de EE.UU. N° 4.939.217 (Stricklen) describe un procedimiento para producir una poliolefina que tiene una distribución multimodal de pesos moleculares, en el que la polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un sistema catalizador que contiene alumoxano y al menos dos metalocenos diferentes, teniendo cada uno diferentes constantes de velocidad de terminación en la polimerización de la olefina.
- La patente de EE.UU. N° 4.937.299 (Ewen et al.) describe mezclas en reactor de poliolefinas obtenidas por polimerización de etileno y alfa-olefinas superiores en presencia de un sistema catalizador que comprende dos o más metalocenos y alumoxano.
- El documento WO 02/074816A2 (deGroot et al.) describe una composición de polímeros (y un procedimiento para fabricarla) la cual comprende: (a) un componente ramificado de alto peso molecular; y (b) un componente ramificado de bajo peso molecular.
- El documento WO 02/07481yA2 (Stevens et al.) describe un procedimiento de polimerización que comprende poner en contacto uno o más comonomeros olefínicos en presencia de al menos un catalizador de alto peso molecular y al menos un catalizador de bajo peso molecular en un único reactor; y efectuar la polimerización de los comonomeros olefínicos en el reactor para obtener un polímero de olefina, mediante el cual ambos catalizadores tienen la capacidad de incorporar una cantidad sustancialmente similar de comonomeros en el polímero de olefina.
- Tal flexibilidad en la preparación de polímeros es muy deseable en ciertas aplicaciones, las cuales piden una especial y única combinación de propiedades de polímeros. Uno de tales ejemplos es una formulación empleada en formulaciones de colas termoplásticas ("HMA"). La mayoría de las colas termoplásticas son mezclas de tres

componentes de una resina polimérica, una cera y un agente de pegajosidad. Aunque, en general, en una formulación HMA cada componente está presente en proporciones aproximadamente iguales, sus relaciones relativas son con frecuencia "afinadas" para una necesidad particular de una aplicación. Típicamente, el componente polímero proporciona la resistencia a la unión adhesiva, mientras que la cera reduce la viscosidad global del sistema simplificando la aplicación del adhesivo al sustrato a ligar.

La resina polimérica de un HMA puede ser de homopolímeros de etileno e interpolímeros de un peso molecular y densidad seleccionados. Tales interpolímeros pueden ser un polímero único o una composición de mezclas. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.530.054, expedida el 25 de junio de 1996 a Tse et al., reivindica una composición de cola termoplástica que consiste esencialmente en: (a) 30 por ciento a 70 por ciento en peso de un copolímero de etileno y 6 por ciento a 30 por ciento en peso de una α -olefina de C₃ a C₂₀ producida en presencia de una composición catalítica que comprende un metaloceno y un alumoxano y que tiene un Mw de 20.000 a 100.000; y (b) un agente de pegajosidad tipo hidrocarburo el cual se selecciona de una lista enumerada.

La patente de EE.UU. N° 5.548.014, expedida el 20 de agosto de 1996 a Tse et al., reivindica una composición de cola termoplástica que comprende una mezcla de copolímeros de etileno/ α -olefina, en la que el primer copolímero tiene un Mw de 20.000 a 39.000 y el segundo copolímero tiene un Mw de 40.000 a 100.000. Cada uno de los colas termoplásticas ejemplificados comprende una mezcla de copolímeros, teniendo al menos uno de los copolímeros una polidispersidad copolímero de mayor que 2,5. Además, el copolímero de menor densidad ejemplificado tiene un peso específico de 0,894 g/cm³.

Sin embargo, sería muy ventajoso en tales aplicaciones de HMA tener acceso a un polímero sintético con propiedades tales que pueda sustituir a ambos componentes cera y polímero de una formulación de cola termoplástica.

También sería muy ventajoso tener un procedimiento para preparar tal composición de polímero que comprenda un número mínimo de etapas de mezclado, minimizando así el coste y la variabilidad de la formulación.

También sería muy ventajoso tener una composición de polímero para usar en una formulación de HMA, y un procedimiento para su preparación el cual evite el requisito de incorporar ceras de petróleo caras en formulaciones de colas termoplásticas, las cuales principalmente se importan y/o derivan de materias primas importadas basadas en petróleo.

Finalmente, También sería muy ventajoso tener acceso a un polímero sintético: i) con propiedades tales que pueda sustituir a ambos componentes cera y polímero de una formulación de cola termoplástica; ii) el cual pueda prepararse mediante un procedimiento que comprenda un número mínimo de etapas de mezclado, minimizando así el coste y la variabilidad de la formulación; iii) el cual, cuando se incorpore a una formulación de cola termoplástica, evite la necesidad de ceras de petróleo caras (principalmente importadas y/o derivadas de materias primas importadas basadas en petróleo) en formulaciones de colas termoplásticas; y iv) el cual, cuando se incorpore a formulaciones de colas termoplásticas, dichas formulaciones sean capaces de exhibir las características de resistencia y adhesión de HMAs comerciales, a la vez que también exhiben una mejor estabilidad térmica y a la oxidación.

La presente invención proporciona un interpolímero de etileno que tiene las siguientes propiedades:

- i) Una densidad de 0,88 a 0,93 g/cm³;
- ii) Un peso molecular promedio en número (Mn) de 1.000 a 9.000;
- iii) Una viscosidad medida en un viscosímetro Brookfield (medida a 149°C (300°F)) de 0,5 Pa.s a 7 Pa.s; y

en la que el interpolímero comprende un componente polímero de alto peso molecular promedio en peso (M_{wH}) y componente polímero de bajo peso molecular promedio en peso (M_{wL}), y en el que la relación M_{wH}/M_{wL} es de 1,5 a 20.

Sumario de la invención

La presente invención es un interpolímero de etileno y una alfa olefina que tiene una densidad de 0,88 a 0,93 g/cm³, preferiblemente de 0,89 a 0,92 g/cm³, y más preferiblemente de 0,895 a 0,915 g/cm³. Cuando el interpolímero de etileno y una alfa olefina comprende estireno como comonómero, la densidad varía convenientemente de 0,931 a 1,06 g/cm³, preferiblemente de 0,931 a 1,03 g/cm³, y también preferiblemente de 0,931 a 0,96 g/cm³.

El interpolímero de etileno y una alfa olefina de la presente invención tiene un peso molecular promedio en número (Mn que se mide por GPC) de 1.000 a 9.000, preferiblemente de 1.250, más preferiblemente 1.500 e incluso más preferiblemente de 2.000 hasta 9.000, preferiblemente hasta 7.000, y más preferiblemente hasta 6.000.

El interpolímero de etileno y una alfa olefina de la presente invención tiene una viscosidad medida en un viscosímetro Brookfield (medida a 149°C (300°F)) de 0,5 Pa.s (500 cP) a 7 Pa.s (7.000 cP), preferiblemente 1 Pa.s

(1.000 cP) y más preferiblemente de 1,5 Pa.s (1.500 cP) hasta 7 Pa.s (7.000 cP), preferiblemente hasta 6 Pa.s (6.000 cP), más preferiblemente hasta 5 Pa.s (5.000 cP).

5 Cuando se mezcla con un agente de pegajosidad, el interpolímero de etileno y una alfa olefina de la presente invención da lugar a una composición adhesiva que tiene una viscosidad medida en un viscosímetro Brookfield (medida a 177°C (350°F)) de 0,4 Pa.s (400 cP), preferiblemente 0,5 Pa.s (500 cP) y más preferiblemente de 0,75 Pa.s (750 cP) hasta 2 Pa.s (2.000 cP), preferiblemente hasta 1,4 Pa.s (1.400 cP), más preferiblemente hasta 1,2 Pa.s (1.200 cP).

10 Cuando se mezcla con un agente de pegajosidad, el interpolímero de etileno y una alfa olefina de la presente invención da lugar a una composición adhesiva que tiene una Temperatura de Fallo de Adhesión por Pelado (PAFT) mayor o igual que 43,3°C (110°F), preferiblemente mayor o igual que 46,1°C (115°F), más preferiblemente mayor o igual que 48,8°C (120°F).

15 Cuando se mezcla con un agente de pegajosidad, el interpolímero de etileno y una alfa olefina de la presente invención da lugar a una composición adhesiva que tiene una Temperatura de Fallo de Adhesión por Cizalla (SAFT) mayor o igual que 60°C (140°F), preferiblemente mayor o igual que 65,5°C (65,5°F), más preferiblemente mayor o igual que 76,7°C (170°F).

Cuando se mezcla con un agente de pegajosidad, el interpolímero de etileno y una alfa olefina de la presente invención da lugar a una composición adhesiva que exhibe 100% de rasgado del papel de 25°C a 60°C (77 a 140°F), preferiblemente 100% de rasgado del papel de 1,7°C a 60°C (35 a 140°F), y mucho más preferiblemente 100% de rasgado del papel de -17,7°C a 60°C (0 a 140°F).

20 Las composiciones adhesivas resultantes indicadas anteriormente sirven convenientemente como colas termoplásticas cuando se formulan apropiadamente para varias aplicaciones finales en las cuales se emplean típicamente tales HMAs.

25 El interpolímero de etileno y una alfa olefina puede fabricarse por un procedimiento que comprende: (a) poner en contacto uno o más monómeros olefínicos en presencia de al menos dos catalizadores; y (b) efectuar la polimerización de los monómeros olefínicos en uno o más reactores para obtener un polímero de olefina, en el que cada catalizador tiene la capacidad de incorporar una cantidad diferente de comonómero en el polímero, y/o en el que cada catalizador es capaz de producir un polímero con pesos moleculares sustancialmente diferentes a partir de los monómeros en condiciones de polimerización seleccionadas.

30 En los procedimientos, un catalizador produce un polímero que tiene un peso molecular M_{WH} y el segundo catalizador produce un polímero con un peso molecular M_{WL} . El procedimiento implica producir un homopolímero o interpolímero de una olefina de C_{2-20} , que comprende: (a) proporcionar la adición controlada de un primer catalizador a un reactor, (b) proporcionar la adición controlada de un segundo catalizador al reactor, teniendo cada catalizador diferente capacidad de incorporación de comonómeros, (c) alimentar continuamente al reactor una o más olefinas de C_{2-20} , (d) alimentar continuamente al reactor cada catalizador a una velocidad suficiente para producir un polímero, en el que i) la relación del peso molecular (M_w medido por GPC) del polímero producido por un catalizador al peso molecular del polímero producido por el otro catalizador, M_{WH}/M_{WL} , es de 1, preferiblemente 1,5, más preferiblemente hasta 10; y/o ii) la reactividad de cada catalizador hacia el comonómero, descrita por la relación r_1^H/r_1^L , debe caer entre 0,03, preferiblemente entre 0,05 y más preferiblemente entre 0,1 y 30, preferiblemente 20, y más preferiblemente 10.

40 En algunas realizaciones del procedimiento, la polimerización se lleva a cabo en un único reactor. En otras realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en dos o más reactores, en los que el primer reactor está conectado con el segundo reactor en paralelo para que el mezclado se produzca en un tercer reactor. En otra realización, el primer reactor está conectado con el segundo reactor en serie, mientras que en otras el contenido del primer reactor se introduce secuencialmente en el segundo reactor.

45 En algunas realizaciones, tales procedimientos se realizan en condiciones de polimerización en disolución en continuo. En algunas realizaciones, el segundo reactor se hace trabajar en condiciones de polimerización en disolución en continuo.

50 En algunas realizaciones, el etileno tiene una concentración en el estado estacionario de 3,5% o menos en peso del contenido del primer reactor, 2,5% o menos en peso del contenido del reactor, ó 2,0% o menos en peso del contenido del primer reactor. En ciertos procedimientos, el primer reactor tiene un polímero con una concentración en el estado estacionario de 10% o más en peso del contenido del primer reactor, 18% o más en peso del contenido del reactor, ó 20% o más en peso del contenido del reactor.

