

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 081**

51 Int. Cl.:

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2009 E 09835598 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2376570**

54 Título: **Mezclas heterogéneas de polímeros formadas dentro del reactor**

30 Prioridad:

15.12.2008 US 335252

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

11.10.2013

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

(100.0%)

A Corporation of the State Delaware 5200 Bayway Drive

Baytown, TX 77520-2101, US

72 Inventor/es:

DEGRACIA, CARLOS U.;

SQUIRE, KEVIN R.;

JIANG, PEIJUN;

DEKMEZIAN, ARMENAG;

POOLE, BEVERLY JEAN y

GARCIA-FRANCO, CESAR A.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 425 081 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas heterogéneas de polímeros formadas dentro del reactor

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a mezclas heterogéneas de polímeros formadas dentro del reactor, su producción y su uso en la formación de componentes moldeados.

Antecedentes de invención

10 Las olefinas termoplásticas (OTP), los copolímeros de impacto (CPI), y los vulcanizados termoplásticos (VTP), denominados de manera colectiva en la presente memoria descriptiva "mezclas heterogéneas de polímeros", comprenden habitualmente una fase termoplástica cristalina y una fase elastomérica reticulada o de alto peso molecular. Estas mezclas heterogéneas de polímeros incluyen también comúnmente componentes no poliméricos, tales como cargas y otros ingredientes de la composición. Las mezclas heterogéneas de polímeros tienen morfología multifásica, donde un componente termoplástico, como por ejemplo un polipropileno isotáctico (con frecuencia denominado la fase dura), forma una fase de matriz continua, y el componente elastomérico (con frecuencia denominado la fase blanda), generalmente derivado de un copolímero que contiene etileno, es el componente disperso. La matriz de polipropileno imparte resistencia a la tracción y resistencia química a la mezcla, mientras que el copolímero de etileno imparte flexibilidad y resistencia al impacto.

15 Las OTP y los CPI se elaboran habitualmente durante el proceso de polimerización mediante polimerización diferencial de los componentes poliméricos, aunque algunos se pueden elaborar mediante mezcla mecánica. Los VTP son también mezclas de componentes termoplásticos y de elastómeros, como las OTP, excepto que el componente elastomérico disperso se reticula o se vulcaniza en un extrusor reactivo durante la formación de la mezcla. La reticulación de la fase elastomérica permite generalmente la dispersión de cantidades más elevadas de caucho en la matriz del polímero, estabiliza la morfología obtenida evitando la coalescencia de las partículas de caucho, e incrementa las propiedades mecánicas de la mezcla.

20 Tradicionalmente, el componente elastomérico, en las mezclas heterogéneas de polímeros, ha sido proporcionado por copolímeros de etileno-propileno (EP) muy amorfos y de muy baja densidad y por terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) que tienen un elevado peso molecular expresado en unidades Mooney. Recientemente, se han usado otros copolímeros de etileno-alfa olefina, especialmente copolímeros de etileno-buteno, etileno-hexeno y etileno-octeno de muy baja densidad, que generalmente tienen un peso molecular inferior expresado en unidades del Índice de masa fundida. La densidad de estos últimos polímeros es, por lo general, inferior $0,900 \text{ g/cm}^3$, indicativo de alguna cristalinidad residual del polímero.

25 El principal mercado de las OTP es la fabricación de partes de automóviles, especialmente, tableros de parachoques. Otras aplicaciones incluyen componentes interiores de automóviles, tales como revestimientos de puertas, cubiertas de airbags, soportes laterales, y similares. Estas partes generalmente se elaboran usando un procedimiento de moldeo por inyección. Para aumentar la eficacia y reducir costes, es necesario disminuir los tiempos de moldeo y reducir el espesor de pared en los moldes. Para lograr estos objetivos, los fabricantes han vuelto a los polipropilenos con elevada fluidez de la masa fundida (Índice de fluidez de la masa fundida $> 35 \text{ dg/minuto}$). Estas resinas con índices de fluidez de la masa fundida (MFR) elevados tienen bajo peso molecular y, en consecuencia, son difíciles de endurecer, dando como resultado productos que tienen baja resistencia al impacto. Sería deseable tener una mezcla de polímeros con una superior elongación hasta rotura y más dureza, una mejorada capacidad de tratamiento, y/o una combinación de ellas.