Descripción detallada

55 La presente invención un interpolímero de etileno y una alfa olefina con características físicas y de procesabilidad deseadas. La presente invención también proporciona un nuevo procedimiento para fabricar el interpolímero, que comprende poner en contacto uno o más monómeros o comonómeros olefínicos en presencia de dos o más

5 catalizadores de sitio único (cuando se emplea un único reactor) o uno o más catalizadores de sitio único (cuando se emplea un procedimiento de múltiples reactores); y efectuar la polimerización de los comonómeros olefínicos en dicho reactor o dichos reactores para obtener un polímero olefínico. Preferiblemente, los catalizadores tienen la capacidad de incorporar una cantidad de comonómero sustancialmente diferente en el polímero producido, y/o producir un polímero de pesos molecular sustancialmente diferente en las condiciones de polimerización seleccionadas.

10 En la siguiente descripción, todos los números descritos son valores aproximados, independientemente de si la palabra “cerca de” o “aproximadamente” se usa en conexión con los mismos. Pueden variar hasta 1%, 2%, 5%, o algunas veces 10 ó 20%. Siempre que se describa un intervalo numérico con un límite inferior, R_L , y un límite superior, R_U , cualquier R que caiga dentro del intervalo está específicamente descrito. En particular, los siguientes números R dentro del intervalo están específicamente descritos: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, en la que k es una variable que varía de 1% a 100% con un incremento de 1%, es decir k es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%,..., 50%, 51%, 52%,..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, ó 100%. Por otra parte, para cualquier intervalo numérico definido por dos números, entonces R , como se define en el texto anterior, también está específicamente descrito.

15 Cuando se usa en la presente memoria, el término “polímero” se refiere a un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo o diferente tipo. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, y así sucesivamente.

20 Cuando se usa en la presente memoria, el término “interpolímero” se refiere a un polímero preparado por polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no se limita a, copolímeros (término que usualmente se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros o comonómeros diferentes), terpolímeros (término que usualmente se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), y tetrapolímeros (término que usualmente se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros), y polímeros semejantes.

25 La expresión “distribución estrecha de la composición” usada en la presente memoria describe la distribución de comonómeros para interpolímeros homogéneos. Los interpolímeros homogéneos de distribución estrecha de la composición también pueden caracterizarse por su SCBDI (índice de distribución de ramificaciones de cadena corta) o CDBI (índice de ramificaciones de la distribución de la composición). EL SCBDI o el CDBI se definen como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonómeros dentro del 50 por ciento del contenido molar total medio de comonómeros.

30 El CDBI de un polímero se calcula fácilmente a partir de datos obtenidos por técnicas conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, fraccionamiento por elución elevando la temperatura (de aquí en adelante abreviado como “TREF”) que, por ejemplo, se describe en Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982), o en la patente de EE.UU. n1 5.548.014. Así, para calcular el CDBI puede usarse el siguiente procedimiento:

- 35 (1) Generar una representación gráfica de la distribución acumulativa normalizada de la concentración de copolímero frente a la temperatura de elución, obtenida por TREF.
- (2) Determinar la temperatura de elución a la cual ha eluido el 50% por ciento del copolímero disuelto.
- (3) Determinar el contenido molar de comonómero dentro de la fracción de copolímero que eluye a esa temperatura de elución media.
- 40 (4) Calcular los valores límite de la fracción molar de 0,5 veces y 1,5 veces el contenido molar de comonómero dentro de la fracción de copolímero que eluye a esa temperatura media.
- (5) Determinar los valores límite de la temperatura de elución asociados con esos valores límite de la fracción molar.
- (6) Integrar parcialmente esa porción de la temperatura de elución acumulativa entre esos valores límite de la temperatura de elución.
- 45 (7) Expresar el resultado de esa integración parcial, CDBI, como un porcentaje de la representación gráfica de la distribución acumulativa normalizada original.

50 En la presente memoria, la expresión “sistemas de catalizadores diferentes” se usa con referencia a sistemas de catalizadores, los cuales incorporan monómeros en diferentes cantidades durante la interpolimerización. Aunque la expresión se refiere principalmente a sistemas de catalizadores que tienen composiciones químicas diferentes unos con respecto a otros, la expresión se refiere en general a cualquier diferencia que dé lugar a la incorporación diferente de monómero o a diferentes reactividades o velocidades de polimerización. Como tal, la expresión también se refiere a diferencias de concentraciones, condiciones de operación, métodos de inyección o de sincronización y semejantes, cuando los sistemas de catalizadores tienen la misma composición química.

Un factor que influye la MWD global es la diferencia entre los pesos moleculares del componente HMW y el componente LMW. En algunas realizaciones, la relación del peso molecular del polímero producido por un catalizador al peso molecular del polímero producido por el otro catalizador, MWH/MWL, es de 1,5 a 20, preferiblemente de 1,5 a 15, más preferiblemente de 2 a 10.

5 Otro factor que puede tener un efecto sustancial sobre el MWD global es el "reparto del polímero" de la composición. Una "reparto del polímero" se define como la fracción en peso del componente polímero de alto peso molecular en una composición de polímero. Las fracciones relativas de los componentes de alto y bajo peso molecular se determinan a partir del pico de GPC desconvolucionado. La composición de polímero de la presente invención tiene un reparto de 30% a 70%, preferiblemente de 40% a 60%, más preferiblemente de 45 % a 55%.

10 En el procedimiento, un catalizador de alto peso molecular se define en relación a un catalizador de bajo peso molecular. Un catalizador de alto peso molecular en peso e refiere a un catalizador que produce un polímero con un elevado peso molecular promedio en peso M_{WH} a partir de los monómeros y cualquiera de los comonómeros a elegir bajo un conjunto de condiciones de polimerización dadas, mientras que un catalizador de bajo peso molecular se refiere a un catalizador que produce un polímero con un peso molecular promedio en peso M_{WL} bajo a partir de los mismos monómeros y comonómeros en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización. Por lo tanto, las expresiones "catalizador de bajo peso molecular" y "catalizador de alto peso molecular" usadas en la presente memoria no se refieren al peso molecular de un catalizador; más bien, se refieren a la capacidad del catalizador para producir un polímero con un peso molecular alto o bajo. Las diferencias intrínsecas de peso molecular en el polímero producido por los catalizadores elegidos de alto y bajo peso molecular producen el "reparto del polímero" de la composición.

Así, un catalizador de alto peso molecular y un catalizador de bajo peso molecular se determinan con referencia uno respecto a otro. No se sabe si un catalizador es un catalizador de alto peso molecular o un catalizador de bajo peso molecular hasta después de que también se seleccione otro catalizador. Por lo tanto, las expresiones "alto peso molecular" y "bajo peso molecular" usadas en la presente memoria, cuando se refieren a un catalizador, son expresiones meramente relativas y no engloban ningún valor absoluto con respecto al peso molecular de un polímero. Después de seleccionar un par de catalizadores, se puede averiguar fácilmente el catalizador de alto peso molecular mediante el siguiente procedimiento: 1) seleccionar al menos un monómero que pueda polimerizarse con los catalizadores elegidos; 2) fabricar un polímero a partir del monómero o de los monómeros seleccionados en un único reactor que contiene uno de los catalizadores seleccionados en condiciones de polimerización preseleccionadas; 3) fabricar otro polímero a partir del mismo monómero o de los mismos monómeros en un único reactor que contiene el otro catalizador en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización; y 4) medir el peso molecular de los respectivos interpolímeros. El catalizador que da un Mw mayor es el catalizador de mayor peso molecular. A la inversa, el catalizador que da un Mw menor es el catalizador de menor peso molecular. Usando esta metodología, es posible clasificar una pluralidad de catalizadores basados en el peso molecular de los polímeros que pueden producir en sustancialmente las mismas condiciones. Como tal, se pueden seleccionar tres, cuatro, cinco, seis o más catalizadores según su capacidad de peso molecular y usar estos catalizadores simultáneamente en un único reactor de polimerización para producir polímeros con estructuras y propiedades a medida.

La incorporación de comonómeros puede medirse mediante muchas técnicas que son conocidas en la técnica. Una técnica que se puede emplear es la espectroscopía RMN de ^{13}C , un ejemplo de la cual se describe para la determinación del contenido de comonómero para copolímeros de etileno/alfa-olefina en Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)). El procedimiento básico para determinar el contenido de comonómero de un interpolímero olefinico implica obtener el espectro de ^{13}C -RMN en condiciones en las que la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes átomos de carbono en la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra. Los métodos para asegurar esta proporcionalidad son conocidos en la técnica, e implican dejar el tiempo suficiente para la relajación después de un pulso, el uso de técnicas de desacoplamiento selectivo, agentes de relajación, y similares. La intensidad relativa de un pico o grupo de picos se obtiene en la práctica a partir de su integral generada por ordenador. Después de obtener el espectro e integrar los picos, se asignan aquellos picos asociados con el comonómero. Esta asignación se puede hacer por referencia a espectros conocidos o a la bibliografía, o por síntesis y análisis de compuestos modelo, o mediante el uso de comonómero marcado isotópicamente. El % en moles de comonómero se puede determinar por la relación de las integrales correspondientes al número de moles de comonómero a las integrales correspondientes al número de moles de todos los monómeros en el interpolímero, como, por ejemplo, se describe en Randall.

55 Las relaciones de reactividad de catalizadores de sitio único se obtienen en general por métodos conocidos, por ejemplo, como se describe en "Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman y S. D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950) o "Copolymerization", F. R. Mayo y C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950). Por ejemplo, para determinar las relaciones de reactividad, el modelo de copolimerización más ampliamente usado está basado en las siguientes ecuaciones:



en las que M_i se refiere a una molécula de monómero que se designa arbitrariamente como "i", en la que $i = 1, 2$; y M_i^* se refiere a una cadena de polímero en crecimiento a la que el monómero i se ha unido justo recientemente.

5 Los valores k_{ij} son las constantes de velocidad para las reacciones indicadas. Por ejemplo, en la copolimerización de etileno/propileno, k_{11} representa la velocidad a la que una unidad de etileno se inserta en una cadena de polímero en crecimiento en la cual la unidad de monómero insertada previamente también era etileno. Las relaciones de reactividad son como sigue: $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$ en las que k_{11} , k_{12} , k_{22} y k_{21} son las constantes de velocidad para la adición de etileno (1) o propileno (2) a un sitio de un catalizador, en la que el último monómero polimerizado es etileno (k_{1x}) o propileno (k_{2x}).

10 Debido a que el cambio de r_1 con la temperatura puede variar de catalizador a catalizador, se debe apreciar que la expresión "diferente incorporación de comonómero" se refiere a catalizadores que se comparan en las mismas o sustancialmente las mismas condiciones de polimerización, especialmente con respecto a la temperatura de polimerización. Así, un par de catalizadores puede no poseer "diferente incorporación de comonómero" a una temperatura de polimerización baja, pero puede poseer "diferente incorporación de comonómero" a una temperatura mayor y viceversa. Para los fines de esta invención, "diferente incorporación de comonómero" se refiere a catalizadores, que se comparan a la misma o a sustancialmente la misma temperatura de polimerización. Debido a que también se sabe que diferentes cocatalizadores o activantes pueden tener un efecto sobre la cantidad de incorporación de comonómero en una copolimerización de olefinas, se debe hacer notar que "diferente incorporación de comonómero" se refiere a catalizadores que se comparan usando el(los) mismo(s) o sustancialmente el(los) mismo(s) cocatalizador(es) o activador(es). Así, para los fines de esta invención, se debe llevar a cabo un ensayo con cada catalizador para determinar si dos o más catalizadores tienen o no "diferente incorporación de comonómero" usando el mismo método de activación para cada catalizador, y el ensayo se debe llevar a cabo a la misma presión y temperatura de polimerización y mismo contenido de monómeros (incluyendo la concentración de comonómero) como se usa en el procedimiento de la presente invención cuando los catalizadores individuales se usan juntos.

25 Cuando se seleccionan un catalizador de bajo peso molecular con r_1^L y un catalizador de alto peso molecular con r_1^H , la relación r_1 , r_1^H/r_1^L , es otra manera de definir la cantidad de incorporación de comonómero por los catalizadores de bajo y alto peso molecular. La relación, r_1^H/r_1^L cae preferiblemente entre 0,03 y 30, más preferiblemente entre 0,05 y 20, y mucho más preferiblemente entre 0,1 y 10. El saber convencional habría hecho suponer a algunos que un interpolímero fabricado a partir de pares de catalizadores que tienen una relación r_1^H/r_1^L menor que la unidad podría impartir propiedades adhesivas sustancialmente mejores que un interpolímero en el que esa relación sea mayor que 1. Los presentes inventores han encontrado que se puede obtener un funcionamiento adhesivo excelente con interpolímeros de la invención que caen en cualquier categoría. Véanse los datos de funcionamiento dados en la tabla 5 para formulaciones adhesivas fabricadas a partir de los diez ejemplos de interpolímeros preparados como se registra en la tabla 3. Estos datos sugieren que las formulaciones basadas en los polímeros número 1-4 y 8 obtenidos a partir de pares de catalizadores que tienen una relación r_1^H/r_1^L mayor que la unidad, sorprendentemente exhiben propiedades adhesivas igualmente buenas cuando se comparan con formulaciones basadas en los polímeros números 5-7, 9 y 10, que se obtuvieron con pares de catalizadores que tienen una relación r_1^H/r_1^L menor que la unidad.

30 En general, un r_1 menor indica una mayor capacidad de incorporación de comonómero para el catalizador. A la inversa, un r_1 mayor generalmente indica una menor capacidad de incorporación de comonómero para el catalizador (es decir, una mayor reactividad hacia el etileno que hacia el comonómero y, por tanto, una tendencia a obtener un homopolímero de etileno). Por lo tanto, si se desea obtener un copolímero con un reparto de densidad mínima, sería preferible usar al menos dos catalizadores con r_1 sustancialmente similar o idéntico y, por otro lado, cuando se desea obtener una mezcla de homopolímeros y copolímeros con un reparto de densidad significativo, sería preferible emplear al menos dos catalizadores con r_1 sustancialmente distinto.

35 Los catalizadores de alto peso molecular y los catalizadores de bajo peso molecular se pueden seleccionar tal que tengan la capacidad de incorporar en el polímero una cantidad de comonómeros diferente. En otras palabras, en sustancialmente las mismas condiciones de temperatura, presión y contenido de monómero (incluyendo la concentración de comonómero), cada catalizador incorpora un porcentaje en moles de comonómeros diferente en el interpolímero resultante. Una manera de cuantificar "diferente" porcentaje en moles de comonómeros es la siguiente: cuando existe una diferencia entre la incorporación de comonómero del primer catalizador y el segundo catalizador de al menos un 10 por ciento delta; p.ej., para un primer catalizador que incorpora 20% en moles de comonómero, un segundo catalizador incorporará 18% en moles o menos, ó 22% en moles o más, del comonómero.

Preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente antes, al menos dos de los catalizadores usados en un único reactor tienen diferente incorporación de comonómeros, y el procedimiento usado es un procedimiento en fase gaseosa, suspensión o disolución. Más preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente antes, al menos dos de los catalizadores usados en un único reactor tienen diferente incorporación de comonómero, y M_w^H/M_w^L es de 1,5 a 20, preferiblemente de 1,5 a 15, más preferiblemente de 2 a 10.

Preferiblemente, el procedimiento usado es un procedimiento continuo en disolución, especialmente un procedimiento continuo en disolución en el que la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 10% en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 3,5% en peso o menos del contenido del reactor.

Aún más preferiblemente, el procedimiento usado es un procedimiento continuo en disolución, en el que la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 18% en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 2,5% en peso o menos del contenido del reactor.

Mucho más preferiblemente, para todos los homopolímeros e interpolímeros de etileno descritos inmediatamente antes, al menos dos de los catalizadores usados en un único reactor tienen una incorporación de comonómero diferente, y el procedimiento usado es un procedimiento continuo en disolución en el que la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 20% en peso del contenido del reactor y la concentración de etileno es 2,0% en peso o menos del contenido del reactor.

Los catalizadores usados en el procedimiento de la presente invención, cuando se usan individualmente, producen interpolímeros de etileno/a-olefina homogéneos. La expresión "interpolímero homogéneo" se usa en la presente memoria para indicar un interpolímero de etileno lineal o sustancialmente lineal, preparado usando un catalizador de metalloceno de sitio único o de geometría restringida. Por el término homogéneo, se quiere decir que cualquier comonómero está distribuido al azar dentro de una molécula de interpolímero dada y sustancialmente todas las moléculas del interpolímero tienen la misma relación de etileno/comonómero dentro de ese interpolímero. El pico de fusión de los polímeros de etileno lineales y sustancialmente lineales homogéneos, determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ensanchará cuando la densidad disminuya y/o cuando el peso molecular medio en número disminuya.

Los polímeros de etileno lineales o sustancialmente lineales homogéneos, se caracterizan por tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) estrecha. Para los polímeros de etileno lineales y sustancialmente lineales, la relación M_w/M_n es preferiblemente 1,5 o mayor, preferiblemente 1,8 o mayor a 2,6 o menor, preferiblemente hasta 2,4 o menor.

Ciertas composiciones de interpolímero de la presente invención, cuando se producen usando múltiples catalizadores de sitio único, pueden, dependiendo de las contribuciones relativas de cada producto derivado del catalizador, exhibir valores mucho más grandes. En tal caso, los valores de la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) pueden ser de 2 hasta 20, preferiblemente hasta 15 y más preferiblemente hasta 12.

Se pueden preparar homogéneamente interpolímeros lineales de etileno/a-olefina ramificados usando procedimientos de polimerización (tal como es descrito describe por Elston en la patente de EE.UU. nº 3.645.992) que proporcionan una distribución homogénea de ramificaciones de cadenas cortas. En su procedimiento de polimerización, Elston usa sistemas de catalizadores de vanadio solubles para obtener tales polímeros. Sin embargo, otros tales como Mitsui Petrochemical Company y Exxon Chemical Company han usado los llamados sistemas catalizadores de metalloceno de sitio único para fabricar polímeros que tienen una estructura lineal homogénea. Los interpolímeros de etileno/a-olefina lineales homogéneos están actualmente disponibles en Mitsui Petrochemical Company bajo la marca registrada "TAFMERTM" y en Exxon Chemical Company bajo la marca registrada "EXACTTM".

Los polímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros homogéneos que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga presentan la misma distribución de comonómeros que la cadena principal de polímero y pueden ser tan largas como aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal de polímero. Cuando un polímero de etileno sustancialmente lineal se emplea en la práctica de la invención, tal polímero se puede caracterizar por tener una cadena principal de polímero sustituida con de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono.

Para métodos cuantitativos de determinación, véanse, por ejemplo las patentes de EE.UU. nºs. 5.272.236 y 5.278.272; Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297), que trata de la medida de ramificaciones de cadena larga usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹³C; Zimm, G.H. y Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949); y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) pp. 103-112, que trata del uso de la cromatografía de exclusión molecular acoplada con un detector láser de dispersión de luz de ángulo bajo (GPC-LALLS) y la cromatografía de exclusión molecular acoplada con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV).

Los más preferidos son los interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina C₃-C₃₀, (por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno), siendo los más preferidos los interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina C₄-C₂₀, particularmente al menos una α -olefina C₆-C₁₀. Otra clase preferida de interpolímeros de etileno son los preparados siendo al menos uno de los comonómeros estireno.

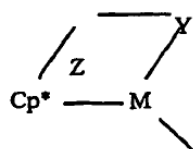
5 Interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales están disponibles en The Dow Chemical Company como plastómeros de poliolefina AffinityTM. Pueden prepararse interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales de acuerdo con las técnicas descritas en la patente de EE.UU. n° 5.272.236 y en la patente de EE.UU. n° 5.278.272.

La presente invención es una composición de polímero, derivada de etileno y una alfa olefina, la cual puede usarse como una alternativa a las colas termoplásticas convencionales que se usan subsecuentemente para unir artículos, composición que además proporciona propiedades adhesivas similares a los adhesivos que contienen polímero, cera y agente de pegajosidad.

La presente invención ha descubierto que el uso de un tipo específico de interpolímero homogéneo se puede inesperadamente usar por sí mismo o en combinación con un agente de pegajosidad para producir colas termoplásticas comercialmente aceptables. La presente invención es una cola termoplástica que comprende un interpolímero sintético específico que, cuando se combina con un agente de pegajosidad adecuado, se puede usar como una alternativa a formulaciones de colas termoplásticas que incorporan una mezcla de tres componentes, cera, polímero y agente de pegajosidad.

El interpolímero homogéneo de la presente invención se puede preparar usando una mezcla de los catalizadores de geometría restringida. Tales catalizadores se describen en las patentes de EE.UU. n° 5.064.802, n° 5.132.380, n° 5.703.187, n° 6.034.021, los documentos EP 0 468 651, EP 0 514 828, WO 93/19104, y WO 95/00526. Otra clase adecuada de catalizadores son los catalizadores de metalloceno descritos en las patentes de EE.UU. n° 5.044.438; n° 5.057.475; n° 5.096.867; y n° 5.324.800. Es de observar que los catalizadores de geometría restringida pueden considerarse como catalizadores de metalloceno, y ambos se denominan a veces en la técnica catalizadores de sitio único.

25 Por ejemplo, los catalizadores se pueden seleccionar entre los complejos metálicos de coordinación correspondientes a la fórmula:

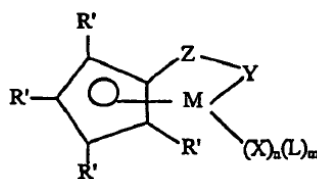


Fórmula I

(X)_n(L)_m.

en la que: M es un metal del grupo 3, 4-10, o la serie de los lantánidos de la tabla periódica de los elementos; Cp* es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido enlazado a M en un modo de enlace η^5 ; Z es un resto que comprende boro, o un miembro del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos, y opcionalmente azufre u oxígeno, teniendo el resto hasta 40 átomos distintos al hidrógeno, y opcionalmente Cp* y Z forman conjuntamente un sistema de anillos condensados; X, independientemente en cada caso, es un grupo ligando aniónico, teniendo dicho X hasta 30 átomos distintos al hidrógeno; n es 2 menos que la valencia de M cuando Y es aniónico, ó 1 menos que la valencia de M cuando Y es neutro; L, independientemente en cada caso, es un grupo ligando base de Lewis neutro, teniendo dicho L hasta 30 átomos distintos al hidrógeno; m es 0, 1, 2, 3, ó 4; e Y es un grupo ligando aniónico o neutro enlazado a Z y M que comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y que tiene hasta 40 átomos distintos al hidrógeno, opcionalmente Y y Z forman conjuntamente un sistema de anillos condensados.

Se pueden seleccionar también catalizadores adecuados del complejo metálico de coordinación que corresponde a la fórmula:



Fórmula II

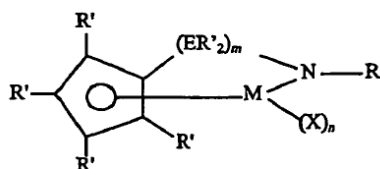
40

5 en la que R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, sililo, germilo, ciano, halo y sus combinaciones que tienen hasta 20 átomos distintos al hidrógeno; X, independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidruro, halo, alquilo, arilo, sililo, germilo, ariloxi, alcoxi, amida, siloxi, y sus combinaciones que tienen hasta 20 átomos distintos al hidrógeno; L, independientemente en cada caso, es un ligando base de Lewis neutro que tiene hasta 30 átomos distintos al hidrógeno; Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*- , o un ligando neutro donante de dos electrones seleccionado del grupo que consiste en OR*, SR*, NR*₂, PR*₂; M, n, y m son como se definieron anteriormente; y Z es SIR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, GeR*₂, BR*, BR*₂; en los que: R* en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo, arilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado que tienen hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, y sus mezclas, o dos o más grupos R* de Y, Z, o ambos Y y Z forman un sistema de anillos condensados.