30 Además, se han buscado mezclas formadas dentro del reactor como una alternativa al mezclado físico, ya que las mezclas formadas dentro del reactor ofrecen la posibilidad de conseguir propiedades mecánicas mejoradas mediante una mezcla más íntima entre las fases dura y blanda, mediante la generación de un producto de cruce duro/blando, así como inferiores costes de producción. El uso de un agente que favorezca la compatibilidad es otra forma de mejorar la tensión interfacial entre las fases dura y blanda en la mezcla heterogénea, mejorando por ellos las propiedades mecánicas.

35 Por ejemplo, Datta, et al. [D. J. Lohse, S. Datta, y E. N. Kresge, *Macromolecules* 24, 561 (1991)] describen cadenas principales de EP funcionalizadas con diolefinas cíclicas mediante la terpolimerización de etileno, propileno y diolefina. El "bloque blando" de EP funcionalizado estadísticamente se copolimeriza luego con propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, capaz de producir polipropileno isotáctico. De esta forma, se injertan algunas de las cadenas de polipropileno del bloque "duro", mediante la insaturación olefínica residual, sobre el bloque "blando" de EP previamente formado. Véase también el documento EP-A-0366411. La patente de EE.UU. N° 4.999.403 describe compuestos similares de copolímeros de injerto, donde los grupos funcionales en la cadena principal de EPR se usan para injertar polipropileno isotáctico que tiene grupos reactivos. En ambos, se dice que los copolímeros de injerto van a ser útiles como compuestos que facilitan la compatibilidad en las mezclas de polipropileno isotáctico y caucho de etileno-propileno. Una limitación de esta clase de reacciones, en las que se usan cadenas con múltiples funcionalidades en reacciones posteriores, es la formación de material no deseable de alto peso molecular, denominado habitualmente gel, en la técnica.

La Patente de EE.UU. Nº 6.147.180 describe una composición elastómera termoplástica que comprende una cadena principal de copolímero olefínico ramificado y cadenas laterales cristalizables, en la que el copolímero tiene A) una T_g , medida mediante DSC, inferior o igual a 10°C; B) una T_m superior a 80°C; C) una elongación hasta rotura superior o igual al 300%; D) una resistencia a la tracción superior o igual a 10,3 MPa (1.500 psi) a 25°C; y E) una recuperación elástica superior o igual al 50%. La composición elastómera termoplástica se puede producir A) copolimerizando etileno y propileno, opcionalmente con uno o más monómeros copolimerizables, en una reacción de polimerización bajo condiciones suficientes para formar un polímero que tenga una insaturación superior al 40% de grupos terminales de cadena; y B) copolimerizando el producto de A) con etileno y uno o más monómeros copolimerizables para preparar dicho copolímero olefínico ramificado. Los dos pasos de polimerización se pueden llevar a cabo secuencialmente o simultáneamente.

La Patente de EE.UU. Nº 6.114.457 describe una composición de polietileno con alta resistencia de la masa fundida que tiene un índice de capacidad de polidispersión inferior o igual a 3, un índice de ramificación media (g') medido mediante GPC/Vis de al menos 0,9, en la que la composición comprende A) copolímeros de polietileno ramificado, preparado mediante polimerización por inserción de etileno, de macrómeros que contienen etileno y, opcionalmente, monómeros copolimerizables adicionales, y B) copolímeros de etileno esencialmente lineales.