Debe hacerse notar que mientras que la fórmula I y las fórmulas siguientes indican una estructura monomérica para los catalizadores, el complejo puede existir como un dímero o un oligómero superior.

15 Más preferiblemente, al menos uno de R', Z, ó R* es un resto donante de electrones. Así, muy preferiblemente Y es un grupo que contiene nitrógeno o fósforo correspondiente a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')-, en la que R'' es alquilo de C₁₋₁₀ o arilo, es decir, un grupo amido o fosfido.

Se pueden seleccionar catalizadores adicionales de los compuestos de amidosilano o amidoalcanodiilo correspondientes a la fórmula:



Fórmula III

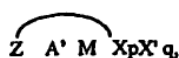
20 en la que: M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η⁵ al grupo ciclopentadienilo; R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones que tienen hasta 10 átomos de carbono o silicio; E es silicio o carbono, X, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono; m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

25 Ejemplos de los compuestos metálicos de coordinación anteriores incluyen, pero no se limitan a, compuestos en los que el R' en el grupo amido es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo los isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.; el grupo ciclopentadienilo es ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, etc.; R' en los grupos ciclopentadienilo precedentes es en cada caso hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo los isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.; y X es cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo los isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.

35 Los compuestos específicos incluyen, pero no se limitan a, (terc-butilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)-1,2-etanodiilzirconio dimetilo, (terc-butilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio dimetilo, dicloruro de (metilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)-1,2-etanodiilzirconio, dicloruro de (metilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio, dicloruro de (etilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)metiltitanio, (terc-butilamido)difenil(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)silanozirconio dibencilo, dicloruro de (bencilamido)dimetil(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)silanozirconio dibencilo y similares.

40 Otra clase adecuada de catalizadores es la de los complejos metálicos que contienen indenilo sustituido, como los descritos en las patentes de EE.UU. n° 5.965.756 y n° 6.015.868. Otros catalizadores se describen en las aplicaciones copendientes US-A-6.268.444; US-A-6.515.155; US-A-6.613.921 y WO 01/042315A1. Estos catalizadores tienden a tener una capacidad para pesos moleculares más altos.

Una clase de los catalizadores anteriores es la de los complejos metálicos que contiene indenilo:



Fórmula IV

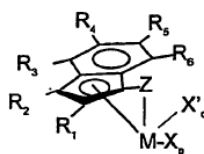
en la que M es titanio, zirconio o hafnio en el estado de oxidación formal +2, +3 ó +4;

45 A' es un grupo indenilo sustituido, sustituido en al menos la posición 2 ó 3 con un grupo seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con flúor, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con

5 dialquilamino, sililo, germilo y sus mezclas, grupo que contiene hasta 40 átomos distintos al hidrógeno, y estando además A' enlazado covalentemente a M por medio de un grupo Z divalente; Z es un resto divalente enlazado tanto a A' como a M mediante enlaces σ , comprendiendo Z boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno; X es un grupo ligando aniónico o dianiónico que tiene hasta 60 átomos fuera de la clase de ligandos que son grupos ligandos cíclicos enlazados por enlaces π deslocalizados; X', independientemente en cada caso, es una base de Lewis neutra, que tiene hasta 20 átomos; p es 0, 1 ó 2, y es dos menos que el estado de oxidación formal de M, con la condición de que cuando X es un grupo ligando dianiónico, p es 1; y q es 0, 1 ó 2.

10 Los complejos anteriores pueden existir como cristales aislados, opcionalmente en forma pura, o como mezcla con otros complejos, en forma de un aducto solvatado, opcionalmente en un disolvente, especialmente un líquido orgánico, así como en forma de un dímero o derivado quelatado del mismo, en el que el agente quelante es un material orgánico, preferiblemente una base de Lewis neutra, especialmente una trihidrocarbílamina, trihidrocarbílfosfina, o uno de sus derivados halogenados.

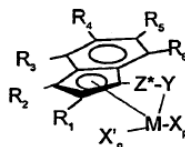
Otros catalizadores preferidos son los complejos correspondientes a la fórmula:



Fórmula V

15 en la que R₁ y R₂ independientemente son grupos seleccionados de hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con perfluoro, sililo, germilo y sus mezclas, grupo que contiene hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, con la condición de que al menos uno de R₁ o R₂ no sea hidrógeno; R₃, R₄, R₅, y R₆ son independientemente grupos seleccionados de hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con perfluoro, sililo, germilo y sus mezclas, grupo que contiene hasta 20 átomos distintos al hidrógeno; M es titanio, zirconio o hafnio; Z es un resto divalente que comprende boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y que también comprende nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno, resto que tiene hasta 60 átomos distintos al hidrógeno; p es 0, 1 ó 2; q es cero o uno; con la condición de que: cuando p es 2, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +4, y X es un ligando aniónico seleccionado del grupo que consiste en grupos haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo, di(hidrocarbilo)amido, di(hidrocarbilo)fosfido, hidrocarbilsulfido y sililo, así como sus derivados sustituidos con halo, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo y di(hidrocarbilo)fosfino, grupo X que tiene hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, cuando p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3, y X es un grupo ligando aniónico estabilizante seleccionado del grupo que consiste en alilo, 2-(N,N-dimetilaminometil)fenilo, y 2-(N,N-dimetil)-aminobencilo, ó M está en el estado de oxidación formal +4, y X es un derivado divalente de un dieno conjugado, formando M y X conjuntamente un grupo metalociclopenteno, y cuando p es 0, q es 1, M está en el estado de oxidación formal +2, y X' es un dieno neutro, conjugado o no conjugado, sustituido opcionalmente con uno o más grupos hidrocarbilo, teniendo X' hasta 40 átomos de carbono y formando un complejo π con M.

Los catalizadores más preferidos son los complejos correspondientes a la fórmula:



Fórmula VI

35 en la que: R₁ y R₂ son hidrógeno o alquilo C₁₋₆, con la condición de que al menos uno de R₁ ó R₂ no sea hidrógeno; R₃, R₄, R₅ y R₆ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₆; M es titanio; Y es -O-, -S-, -NR* o -PR*-; Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, ó GeR*₂; R* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y sus combinaciones, teniendo el R* hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R* de Z (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z y un grupo R* de Y forman un sistema anular; p es 0, 1 ó 2; q es cero o uno; con la condición de que: cuando p es 2, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +4, y X es independientemente en cada caso metilo o bencilo, cuando p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3, y X es 2-(N,N-dimetil)aminobencilo; ó M está en el estado de oxidación formal +4 y X es 1,4-butadienilo, y cuando p es 0, q es 1, M está en el estado de oxidación formal +2, y X' es 1,4-difenil-1,3-butadieno ó 1,3-pentadieno.

El último dieno es ilustrativo de grupos dieno asimétricos que dan como resultado la producción de complejos metálicos que son realmente mezclas de los isómeros geométricos respectivos.

Otros catalizadores, cocatalizadores, sistemas de catalizadores, y técnicas de activación que se pueden usar en la práctica de la invención pueden incluir los descritos en; patente de EE.UU. 5.616.664, documento WO 96/23010, publicado el 1 de agosto de 1996, documento WO 99/14250, publicado el 25 de marzo de 1999, documento WO 98/41529, publicado el 24 de septiembre de 1998, documento WO 97/42241, publicado el 13 de noviembre de 1997, documento WO 97/42241, publicado el 13 de noviembre de 1997, los descritos por Scollard, et al., en J. Am. Chem. Soc 1996, 118, 10008-10009, documento EP 0 468 537 B1, publicado el 13 de noviembre de 1996, documento WO 97/22635, publicado el 26 de junio de 1997, documento EP 0 949 278 A2, publicado el 13 de octubre de 1999; documento EP 0 949 279 A2, publicado el 13 de octubre de 1999; documento EP 1 063 244 A2, publicado el 27 de diciembre de 2000; patente de EE.UU. 5.408.017; patente de EE.UU. 5.767.208; patente de EE.UU. 5.907.021; documento WO 88/05792, publicado el 11 de agosto de 1988; documento WO88/05793, publicado el 11 de agosto de 1988; documento WO 93/25590, publicado el 23 de diciembre de 1993; Patente de EE.UU. 5.599.761; patente de EE.UU. 5.218.071; documento WO 90/07526, publicado el 12 de julio de 1990; patente de EE.UU. 5.972.822; patente de EE.UU. 6.074.977; patente de EE.UU. 6.013.819; patente de EE.UU. 5.296.433; patente de EE.UU. 4.874.880; patente de EE.UU. 5.198.401; patente de EE.UU. 5.621.127; patente de EE.UU. 5.703.257; patente de EE.UU. 5.728.855; patente de EE.UU. 5.731.253; patente de EE.UU. 5.710.224; patente de EE.UU. 5.883.204; patente de EE.UU. 5.504.049; patente de EE.UU. 5.962.714; patente de EE.UU. 6.150.297, patente de EE.UU. 5.965.677; patente de EE.UU. 5.427.991; documento WO 93/21238, publicado el 28 de octubre de 1993; documento WO 94/03506, publicado el 17 de febrero de 1994; documento WO 93/21242, publicado el 28 de octubre de 1993; documento WO 94/00500, publicado el 6 de Enero de 1994, documento WO 96/00244, publicado el 4 de Enero de 1996, documento WO 98/50392, publicado el 12 de noviembre de 1998; Wang, et al., Organometallics 1998, 17, 3149-3151; Younkin, et al., Science 2000, 287, 460-462, Chen and Marks, Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434, Alt and Koppl, Chem. Rev. 2000, 100, 1205-1221; Resconi, et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1253-1345; Ittel, et al., ChemRev. 2000, 100, 1169-1203; Coates, Chem. Rev., 2000, 100, 1223-1251; documento WO 96/13530, publicado el 9 de mayo de 1996. También son útiles los catalizadores, cocatalizadores y sistemas de catalizadores descritos en la patente de EE.UU. n° 5.965.756; n° 6.150.297; y las publicaciones US-A-6.268.444 y US-A-6.515.155. Además, métodos para preparar los catalizadores mencionados anteriormente se describen en, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 6.015.868.

30 **Cocatalizadores**

Los catalizadores descritos anteriormente pueden hacerse catalíticamente activos por combinación con un cocatalizador activador o mediante el uso de una técnica de activación. Los cocatalizadores activantes adecuados para uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, o isobutilalumoxano; ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo de C₁₋₃₀, especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (que incluyen los perhalogenados), que tienen de 1 a 30 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados y de tri(aril)aluminio perfluorados, mezclas de compuestos de (aril)boro sustituidos con flúor con compuestos de aluminio que contienen alquilo, especialmente mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con trialquilaluminio o mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con alquilalumoxanos, más especialmente mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con metilalumoxano y mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con metilalumoxano modificado con un porcentaje de grupos alquilo superiores (MMAO), y mucho más especialmente tris(pentafluorofenil)borano y tris(pentafluorofenil)aluminio; compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles y no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles o sales de ferrocenio de aniones no coordinantes compatibles; electrolisis en volumen y combinaciones de los cocatalizadores activantes y técnicas de activación anteriores. Los cocatalizadores activantes y técnicas de activación anteriores se han mostrado previamente con respecto a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: documentos EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, EP-A-468.651 (equivalente al documento de EE.UU con el número de serie 07/547.718), EP-A-520.732 (equivalente al documento de Estados Unidos con el número de serie 07/876.268), y EP-A-520.732 (equivalente al documento de Estados Unidos con el número de serie 07/884.966, presentado el 1 de mayo de 1992).

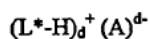
Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico son cocatalizadores activantes especialmente deseables. Se ha observado que la activación catalítica más eficaz usando tal combinación de la mezcla tris(pentafluoro-fenil)borano/alumoxano se produce a concentraciones reducidas de alumoxano. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico del Grupo 4:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:10, más preferiblemente de 1:1:1 a 1:3:5. Tal uso eficiente de niveles más bajos de alumoxano permite la producción de polímeros olefínicos con altas eficiencias

catalíticas usando menos cantidad del costoso cocatalizador de alumoxano. Adicionalmente, se obtienen polímeros con menores concentraciones de restos de aluminio, y por tanto de mayor transparencia.

Los compuestos formadores de iones adecuados y útiles como cocatalizadores en algunas realizaciones de la invención comprenden un catión que es un ácido de Brønsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante, compatible, A⁻. Cuando se usa en la presente memoria, la expresión "no coordinante" significa un anión o sustancia que no coordina con el complejo precursor que contiene un metal del Grupo 4 y el derivado catalítico derivado del mismo, o que sólo coordina débilmente con tales complejos, permaneciendo de este modo suficientemente lábil como para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión que equilibra la carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo al catión, formando de este modo complejos neutros durante el tiempo que interferiría sustancialmente con el uso pretendido del complejo metálico catiónico como catalizador. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente y no interfieren con la polimerización subsiguiente deseada u otros usos del complejo.

Son aniones preferidos los que contienen un único complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide portador de carga, anión que es capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Además, el anión debe ser suficientemente lábil como para ser desplazado por compuestos olefínica, diolefínica y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo de metal o metaloide son, desde luego, conocidos en la técnica, y muchos, particularmente los compuestos que contienen un único átomo de boro en la porción aniónica, están disponibles comercialmente.

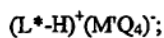
Preferiblemente, tales cocatalizadores pueden representarse por la siguiente fórmula general:



Fórmula VII

en la que L* es una base de Lewis neutra; (L*-H)⁺ es un ácido de Brønsted; A^{d-} es un anión que tiene una carga de d-, y d es un número entero de 1 a 3. Más preferiblemente, A^{d-} corresponde a la fórmula: [M'Q₄]⁻, en la que M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y Q se selecciona independientemente en cada caso de hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo halo-sustituido y radicales sililhidrocarbilo halo-sustituidos (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbilo perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), teniendo Q hasta 20 átomos de carbono, con la condición de que en no más de un caso Q sea haluro. En la patente de EE.UU. no 5.296.433 se describen ejemplos de grupos Q hidrocarbilo adecuados.

En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A⁻. Los cocatalizadores activantes que comprenden boro, que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de esta invención, se pueden representar por la siguiente fórmula general:



Fórmula VIII

en la que L* es como se ha definido previamente; M' es boro o aluminio en un estado de oxidación formal de 3; y Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión Q sea hidrocarbilo. Mucho más preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo. Los cationes (L*-H)⁺ preferidos son N,N-dimetilanilinio, N,N-di(octadecil)anilinio, di(octadecil)metilamonio, metilbis(sebo hidrogenado)amonio, y tributilamonio.

Ejemplos ilustrativos pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como un cocatalizador activador son sales de amonio tri-sustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de N,N -dimetilanilinio; pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de

dimetil(t-butil)amonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio y tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; sales de dialquilamonio tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, y tetrakis(pentafluorofenil)borato de diciclohexilamonio; sales de fosfonio trisustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio; sales de oxonio disustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(2,6-dimetilfenil)oxonio; sales de sulfonio disustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de difenilsulfonio; tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(2,6-dimetilfenil)sulfonio.

Los cocatalizadores activantes preferidos de sal de sililio incluyen, pero no se limitan a, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éter. Las sales de sililio han sido previamente descritas genéricamente en J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como en Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activantes para catalizadores de polimerizaciones por adición se describe en la patente de EE.UU. nº 5.625.087. Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también activantes eficaces de los catalizadores y se pueden usar en realizaciones de la invención. Tales cocatalizadores se describen en la patente de EE.UU. nº 5.296.433.

El sistema catalizador se puede preparar como un catalizador homogéneo por adición de los componentes requeridos a un disolvente en el cual se llevará a cabo la polimerización por procedimientos de polimerización en disolución. El sistema catalizador también se puede preparar y emplear como un catalizador heterogéneo por adsorción de los componentes requeridos sobre un material soporte del catalizador tal como gel de sílice, alúmina u otro material soporte inorgánico adecuado. Cuando se prepara en forma heterogénea o soportada, se prefiere utilizar sílice como material soporte.

En todo momento, los ingredientes individuales, así como los componentes del catalizador, deben protegerse del oxígeno y de la humedad. Por lo tanto, los componentes del catalizador y los catalizadores deben prepararse y recuperarse en una atmósfera exenta de oxígeno y de humedad. Por lo tanto, las reacciones se llevan preferiblemente a cabo en presencia de un gas inerte seco tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La relación molar de complejo metálico:cocatalizador activador empleado varía preferiblemente de 1:1000 a 2:1, más preferiblemente de 1:5 a 1,5:1, lo más preferiblemente de 1:2 a 1:1. En el caso preferido en el que un complejo metálico se activa mediante trispentafluorofenilborano y metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, la relación molar metal de transición:boro:aluminio es típicamente de 1:10:50 a 1:0,5:0,1, y lo más típicamente de aproximadamente 1:3:5.

En general, la polimerización se puede realizar en las condiciones de las reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o de metaloceno, esto es, con presiones del reactor que varían desde la presión atmosférica hasta 354,6 MPa (3500 atmósferas). La temperatura del reactor debe ser mayor que 80°C, típicamente de 100°C a 250°C, y preferiblemente de 100°C a 180°C, siendo generalmente las temperaturas del reactor más elevadas, es decir temperaturas del reactor mayores que 100°C, las que favorecen la formación de polímeros de menor peso molecular.

En la mayoría de las reacciones de polimerización, la relación molar de catalizador:compuestos polimerizables empleada es de $10^{12}:1$ a $10^1:1$, más preferiblemente de $10^9:1$ a $10^5:1$.

Las condiciones de polimerización en disolución utilizan un disolvente para los componentes respectivos de la reacción. Los disolventes preferidos incluyen aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a las temperaturas de reacción. Ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, así como mezclas de alcanos que incluyen queroseno e Isopar ETM, disponible en Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano; y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.

El disolvente estará presente en una cantidad suficiente para impedir la separación de fases en el reactor. Como el disolvente funciona para absorber calor, menos disolvente conduce a un reactor menos adiabático. La relación disolvente:etileno (en base a peso) será típicamente de 2,5:1 a 12:1, más allá de este punto la eficiencia del catalizador se resiente. La relación disolvente:etileno (en base a peso) más típica está en el intervalo de 3,5:1 a 7:1.

La polimerización puede llevarse a cabo como un procedimiento de polimerización discontinuo o continuo, necesiándose procedimientos de polimerización continuos para la preparación de polímeros sustancialmente lineales. En un procedimiento continuo se suministran continuamente etileno, comonómero y opcionalmente disolvente y dieno a la zona de reacción, y se separa continuamente el producto polímero de la misma.

Otros aditivos

Los interpolímeros de la presente invención también pueden contener varios componentes adicionales, tales como un estabilizante, plastificante, carga o antioxidante. Entre los estabilizantes o antioxidantes que se pueden incluir en la composición adhesiva de la presente invención se encuentran los fenoles impedidos de alto peso molecular y los fenoles multifuncionales, tales como fenoles que contienen azufre y que contienen fósforo. Los fenoles impedidos, conocidos por los expertos en la técnica, se pueden describir como compuestos fenólicos, que también contienen radicales estéricamente voluminosos en estrecha proximidad al grupo hidroxilo fenólico. Específicamente, los grupos de butilo terciario están en general sustituidos en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto relativas al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos, estéricamente voluminosos en la vecindad del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento y, por tanto, su reactividad. Es este el impedimento que proporciona las propiedades estabilizantes de estos compuestos fenólicos.

Los fenoles impedidos representativos incluyen; pero no se limitan a: fenoles monohidroxilados 2,4,6-trialquilados; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno; tetrakis-3 (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol, disponible comercialmente bajo la marca registrada IRGANOX® 1010; 3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de n-octadecilo; 4,4'-metilbis(4-metil-6-terc-butil-fenol); 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol); 2,6-di-terc-butilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5 triazina; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de 2-(n-octiltio)etilo; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de di-n-octadecilo; y hexa(3,3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de sorbitol.

Los antioxidantes incluyen, pero no se limitan a, hidroxianisol butilado ("BHA") o hidroxitolueno butilado ("BHT") que también se pueden utilizar para hacer la formulación más estable térmicamente. Estos estabilizantes y antioxidantes se añaden en cantidades que varían de 0,01% a 5% en peso de la formulación.

Utilizar compuestos sinérgicos conocidos junto con los antioxidantes puede potenciar más el comportamiento de estos antioxidantes. Algunos de estos compuestos sinérgicos conocidos son, por ejemplo, ésteres de tiodipropionato y fosfatos. También se pueden usar agentes quelantes y desactivantes metálicos. Ejemplos de estos compuestos incluyen ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA"), y más preferiblemente, sus sales y disalicilalpropilendiamina. El tiodipropionato de diestearilo es particularmente útil. Cuando se añaden a la composición adhesiva, estos estabilizantes, si se usan, se encuentran presentes generalmente en cantidades de 0,1 a 1,5 por ciento en peso, y más preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 1,0 por ciento en peso.

La presente invención también contempla la adición de un aditivo polimérico al adhesivo. El aditivo polimérico se puede seleccionar del grupo que consiste en polímeros de etileno y acrilato de metilo que contienen 10 a 28 por ciento en peso de acrilato de metilo; copolímeros de ácido acrílico y etileno que tienen un índice de acidez de 25 a 150; polímeros de polietileno; polipropileno; poli(buteno-1-co-etileno) y copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo de bajo peso molecular y/o bajo índice de fluidez de la masa fundida. Cuando se añade tal aditivo polimérico, está presente en cantidades hasta 15 por ciento en peso, por peso de la composición.

Dependiendo de los usos específicos finales contemplados para formulaciones de los interpolímeros, se pueden incluir otros aditivos tales como plastificantes, pigmentos y colorantes. Se puede usar un plastificante en lugar de, o en combinación con un agente de pegajosidad secundario para modificar la viscosidad y mejorar las propiedades de pegajosidad de una composición adhesiva.

También se puede añadir un dispersante a estas composiciones. El dispersante puede ser un producto químico que puede, por sí mismo, hacer que la composición se disperse desde la superficie a la que se ha aplicado, por ejemplo, en condiciones acuosas. El dispersante también puede ser un agente que cuando se modifica químicamente, provoca que la composición se disperse desde la superficie a la que se ha aplicado. Como saben los expertos en la técnica, ejemplos de estos dispersantes incluyen tensioactivos, agentes emulsionantes y diversos dispersantes catiónicos, aniónicos o no iónicos. Los compuestos tales como aminas, amidas y sus derivados son ejemplos de dispersantes catiónicos. Los jabones, ácidos, ésteres y alcoholes se encuentran entre los dispersantes aniónicos conocidos. La adición de un dispersante puede afectar a la reciclabilidad de productos a los que se puede haber aplicado una cola termoplástica.