La Patente de EE.UU. Nº 6.423.793 describe una composición elastómera termoplástica que comprende: (a) ramificaciones de polímeros isotácticos o sindiotácticos derivados de macrómeros que se preparan mediante un procedimiento que comprende poner en contacto en solución, a una temperatura desde aproximadamente 90°C a aproximadamente 120°C, monómeros de propileno con una composición catalítica que comprende un compuesto catalizador estero-rígido, quiral, de metal de transición, capaz de producir polipropileno isotáctico o sindiotáctico; y (b) una cadena principal de polímero atáctico preparada mediante un procedimiento que comprende copolimerizar los macrómeros con propileno y, opcionalmente, uno o más monómeros copolimerizables, tales como etileno, en un reactor de polimerización que usa un catalizador aquiral de metal de transición, capaz de producir polipropileno atáctico.

La Patente de EE.UU. Nº 6.660.809 describe un producto poliolefínico que comprende un copolímero olefínico ramificado que tiene una cadena principal de polipropileno isotáctico, ramificaciones de polietileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros. El contenido total de comonómeros del copolímero olefínico ramificado es del 0 al 20 por ciento en moles. También, la relación másica del polipropileno isotáctico respecto al polietileno oscila entre 99,9:0,1 y 50:50. El copolímero se produce mediante un procedimiento que comprende: a) copolimerizar etileno, opcionalmente con uno o más monómeros copolimerizables, en una reacción de polimerización bajo condiciones suficientes para formar un copolímero que tiene una insaturación superior al 40% de grupos terminales de cadena; b) copolimerizar el producto de a) con propileno y, opcionalmente, uno o más monómeros copolimerizables en un reactor de polimerización bajo las condiciones adecuadas de polimerización del polipropileno, usando un catalizador estero-rígido, quiral, de metal de transición, capaz de producir polipropileno isotáctico; y c) recuperar un copolímero olefínico ramificado.

Más recientemente, se ha propuesto un procedimiento para producir copolímeros olefínicos de bloque mediante la denominada polimerización por agentes lanzadera de cadenas, en el que se cree que las cadenas crecientes del polímero pasan entre sitios catalizadores con la ayuda de un complejo de alquilo y metal, de manera que se sintetizan porciones o bloques de una molécula polimérica mediante al menos dos catalizadores diferentes. Véase, Arriola et al. "Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization", Science, 5 de mayo de 2006, Vol. 312. Se cree que los copolímeros de bloque resultantes serán lineales y se informa que tienen buenas propiedades elastoméricas a temperaturas superiores a las de los polímeros aleatorios tradicionales de similar densidad, lo que sugiere que estos copolímeros de bloque serán útiles en aplicaciones a altas temperaturas. Sin embargo, aunque se ha comprobado el procedimiento para copolímeros que comprenden bloques "duros" de propileno/etileno y bloques "blandos" de etileno/octeno, en la actualidad no está claro que el procedimiento sea aplicable a copolímeros que comprenden bloques "duros" de polipropileno isotáctico.

La Patente de EE.UU. Nº 7.223.822 describe un procedimiento para producir polímeros ramificados que incluyen al menos 50% en moles de olefinas C_3 a C_{40} , en donde el procedimiento incluye: (1) introducir un primer catalizador, un activador, y una o más olefinas C_2 a C_{40} en una primera zona de reacción, a una temperatura superior a 70°C, y durante un tiempo de residencia de 120 minutos, o menos, para producir un producto; (2) introducir el producto, un segundo catalizador, y un activador en una segunda zona de reacción, a una temperatura superior a 70°C, y durante un tiempo de residencia de 120 minutos o menos. Se elegirá uno de los catalizadores para producir un polímero que tenga un peso molecular medio ponderado de 100.000 o menos, y una cristalinidad del 20% o menos. El otro catalizador se elegirá para producir un polímero que tenga un peso molecular medio ponderado de 100.000 o menos, y una cristalinidad del 20% o más.