Los tensioactivos se pueden escoger entre una variedad de agentes activos superficialmente conocidos. Estos pueden incluir compuestos no iónicos tales como etoxilatos disponibles en proveedores comerciales. Ejemplos incluyen etoxilatos de alcohol, etoxilatos de alquilamina, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de octilfenol y similares. Se pueden emplear otros tensioactivos, tal como varios ésteres de ácidos grasos; por ejemplo, pero sin limitarse a, ésteres de glicerol, ésteres de polietilenglicol y ésteres de sorbitán.

Agentes de pegajosidad

Con el fin de formular colas termoplásticas a partir de los polímeros de la presente invención, la adición de un agente de pegajosidad es deseable para permitir la unión antes de la solidificación o fijación el adhesivo. Un ejemplo de esto se encuentra en las operaciones de sellado de cajas de cereales a alta velocidad, en las que las solapas que se superponen en la caja necesitan adherirse una a otra mientras la cola termoplástica solidifica.

Tales resinas pegajosas incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de

colofonia y versiones hidrogenadas; y sus mezclas. Estas resinas pegajosas tienen un punto de reblandecimiento, por anillo y por bola, de 70°C a 150°C, y tendrán típicamente una viscosidad a 177°C (350°F), medida usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 2,0 Pa.s (2000 centipoises).

5 También están disponibles con diferentes grados de hidrogenación o saturación, que es otro término comúnmente usado. Ejemplos útiles incluyen Eastotac™ H-100, H-115, H-130 y H-142 de Eastman Chemical Co., en Kingsport, Tenn., que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas con puntos de reblandecimiento de 100°C, 115°C y 130°C, respectivamente. Éstas están disponibles en grado E, grado R, grado L y grado W, que indican diferentes grados de hidrogenación siendo E el menos hidrogenado y W el más hidrogenado. El grado E tiene un índice de bromo de 15, el grado R un índice de bromo de 5, el grado L un índice de bromo de 3 y el grado W un índice de bromo de 1. Eastotac™ H-142R, de Eastman Chemical Co., tiene una temperatura de reblandecimiento de aproximadamente 140°C. Otras resinas pegajosas útiles incluyen Escorez™ 5300, 5400, y 5637, resinas hidrocarbonadas de petróleo alifáticas parcialmente hidrogenadas, y Escorez™ 5600, una resina hidrocarbonada de petróleo parcialmente hidrogenada modificada con grupos aromáticos, todas disponibles en Exxon Chemical Co. en Houston, Tex.; Wingtack™ Extra, que es una resina hidrocarbonada de petróleo aromática alifática disponible en Goodyear Chemical Co., en Akron, Ohio; Herculite™ 2100, una resina hidrocarbonada de petróleo cicloalifática parcialmente hidrogenada disponible en Hercules Inc., en Wilmington, Del.

Hay numerosos tipos de colofonias y colofonias modificadas disponibles con diferentes grados de hidrogenación que incluyen colofonias de goma, colofonias de madera, colofonias de aceite de resina, colofonias destiladas, colofonias dimerizadas y colofonias polimerizadas. Algunas colofonias modificadas específicas incluyen ésteres de pentaeritritol y de glicerol de colofonias de madera y colofonias de aceite de resina. Los grados disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, Sylvatac™ 1103, un éster de colofonia de pentaeritritol disponible en Arizona Chemical 50 Co., Unitac™ R-100 Lite, un éster de colofonia de pentaeritritol de Union Camp en Wayne, N.J., Permalyn™ 305, una colofonia de madera de eritritol modificada disponible en Hercules y Foral 105 que es un éster de colofonia de pentaeritritol muy hidrogenado, disponible también en Hercules. Sylvatac™ R-85 y 295 son ácidos de colofonia con puntos de fusión 85°C y 95°C disponibles en Arizona Chemical Co., y Foral AX es un ácido de colofonia hidrogenado con punto de fusión 70°C disponible en Hercules, Inc. Nirez V-2040 es una resina terpénica fenólica modificada de Arizona Chemical Co.

Otro ejemplo de agente de pegajosidad, Piccotac 115, tiene una viscosidad a 177°C (350°F) de aproximadamente 1,6 Pa.s (1600 centipoises). Otros agentes de pegajosidad típicos tienen viscosidades a 177°C (350°F) mucho menores que 1,6 Pa.s (1600 centipoises), por ejemplo, de 0,05 a 0,3 Pa.s (50 a 300 centipoises).

Ejemplos de resinas alifáticas incluyen las disponibles bajo las designaciones comerciales Eastotac™, Escorez™, Piccotac™, Mercurus™, Wingtack™, Hi-Rez™, Quintone™, Tackirol™, etc. Ejemplos de resinas politerpénicas incluyen las disponibles bajo las designaciones comerciales Nirez™, Piccolyte™, Wingtack™, Zonarez™, etc. Ejemplos de resinas hidrogenadas incluyen las disponibles bajo las designaciones comerciales Escorez™, Arkon™, Clearon™, etc. Ejemplos de resinas mixtas alifáticas-aromáticas incluyen las disponibles bajo las designaciones comerciales Escorez™, Regalite™, Herculite™, AR™, Imprez™, Norsolene™ M, Marukarez™, Arkon™ M, Quintone™, etc. Se pueden emplear otros agentes de pegajosidad, con la condición de que sean compatibles con el interpolímero de etileno/alfa-olefina homogéneo lineal o sustancialmente lineal.

Ejemplos de preparación

40 A menos que se indique lo contrario, se emplean los siguientes métodos de ensayo y los porcentajes o partes son en peso.

La densidad se mide según la norma ASTM D-792. Las muestras se recuecen en condiciones ambientales durante 24 horas antes de tomar la medida.

45 El contenido de comonomero del polímero de la invención se determina por análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). La muestra de análisis se prepara añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d²/orto-diclorobenceno (a la cual se añade suficiente acetilacetato de cromo, para que la mezcla sea 0,025 M en el compuesto de cromo) a una muestra de 0,4 g del polímero en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogeneizan en el tubo calentándolo con su contenido a 150°C (302°F). Los datos se recogen usando un espectrómetro Varian UNITY Plus de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de ¹³C de 100,6 MHz. Los parámetros de adquisición se seleccionan para asegurar una adquisición cuantitativa de datos de ¹³C en presencia del acetilacetato de cromo que actúa como agente de relajación. Los datos se adquieren usando desacoplamiento selectivo ¹H, 4000 transiciones por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 s, una anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de archivo de puntos de datos 64 K, con el cabezal de la sonda calentado a 130°C (266°F).

55 Los pesos moleculares se determinan por cromatografía de exclusión molecular (GPC). El sistema cromatográfico consiste en un Polymer Laboratories Modelo PL-210 ó un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de la columna y del carrusel funcionan a 140°C. Se usan tres columnas Mixed-B de Polymer Laboratories de 10 µm (micrómetros) con un disolvente de 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g

de polímero en 50 mL de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas, a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 mL/min. La calibración de la serie de columnas de GPC se realiza con patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha, disponibles en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando los coeficientes Mark-Houwink apropiados para polietileno y poliestireno (según lo descrito por Williams y Ward en el Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1968) en la ecuación:

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

En la que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el paquete informático Viscotek TriSEC Versión 3.0.

El peso molecular promedio en peso, M_w , se calcula de la manera habitual de acuerdo con la siguiente fórmula: $M_j = (\sum w_i (M_i^j))^{1/j}$; en la que w_i es la fracción en peso de las moléculas con peso molecular M_i , que eluyen de la columna de GPC en la fracción i , y $j = 1$ cuando se calcula M_w , y $j = -1$ cuando se calcula M_n .

La viscosidad de la masa fundida se determina según el siguiente procedimiento: La viscosidad se midió según el método de la norma ASTM D 3236, usando un viscosímetro de Brookfield Laboratories DVII+ equipado con cámaras de aluminio desechables para muestras. El husillo usado es un husillo termofusible SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 0,03 a 100 Pa.s (30 a 100.000 centipoises). Para cortar las muestras en trozos lo bastante pequeños para que quepan en la cámara de muestras de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 12,7 cm (5 pulgadas) de largo se emplea una cuchilla de corte. La muestra se coloca en la cámara, que a su vez se inserta en un Thermosel Brookfield y se fija en su lugar con pinzas curvadas terminadas en punta de aguja. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo del Thermosel Brookfield para asegurar que no se deja que la cámara gire cuando el husillo está insertado y girando. La muestra se calienta a la temperatura deseada 149°C (300°F) ó 177°C (350°F), añadiéndose muestra adicional hasta que la muestra fundida está aproximadamente a 2,54 cm (1 pulgada) por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. El aparato viscosímetro se baja y el husillo se sumerge en la cámara de muestras. Se continúa bajando hasta que los soportes del viscosímetro se alinean en el Thermosel. Se enciende el viscosímetro y se programa una velocidad de cizalla que conduce a una lectura del esfuerzo de torsión (torque) en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Se toman lecturas cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se estabilizan, lectura final que se registra.

El punto de goteo se mide usando la norma ASTM D 3954 en un procesador central Mettler Toledo FP90 con célula de punto de goteo FP83HT.

El porcentaje de cristalinidad se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un calorímetro diferencial de barrido modelo Q1000 suministrado por TA Instruments. Se corta una muestra del material a ensayar de un tamaño de 5 a 8 mg y se coloca directamente en una cubeta para DSC para su análisis. Para materiales con pesos moleculares más altos, normalmente se presiona una película delgada de la muestra, pero para las muestras de la presente invención esta preparación no es normalmente necesaria pues son demasiado pegajosas o fluyen muy fácilmente durante la aplicación de presión. Las muestras a ensayar se pueden, sin embargo, cortar a partir de placas que se preparan y se usan para ensayos de densidad. En primer lugar, la muestra se calienta a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos a esa temperatura para asegurar una fusión completa (el primer calentamiento). A continuación, la muestra se enfría a una velocidad de 10°C por min hasta menos 60°C y se mantiene ahí isotérmicamente durante 3 minutos, después de los cual se calienta de nuevo (el segundo calentamiento) a una velocidad de 10°C por min hasta 150°C y el termograma de este segundo calentamiento se denomina "curva del segundo calentamiento". Los termogramas se representan gráficamente como vatios/gramo (energía) frente a temperatura.

Usando los datos del calor de fusión generados en la curva del segundo calentamiento (el calor de fusión se registra normalmente de forma automática mediante equipos comerciales de DSC por integración del área relevante bajo esa curva de calentamiento) se puede calcular el porcentaje de cristalinidad en una muestra con la ecuación:

$$\text{Porcentaje de Crist.} = (H_f/292 \text{ J/g}) \times 100,$$

en la que Porcentaje de Crist. representa el porcentaje de cristalinidad y H_f representa el calor de fusión de la muestra de interpolímero de etileno en Julios por gramo (J/g).

A menos que se indique lo contrario, los puntos de fusión de las muestras de los interpolímeros y de las formulaciones adhesivas de la invención se determinan a partir de las curvas del segundo calentamiento obtenidas mediante DSC como se ha descrito anteriormente.

La evaluación de las propiedades adhesivas de las formulaciones de la invención se lleva a cabo por revestimiento sobre 18,1 kg (40 libras) de papel Kraft.

El ensayo de la Temperatura de Fallo de Adhesión por Cizalla ("SAFT") (un ensayo usado comúnmente para evaluar el comportamiento adhesivo, y bien conocido por los versados en la industria) se lleva a cabo usando un método de

ES 2 397 751 T3

ensayo estándar SAFT (ASTM D 4498) usando pesos de 500 g. Los ensayos se comienzan a temperatura ambiente de 25°C (77°F) y se aumenta la temperatura a una velocidad media de 0,5°C/min.

La Temperatura de Fallo de Adhesión por Pelado ("PAFT") se lleva a cabo según la norma ASTM D-4498 modificada para el modo de pelado y usando pesos de 100 gramos.

- 5 Las muestras para los ensayos de SAFT y PAFT se preparan usando dos hojas de papel Kraft de 18,1 kg (40 libras), cada una de dimensiones aproximadas 152 x 305 mm (6 x 12 pulgadas). En la hoja inferior, longitudinalmente y separadas por una distancia de 25 mm (1 pulgada), se adhieren en paralelo dos tiras anchas de 45 ó 51 mm (1,75 ó 2 pulgadas) de una cinta sensible a la presión por una cara, tal como una cinta adhesiva. La muestra adhesiva a ensayar se calienta a 177°C (350°F) y se rocía de manera uniforme por debajo del centro de la separación formada entre las tiras adhesivas. A continuación, antes de que el adhesivo se pueda espesar demasiado, dos rodillos de vidrio, un rodillo que se desplaza inmediatamente sobre las cintas y ajustado a cada lado de la separación con una tira de la misma cinta, seguido por el segundo rodillo y (entre los dos rodillos) la segunda lámina de papel, se deslizan hacia abajo a lo largo de la longitud de las láminas. Esto se hace de manera tal que el primer rodillo extiende uniformemente el adhesivo en la separación entre las tiras adhesivas y el segundo rodillo comprime uniformemente la segunda hoja sobre la parte superior de la separación y sobre la parte superior de las tiras adhesivas. Así, se crea una sola tira ancha de muestra adhesiva de 2,54 cm (1 pulgada) entre las dos tiras adhesivas, y ligando las hojas de papel. Las hojas así ligadas se cortan transversalmente en tiras de 25,4 mm (1 pulgada) de ancho y aproximadamente 76,2 mm (3 pulgadas) de largo, teniendo cada tira una muestra adhesiva de 25x25 mm (1 x 1 pulgada) ligada en el centro. Las tiras se pueden emplear a continuación en los ensayos SAFT o PAFT, según se desee.

- El Porcentaje de Desgarro de la Fibra en cartón corrugado se lleva a cabo según métodos de ensayo industriales normalizados. El adhesivo se calienta a 177°C (350°F) y se aplica en el corte de cartón en hojas rectangulares de 25 x 76 mm (1 x 3 pulgadas) con los surcos corrugados longitudinales a lo largo de ellas. El adhesivo a ensayar se aplica, de manera longitudinal, como una tira ancha de aproximadamente 5 mm (0,2 pulgadas) y se puede impregnar con una espátula o un aplicador de termoimpregnación. A continuación, se aplica una segunda tira antes de 2 segundos, y se mantiene con presión moderada durante 5 segundos para que lamine. Las muestras laminadas se acondicionan durante al menos 24 horas a la temperatura seleccionada para el ensayo. Se mantiene una hoja laminada cerca de una esquina, y usando una espátula, una esquina de una de las hojas laminadas se dobla hacia atrás para formar un asa. Manteniendo el laminado tan cerca como sea posible de la fuente de calentamiento o enfriamiento con el fin de mantener la temperatura de acondicionamiento, se tira manualmente de la esquina doblada tan rápidamente como sea posible a aproximadamente un ángulo de 45 a 90 grados relativo a cada eje longitudinal de la hoja para desgarrar la unión adhesiva. El porcentaje de fibra desgarrada se estima (desgarro de fibra o FT) en incrementos de 25%; es decir, 0%, 25%, 50%, 75% y 100%. A no ser que se indique otra cosa, el ensayo de FT se repite normalmente con cinco muestras repetidas y se da la media de estos cinco ensayos.

35 Tabla 1 - Materiales disponibles comercialmente usados en las evaluaciones

Ingrediente	Proveedor
Escorez 5637	ExxonMobil Chemical Company Houston, TX - resina pegajosa hidrocarbonada cicloalifática modificada con grupos aromáticos con punto de reblandecimiento de 127-133°C
ADVANTRA® HL-9250	H.B. Fuller Company St. Paul, MN - adhesivo formulado para cartón y papel corrugado no revestido con una viscosidad a 177°C (350.F) de 0,86 Pa.s (860 cP) y peso específico de 0,929 g/cm ³
ADVANTRA® HL-9256	HL-9256 H.B. Fuller Company St. Paul, MN -adhesivo formulada para envoltorios y cartón revestido con una viscosidad a 177°C (350.F) de 0,75 Pa.s (750 cP) y peso específico de 0,943 g/cm ³
HL-7268	H.B. Fuller Company St. Paul, MN - adhesivo formulado para ligar una variedad de sustratos, con una viscosidad a 177°C (350°F) de 0,96 Pa.s (960 cP)
HL-2835	H.B. Fuller Company St. Paul, MN - adhesivo formulado con velocidad fijada moderada, buena flexibilidad, para ligar una variedad de sustratos, con una viscosidad a 177°C (350°F) de 1,07 Pa.s (1070 cP).
80-8488	Henkel Consumer Adhesives Inc. Avon, OH - adhesivo formulado para ligar una variedad de sustratos, con una viscosidad a 177°C (350°F) de 1,08 Pa.s (1.080 cP).
80-8368	Henkel Consumer Adhesives Inc. Avon, OH - adhesivo formulado para ligar una variedad de sustratos, con una viscosidad a 177°C (350°F) de 0,97 Pa.s (970 cP).

Preparación del polímero

- 40 También se prepararon una serie de interpolímeros de etileno/ α -olefina en un reactor de tanque continuamente agitado de 3,79 L (1 galón) con camisa de aceite. Un agitador acoplado magnéticamente con impulsores de descargas A-320 proporcionó el mezclado. El reactor funcionó lleno de líquido a 3.275 kPa (475 psig). El flujo del

proceso fue de entrada en el fondo y salida por la parte superior. Se hizo circular un aceite para la transferencia de calor a través de la camisa del reactor para eliminar parte del calor de la reacción. En la salida del reactor había un medidor de flujo Micro-Motion™ que midió el flujo y la densidad de la disolución. Todas las líneas en la salida del reactor se siguieron con vapor de agua a 344,7 kPa (50 psi) y se aislaron.

- 5 Se suministraron disolvente ISOPAR E y comonomero al reactor a una presión de 206,8 kPa (30 psig). La alimentación de disolvente a los reactores se midió con un medidor de flujo másico Micro-Motion™. Una bomba con diafragma de velocidad variable controló el caudal de disolvente y aumentó la presión del disolvente hasta la presión del reactor. El comonomero se midió con un medidor de flujo másico Micro-Motion™ y su flujo se controló con una válvula de control Research. La corriente de comonomero se mezcló con la corriente de disolvente en la succión de la bomba del disolvente y se bombeó al reactor con el disolvente. El disolvente restante se combinó con etileno y (opcionalmente) hidrógeno y se suministró al reactor. La corriente de etileno se midió con un medidor de flujo másico Micro-Motion™ justo antes de la válvula de control de flujo Research. Se usaron tres medidores de flujo/controladores Brooks (1 - 200 y 2-100 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto)) para suministrar hidrógeno a la corriente de etileno a la salida de la válvula de control del etileno.
- 10
- 15 El etileno o la mezcla etileno/hidrógeno se combinó con la corriente de disolvente/comonomero a temperatura ambiente. La temperatura del disolvente/monómero cuando entra en el reactor se controló con dos intercambiadores de calor. Esta corriente entra en el fondo del reactor de tanque agitado continuamente de 3,79 litros (1 galón).

En una caja de atmósfera inerte, se preparó una disolución de los compuestos de metal de transición mezclando los volúmenes apropiados de disoluciones concentradas de cada uno de los dos componentes, con disolvente para proporcionar la disolución final de catalizador de composición y concentración conocidas. Esta disolución se transfirió en presencia de nitrógeno a un recipiente de presión unido a una bomba dosificadora de alta presión para transportarla al reactor de polimerización.

20

En la misma caja de atmósfera inerte, se prepararon disoluciones del cocatalizador principal, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilbis(alquilo de sebo hidrogenado)amonio y del cocatalizador secundario, MMAO Tipo 3A, en disolvente y se transfirieron a depósitos de presión distintos como se describe para la disolución de catalizador. La relación de Al a metal de transición y B a metal de transición se estableció controlando la salida de flujo volumétrico si las bombas de dosificación individuales alcanzan las relaciones molares en el reactor de polimerización como se presenta en la tabla 2. El sistema catalizador con múltiples componentes y su chorro de disolvente también entran al reactor por la parte inferior, pero a través de una entrada diferente que la de la corriente de monómero.

25

30

La polimerización se paró con la adición de agua en la tubería del producto del reactor después del medidor que mide la densidad de la disolución. La corriente efluente del reactor entró a continuación en un calentador posterior al reactor que proporciona energía adicional para la retirada del disolvente por evaporación súbita. Esta evaporación súbita se produce cuando el efluente sale del calentador posterior al reactor y la presión se hace disminuir desde 3.275 kPa (475 psig) a 69 kPa (10 psig) en la válvula de control de la presión del reactor.

35

Este polímero sometido a evaporación súbita entró en un desvolatilizador con camisa de aceite caliente. Aproximadamente el 90% de los compuestos volátiles se separaron del polímero en el desvolatilizador. Los compuestos volátiles salen por la parte superior del desvolatilizador. La corriente restante se condensa con un intercambiador encamisado enfriado con agua y después entra en un depósito de separación de disolvente/etileno con camisa de glicol. El disolvente se separa del fondo del depósito y el etileno se purga por la parte superior. La corriente de etileno se mide con un medidor de flujo másico Micro-Motion. Esta medida del etileno sin reaccionar se usó para calcular la conversión del etileno. El polímero se separó en el desvolatilizador y se bombeó hacia fuera con una bomba de engranajes. El producto se recoge en cubetas revestidas y se seca en un horno de vacío a 140°C durante 24 h.

40

45 La tabla 2 resume los parámetros cinéticos de los catalizadores usados, la tabla 3 resume las condiciones de 20 polimerización y la tabla 4 las propiedades de los polímeros resultantes.

Tabla 2 - Relaciones de reactividad de los catalizadores usados en la presente invención

Catalizador ^a	Relación de reactividad ^b
CAT-1 13	13
CAT-2 3	3
CAT-3 90	90
CAT-4 8	8

a

El CAT 1 era (CsMe₄SiMe₂N^tBu)Ti(η⁴-1,3-pentadieno) preparado según el Ejemplo 17 de la patente de EE.UU. n° 5.556.928.

ES 2 397 751 T3

El CAT 2 era (1H-ciclopenta[1]-fenantreno-2-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo preparado según los ejemplos 1 y 2 de la patente de EE.UU. n° 5.150.297.

El CAT 3 era (CsMe₄SiMe₂N^tBu)ZrMe₂ preparado según los ejemplos 1 y 86 de la patente de EE.UU. n° 5. 703.187.

5 El CAT 4 era [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[1,2,3,4,5-η]-3,4-difenil-2,4-ciclopentadienil-1-il]silanaminato(2)-κN]-dimetil-titanio, preparado según los ejemplos 1 y 2 del documento WO 02/092610.

b

Medido a 150°C usando 1-octeno como comonómero.