La Publicación de Solicitud de Patente Nº 2006/0293455 describe una mezcla heterogénea de polímeros formada dentro del reactor que comprende (a) una fase continua que comprende un primer polímero termoplástico que tiene una cristalinidad de al menos el 30%; y (b) una fase dispersa que comprende partículas de un segundo polímero, diferente del primer polímero, disperso en dicha fase continua y que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 1 micrómetro. El segundo polímero tiene una cristalinidad inferior al 20% y está al menos parcialmente reticulado, lo que hace que la mezcla sea útil como vulcanizado termoplástico. Se dice que la mezcla contiene copolímeros de

bloque ramificados que comprenden una cadena principal amorfa que tiene cadenas laterales cristalinas que se originan a partir del primer polímero.

En nuestra Solicitud de Patente de EE.UU. N° 12/335.252, en tramitación con la presente, presentada el 15 de diciembre de 2008, (WO-A-2010/075107), se ha descrito una mezcla de polímeros formada dentro del reactor, que comprende (a) un primer polímero que contiene propileno; y (b) un segundo polímero que contiene propileno que tiene una cristalinidad diferente a la del primer polímero, en la que la mezcla de polímeros tiene una temperatura de fusión, T_m , de al menos 135°C, un índice de fluidez de la masa fundida de al menos 70 dg/minuto, una resistencia a la tracción de al menos 8 MPa, una elongación hasta rotura de al menos el 300%. Por eso, esta mezcla exhibe una única combinación con un alto índice de fluidez de la masa fundida combinada con una alta resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y elongación hasta rotura, que la hacen atractiva para aplicaciones de moldeo por inyección y en particular en componentes de moldeo por inyección que tienen una superficie resistentes a los rasguños.

Ciertas aplicaciones de las OTP, tales como paneles de tableros de instrumentos para automóviles, requieren un único conjunto de propiedades, difíciles de conseguir, que incluyen capacidad de moldeo por inyección, alta resistencia, buena resistencia a los rasguños y buena retención de granos. Como resultado, la mayoría de las OTP usadas para estas aplicaciones son copolímeros estirénico de bloque (SBC), polímeros tribloque habitualmente lineales, tales como estireno-isopreno-estireno y estireno-butadieno-estireno, tal como Kraton G 1650. Estos copolímeros se preparan habitualmente mediante polimerización aniónica secuencial o mediante acoplamiento químico de copolímeros dibloque lineales. Sin embargo, los copolímeros SBC son relativamente caros si se comparan con las OTP basadas en etileno y propileno. También la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero estirénico de bloque es habitualmente inferior o igual a aproximadamente 80 – 90 °C, presentando por eso una limitación sobre la utilidad de los copolímeros de SBC bajo condiciones de temperaturas más altas.

La presente invención persigue proporcionar una mezcla de polímeros formada dentro del reactor que esté basada en etileno y propileno, y que exhiba unas mejoradas propiedades de capacidad de moldeo por inyección, resistencia, resistencia a los rasguños y retención de grano, que hagan de la mezcla una alternativa atractiva a los SBC en aplicaciones de tableros de instrumentos para automóviles. Esta mezcla de polímeros formada dentro del reactor tiene cristalinidad procedente tanto de las largas secuencias de metilenos (cristalinidad de tipo polietileno) como de las largas secuencias isotácticas de propilenos (cristalinidad de tipo polipropileno). En consecuencia tiene una temperatura de uso mucho más alta que los copolímeros de SBC. Sorprendentemente, tiene una deformación en rotura y una tensión a rotura muy similares si se compara con los copolímeros SBC.

Resumen de la invención

En un aspecto, la invención reside en una mezcla de polímeros formada dentro del reactor que comprende (a) un primer polímero que contiene propileno; y (b) un segundo polímero que contiene etileno, de manera que la mezcla de polímeros comprende entre aproximadamente 50% en peso y aproximadamente 80% en peso de unidades derivadas del etileno y entre aproximadamente 50% en peso y aproximadamente 20% en peso de unidades derivadas del propileno, y que está sustancialmente exenta de dienos, estando el contenido de etileno en el segundo polímero en forma de triadas de etileno-etileno-etileno que son al menos el 40% y conteniendo el segundo polímero al menos 0,1 ramificaciones, que tienen 8 átomos de carbono o más, por cada 10.000 carbonos de la mezcla formada dentro del reactor, en la que la mezcla tiene las siguientes propiedades:

(a) al menos dos picos cuando es sometida a calorimetría diferencial de barrido, que corresponden a un primer punto de fusión de al menos 150°C, y a un segundo punto de fusión de al menos 40°C, de manera que la diferencia entre la primera y la segunda temperatura de fusión sea de al menos 20°C,

(b) un índice de endurecimiento por deformación de al menos 1,8; y

(c) una pendiente de la fluidificación por cizalladura, en la representación gráfica de $\log(\text{viscosidad dinámica})$ frente a $\log(\text{frecuencia})$, inferior a -0,2.

Convenientemente, la mezcla tiene un peso molecular medio ponderado de al menos 150.000 g/mol.

Convenientemente, la mezcla tiene un calor de fusión, ΔH_f , de 80 J/g, o menos, por ejemplo 20 a 70 J/g o menos, por ejemplo 30 a 70 J/g.

Convenientemente, al menos el 90% en peso, por ejemplo al menos el 95% en peso, y normalmente el 100% en peso, de la mezcla es soluble en xileno a reflujo.

Convenientemente, la mezcla tiene una tensión a rotura de al menos 14 MPa.

Convenientemente, la mezcla tiene una deformación a rotura de al menos 4.

Convenientemente, la mezcla tiene una fracción de viscosidad, de cadenas con tiempos de relajación de 100 segundos, de al menos 0,7.

En un aspecto más, la invención reside en un procedimiento para producir la mezcla de polímeros dentro del reactor, descrita en la presente memoria descriptiva, comprendiendo el procedimiento:

5 (i) poner en contacto al menos una primera composición monómera que comprende propileno, con un primer catalizador capaz de producir un polímero que tenga una cristalinidad del 20%, o más, en unas condiciones de polimerización seleccionadas, en una primera etapa de polimerización bajo condiciones que incluyen una primera temperatura suficiente para producir el primer polímero que contiene propileno, que comprende al menos 40% de extremos de cadena vinílicos; y

10 (ii) poner en contacto al menos parte de dicho primer polímero con una segunda composición monómera que comprende etileno y propileno, y con un segundo catalizador capaz de producir un polímero que tenga una cristalinidad del 5%, o más, en una segunda etapa de polimerización, bajo condiciones que incluyen una segunda temperatura suficiente para polimerizar dicha segunda composición monómera con el fin de producir el segundo polímero que contiene etileno, en el que la segunda temperatura es inferior a la primera temperatura en al menos 10°C.

Convenientemente, dicha primera temperatura está entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 140°C.

15 Convenientemente, el contacto (i) se realiza mediante polimerización en suspensión, mientras que, habitualmente, el contacto (ii) se realiza mediante polimerización en disolución. Cada uno de los contactos, (i) y (ii), se realiza generalmente en presencia de un catalizador de sitio único que comprende al menos un catalizador metalocénico y al menos un activador.

Convenientemente, la relación molar del propileno respecto al etileno en el contacto (ii) es de 1:1, o menos.

20 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra el análisis del fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura (TREF), de dw/dt frente a la temperatura de elución para la mezcla de polímeros formada dentro del reactor, en el Ejemplo 1.

La Figura 2 muestra los espectros RMN ^{13}C de las fracciones obtenidas después del fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura de la mezcla de polímeros formada dentro del reactor, en el Ejemplo 1.

25 La Figura 3 compara las curvas de tensión frente a la deformación para mezclas de polímeros formadas dentro del reactor de los Ejemplos 1 y 2, con la del copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno, Kraton G 1650, que se puede conseguir comercialmente. Cada ejemplo muestra 5 réplicas que usan diferentes trozos de cada muestra.