Tabla 3- Condiciones de preparación de interpolímeros de etileno/a-Olefina

Ej. N°	Temp. del reactor °C	Caudal de disolvente kg/h (lb/h)	Caudal de etileno kg/h (lb/h)	Caudal de octeno kg/h (lb/h)	Caudal de hidrógeno socm	Relación molar B ^a /Tr ^c	Relación molar MMAO ^b /Tr ^c	Conversión C2 (%)	Catalizadores	Relación molar del catalizador	r ₁ ^H /r ₁ ^L
1	150,32	11,43 (25,20)	1,22 (2,68)	0,57 (1,25)	174,48	1,21	10,07	89,47	CATS-1/2	1:1	13/3
2	150,50	11,68 (25,76)	1,2 (2,65)	0,39 (0,86)	111,75	1,47	6,01	89,69	CATS-1/2	1:3	13/3
3	150,38	11,70 (25,80)	1,2 (2,65)	0,34 (0,76)	113,80	1,51	6,04	90,37	CATS-1/2	1:3	13/3
4	149,88	11,69 (25,77)	1,2 (2,65)	0,39 (0,85)	150,35	1,37	5,96	80,15	CATS-1/2	1:3	13/3
5	129,73	9,46 (20,87)	1,2 (2,65)	0,47 (1,03)	97,77	1,47	5,99	90,46	CATS-1/3	1:1	13/90
6	130,03	9,44 (20,81)	1,2 (2,65)	0,48 (1,06)	69,90	1,48	5,83	90,13	CATS-1/3	1:20	13/90
7	119,13	9,42 (20,78)	1,2 (2,65)	0,53 (1,17)	47,98	1,49	5,93	90,03	CATS-1/3	1:20	13/90
8	149,65	11,57 (25,51)	1,2 (2,65)	0,45 (1,00)	83,20	1,06	4,95	90,40	CATS-1/4	1:1	13/8
9	120,28	11,43 (25,20)	1,2 (2,65)	0,73 (1,60)	13,45	1,08	4,91	90,44	CATS-1/3	1:10	13/90
10	150,20	11,61 (25,60)	1,2 (2,65)	0,33 (0,73)	121,97	1,08	4,95	90,35	CATS-2/4	2:1	3/8

^a El cocatalizador principal para todas las polimerizaciones fue borato de armenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilbis(alquilo de sebo hidrogenado)amonio preparado como en la patente de EE.UU. n° 5.919.983, ej. 2.

^b El cocatalizador secundario para todas las polimerizaciones fue un metilalumoxano modificado (MMAO) disponible en Akzo Nobel como MMAO-3A (n° de CAS 146905-79-10).

^c Para los ejemplos 1-4, 8 y 10, el término Tr se refiere al contenido total de titanio del sistema catalizador mixto. Para los ejemplos 5, -7 y 9, el término Tr se refiere solamente al contenido de Zr del sistema catalizador mixto.

^d Para los ejemplos 1-4 y 8 puede observarse que la razón r₁^H/r₁^L excede la unidad y, sorprendentemente (véase la tabla 5), las propiedades de las formulaciones obtenidas a partir de tales interpolímeros son bastante buenas y comparables a las de los ejemplos 5-7 y 9-10.

Tabla 4 – Propiedades de interpolímeros de etileno/1-octeno

Ej. Nº	Viscosidad 149°C (300°F) Pa.s. (cP))	Densidad g/cm ³	Mw	Mn	Mw/Mn	Com. % en peso	Com. % en moles	Punto de goteo (°C)	T _{m1}	T _{m2}	T _{m3}	Calor de fusión (J/g)	% Crist	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c2} (°C)
1	1,6 (1.600)	0,8941	9.570	4.180	2,29	23,40	7,10	113,3	81,2	107,0	111,1	96,2	33	97,1	55,0	
2	2,879 (2879)	0,9040	11.200	5.030	2,23	19,80	5,81	116,9	86,3	110,3	114,6	113,3	39	99,8	73,4	
3	2,859 (2.859)	0,9083	11.300	5.220	2,16	18,30	5,30	117,8	89,4	111,4	115,6	121,4	42	101,2	77,1	
4	2,744 (2.744)	0,9092	10.900	5.060	2,15	18,10	5,23	118,4	90,0	112,3	116,1	125,9	43	102,7	78,2	
5	2,804 (2.804)	0,9091	11.200	2.700	4,15	18,40	5,34	109,6	103,3			120,7	41	91,1	52,1	
6	2,889 (2.889)	0,9089	12.000	2.080	5,77	18,90	5,50	112,1	95,1	107,2		125,8	43	94,7		
7	2,684 (2.684)	0,9052	12.800	1.590	8,05	19,30	5,64	113,5	93,7	110,2		130,9	45	97,1	81,1	
8	3,047 (3.047)	0,9086	11.000	4.610	2,39	17,70	5,10	109,6	96,7	103,3		130,2	45	93,6	54,2	
9	3,113 (3.113)	0,9067	17.000	1.130	15,04	18,80	5,50	116,1	93,1	113,7		136,7	47	100,8		
10	2,885 (2.885)	0,9084	10.800	3.940	2,74	18,30	6,30	114,6	93,3	105,6	110,6	134,7	46	95,0	82,3	55,1

Preparación de formulaciones adhesivas con agente de pegajosidad

Se mezclaron los ingredientes en un recipiente metálico hasta un peso total de 100 g. La resina pegajosa se añadió al recipiente y se dejó calentar durante 10 minutos con una manta calefactora para controlar la temperatura. El polímero se añadió lentamente durante 3-5 minutos. Una vez fundidos, los ingredientes se mezclaron a mano usando una espátula metálica a una velocidad moderada. Tras completar la adición del polímero, se dejó mezclar el adhesivo durante 15 minutos adicionales para asegurar la uniformidad. La temperatura del adhesivo final en todos los casos fue 177 a 182°C (350-360°F). Las propiedades de los adhesivos resultantes se sumarizan en la tabla 5 y se pueden comparar con las propiedades de algunos adhesivos comercialmente disponibles sumarizados en la tabla 6.

- 5
- 10 Tabla 5 – Propiedades de las colas termoplásticas fabricadas a partir de interpolímeros de etileno/octeno de la presente invención.

Polímero ej. N°	Polímero (% en peso)	Escorez 5637 (% en peso)	Rasgado del papel (%)					PAFT (°C) (°F)	SAFT (°C) (°F)	Viscosidad a 177°C (350°F) (Pa.s) ((cP))
			17,8°C (0°F)	1,7°C (35°F)	25°C (77°F)	48,9°C (120°F)	60°C (140°F)			
1	78	22	0	25		100	100	43,3 (110)	96,1 (205)	1,115 (1.115)
1	73	27	0	0		100	100	48,3 (119)	95,0 (203)	1,050 (1.050)
1	68	32	0	0		100	100	53,3 (128)	93,9 (201)	0,950 (950)
2	78	22	0	100	100	100	75	43,3 (110)	99,4 (211)	1,060 (1.060)
2	73	27	0	100	100	100	100	47,8 (118)	97,8 (208)	0,935 (935)
2	68	32	0	0	100	100	100	55 (131)	97,8 (208)	0,820 (820)
3	78	22	0	50	100	100	100	43,3 (110)	102 (215)	1,080 (1.080)
3	73	27	0	25	100	100	100	55,6 (132)	100 (212)	0,980 (980)
3	68	32	0	0	100	100	100	68,9 (156)	99,4 (211)	0,660 (660)
4	78	22	0	50	100	100	75	48,9 (120)	102 (215)	0,570 (570)
4	73	27	0	25	100	100	100	50,0 (122)	101 (213)	0,500 (500)
4	68	32	0	0	100	100	100	55,6 (132)	99,4 (211)	0,470 (470)
5	78	22	0	100	100	100	50	43,9 (111)	95,0 (203)	1,050 (1.050)
5	73	27	0	25	100	100	100	46,1 (115)	94,4 (202)	0,960 (960)
5	68	32	0	0	100	100	100	47,8 (118)	93,3 (200)	0,860 (860)
6	78	22	0	50	100	100	100	40 (104)	95,0 (203)	1,000 (1.000)
6	73	27	0	0	100	100	100	46,1 (115)	94,4 (202)	0,945 (945)
6	68	32	0	0	100	100	100	51,1 (125)	93,3 (200)	0,850 (850)
7	78	22	25	25	100	50	50	35 (95)	98,3 (209)	0,925 (925)
7	73	27	0	25	100	100	75	42,8 (109)	97,2 (207)	0,840 (840)
7	68	32	0	0	100	100	100	52,8 (127)	96,1 (205)	0,755 (755)
8	83	17	0	100	NM	100	100	32,2 (90)	101 (214)	1,300 (1.300)

ES 2 397 751 T3

Polímero ej. N°	Polímero (% en peso)	Escorez 5637 (% en peso)	Rasgado del papel (%)					PAFT (°C) (°F)	SAFT (°C) (°F)	Viscosidad a 177°C (350°F) (Pa.s) (cP)
			0	50	NM	100	100			
8	78	22	0	50	NM	100	100	42,8 (109)	97,8 (208)	1,205 (1.205)
8	73	27	0	0	NM	100	100	52,2 (126)	97,2 (207)	1,100 (1.100)
8	68	32	0	0	NM	100	100	53,3 (128)	97,2 (207)	1,035 (1.035)
9	83	17	100	100	NM	50	0	32,2 (90)	100 (212)	1,140 (1.140)
9	78	22	100	100	NM	100	0	32,2 (90)	98,9 (210)	1,070 (1.070)
9	73	27	75	100	NM	100	75	32,2 (90)	97,8 (208)	0,930 (930)
9	68	32	0	100	NM	100	100	43,9 (111)	97,8 (208)	0,810 (810)
10	83	17	0	100	NM	100	100	40,6 (105)	96,1 (205)	1,175 (1.175)
10	78	22	0	100	NM	100	100	44,4 (112)	95,6 (204)	1,115 (1.115)
10	73	27	0	100	NM	100	100	52,2 (126)	94,4 (202)	1,040 (1.040)
10	68	32	0	0	NM	100	100	55,0 (131)	95,0 (203)	0,920 (920)

Tabla 6- Propiedades de colas termoplásticas comerciales

Comp. Ej. N°	Nombre comercial	Viscosidad a 177°C (350°F) (Pa.s) (cP)	Rasgado del papel (%)					PAFT (°C) (°F)	SAFT (°C) (°F)
			17,8°C (0°F)	1,7°C (35°F)	25°C (77°F)	48,9°C (120°F)	60°C (140°F)		
1	ADVANTRA HL-9250	0,86 (860)	100	100	100	100	100	61,1 (142)	92,2 (198)
2	ADVANTRA HL-9256	0,75 (750)	0	100	100	100	100	66,1 (151)	88,9 (192)
3	HL-7268	0,96 (960)	-	-	100	100	100	62,2 (144)	88,9 (192)
4	HL-2835	1,07 (1.070)	100	100	100	100	100	52,2 (126)	67,2 (153)
5	80-8488	1,08 (1.080)	-	100	100	100	100	65,6 (150)	80,0 (176)
6	80-8368	0,97 (970)	-	100	100	100	100	61,1 (142)	87,8 (190)

REIVINDICACIONES

1. Un interpolímero de etileno/ α -olefina que tiene las siguientes propiedades:
 - i) Una densidad de 0,88 a 0,93 g/cm³;
 - ii) Un peso molecular promedio en número (Mn) de 1.000 a 9.000;
 - 5 iii) Una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F)) de 0,5 Pa.s (500 cP) a 7 Pa.s (7.000 cP);

en el que el interpolímero comprende un componente polímero de alto peso molecular promedio en peso (M_{wH}) y componente polímero de bajo peso molecular promedio en peso (M_{wL}), y en el que la relación M_{wH}/M_{wL} es de 1,5 a 20.
- 10 2. El interpolímero de etileno según la reivindicación 1, en la que el interpolímero tiene un peso molecular promedio en número de 1.250 a 9.000.
3. El interpolímero de etileno según la reivindicación 2, en la que el interpolímero tiene un peso molecular promedio en número de 1.500 a 9.000.
4. El interpolímero de etileno según la reivindicación 1, en la que el interpolímero tiene una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F)) de 1 Pa.s (1000 cP) a 7 Pa.s (7.000 cP).
- 15 5. El interpolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que que el interpolímero tiene una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F)) de 0,5 Pa.s (500 cP) a 6 Pa.s (6.000 cP).
6. El interpolímero de etileno según la reivindicación 5, en la que el interpolímero tiene una viscosidad Brookfield (medida a 149°C (300°F)) de 0,5 Pa.s (500 cP) a 5 Pa.s (5.000 cP).
- 20 7. El interpolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que la relación M_{wH}/M_{wL} es de 2 a 20.
8. El interpolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que el interpolímero tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 2 a 20.