30 La Figura 4 es una representación gráfica del ángulo de pérdida frente a la frecuencia, para las mezclas de polímeros formadas dentro del reactor de los Ejemplos 1 y 2, ambas medidas a una temperatura de 190°C. Ángulos de pérdida más bajos indican cantidades más grandes de productos de cruce y de ramificaciones de cadena larga.

La Figura 5 es una representación gráfica de la viscosidad dinámica frente a la frecuencia, para las mezclas de polímeros formadas dentro del reactor de los Ejemplos 1 y 2, ambas medidas a una temperatura de 190°C. Una rápida disminución de la viscosidad dinámica de cizalladura se conoce como fluidificación por cizalladura y es indicativa de productos de cruce y ramificaciones de cadena larga.

35 La Figura 6 muestra el análisis del fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura (TREF), de dw/dt frente a la temperatura de elución para la mezcla de polímeros formada dentro del reactor, en el Ejemplo 2.

La Figura 7 muestra los espectros de RMN ^{13}C de las fracciones obtenidas después del fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura de la mezcla de polímeros formada dentro del reactor, en el Ejemplo 2.

Descripción detallada de las realizaciones

40 Según se usa en la presente memoria descriptiva, el término "mezcla de polímeros formada dentro del reactor" quiere decir una mezcla de polímeros producida en una pluralidad de etapas de polimerización sin necesidad de realizar una mezcla posterior a la polimerización (aunque el copolímero resultante pueda ser sometido a un proceso de mezcla posterior a la polimerización, por ejemplo para incorporar agentes modificadores y aditivos). Cada componente polimérico en la mezcla posee una única estructura molecular, tal como el contenido de comonómero en tanto por ciento, el peso molecular, y una arquitectura molecular tal como copolímeros de bloque ramificados.

45 Aunque las diversas etapas de polimerización se realizarán, normalmente, en diferentes zonas de polimerización, o sea en diferentes reactores o en diferentes partes del mismo reactor, las etapas se podrán realizar secuencialmente en la misma zona de polimerización.

50 Una zona de polimerización se define como un área donde los catalizadores activados y los monómeros se ponen en contacto y tiene lugar una reacción de polimerización. Cuando se usan múltiples reactores en una configuración en serie o en paralelo, cada reactor es considerado como una zona de polimerización por separado. Para una polimerización en múltiples etapas, tanto en un reactor por cargas como en un reactor en continuo, se considera cada etapa de polimerización como una zona de polimerización por separado.

Según se usa en la presente memoria descriptiva, el término “copolímero de bloque ramificado” se define como el producto de cruce obtenido cuando una primera cadena polimérica (también denominada macromonomero) con extremos de cadena reactivos polimerizables se incorpora a una segunda cadena polimérica durante la polimerización de la última. El producto resultante comprende una cadena principal definida por una de las cadenas poliméricas con ramificaciones de las otras cadenas poliméricas que se extienden desde la cadena principal, en el que la cadena principal y las ramificaciones poseen diferentes estructuras moleculares, tal como la composición química y la cristalinidad. Ya que la estructura/composición en la cadena principal y en las ramificaciones es diferente, la composición del bloque ramificado tiene características procedentes tanto de la cadena principal como de las ramificaciones. Los copolímeros de bloque ramificados se denominan también productos de cruce ramificados. En una realización, las ramificaciones están compuestas de homopolipropileno isotáctico y la cadena principal está compuesta de un copolímero de etileno/propileno con al menos un monómero seleccionado de etileno o alfa-olefina C₄ a C₁₂. Las ramificaciones de cadena larga (o sea, que tienen ramificaciones con 8 o más átomos de carbono) se pueden observar mediante RMN de ¹³C.

Para incorporar de manera eficaz una cadena polimérica reactiva en otras cadenas poliméricas crecientes, es preferible que la primera etapa de polimerización produzca macromonomeros que tengan terminales reactivos, tales como grupos terminales vinílicos. Por macromonomeros que tienen terminales reactivos se entiende un polímero que tiene doce o más átomos de carbono (preferiblemente 20 o más, más preferiblemente 30 o más, más preferiblemente entre 12 y 8.000 átomos de carbono) y que tiene un grupo terminal vinilo, vinilideno, vinileno, u otro que se pueda polimerizar en una cadena polimérica creciente. Las cadenas terminadas en vinilo son generalmente más reactivas, usando catalizadores de coordinación, que las cadenas terminadas en vinileno o en vinilideno. Generalmente, es deseable que el primer paso de polimerización produzca un primer polímero que tenga al menos 40%, tal como al menos 60%, de insaturación terminal vinílica basada en el total de los extremos de cadena olefínicos insaturados. Los extremos de cadena insaturados se pueden determinar usando RMN de protones.

El término “pendiente de la fluidificación por cizalladura” (STS), según se usa en la presente memoria descriptiva, se mide usando representaciones gráficas del logaritmo (en base diez) de la viscosidad dinámica frente al logaritmo (en base diez) de la frecuencia. La pendiente es la diferencia en el log(viscosidad dinámica) a una frecuencia de 100 s⁻¹ y el log(viscosidad dinámica) a una frecuencia de 0,01 s⁻¹, y dividido por 4. Estas representaciones gráficas son el resultado habitual de los experimentos de cizalladura oscilatoria con ángulo pequeño (SAOS). Para copolímeros de etileno/propileno, una temperatura de un ensayo SAOS convencional es de 190°C. La viscosidad del polímero se mide convenientemente en poises (dina-segundo/centímetro cuadrado) (0,1 Pa·s) a velocidades de cizalladura dentro del intervalo de 0 radianes por segundo (rad/s) a 100 rad/s, y a 190°C, bajo una atmósfera de nitrógeno usando un espectrómetro mecánico dinámico, como por ejemplo el Advanced Rheometrics Expansion System (ARES). Generalmente un bajo valor de STS indica que un polímero tiene una elevada fluidificación por cizalladura y que se puede tratar fácilmente en procesos con alta cizalladura, por ejemplo mediante moldeo por inyección.

El término “índice de endurecimiento por deformación” (SHI), según se usa en la presente memoria descriptiva, es la relación de la tensión a rotura dividida por el límite elástico, en una curva tensión-deformación. Las curvas tensión-deformación se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando una máquina para ensayos mecánicos de MTS Company. Generalmente, se promediaron al menos cinco repeticiones del ensayo. Las muestras de ensayo se moldearon por compresión hasta un espesor de 1,4 ± 0,05 mm (0,055 ± 0,002 pulgadas) y se cortaron con una anchura de 3,18 mm (0,125 pulgadas). Para estas muestras, se usó el modelo de microtracción para cortar las muestras. Se midió el módulo de Young ajustando una línea recta tangente a la parte inicial de las curvas tensión-deformación, que parte de una deformación de 0,0. Los límites elásticos se calcularon ajustando las líneas rectas a las curvas en el intervalo de deformaciones de 0,5 a 1,0, y extrapolando luego a una deformación de 0,0. La deformación en rotura fue la deformación a la cual las muestras se rompen.

Mezcla de Polímeros

Las mezclas de polímeros preferidas, formadas dentro del reactor, descritas en la presente memoria descriptiva, comprenden (a) un primer polímero que contiene propileno; y (b) un segundo polímero que contiene etileno, de manera que la mezcla global de polímeros comprende entre aproximadamente 50% en peso y aproximadamente 80% en peso, generalmente entre aproximadamente 60% en peso y aproximadamente 70% en peso, de unidades derivadas del etileno y entre aproximadamente 50% en peso y aproximadamente 20% en peso, generalmente entre aproximadamente 40% en peso y aproximadamente 30% en peso, de unidades derivadas del propileno. La mezcla está sustancialmente exenta de dienos y de unidades poliméricas derivadas de dienos. Sustancialmente exenta de dienos se define como que será una cantidad donde la presencia de cualquier dieno no afecte significativamente a las propiedades del polímero, habitualmente 0,1% en moles o menos, preferiblemente 0,001% en moles o menos, preferiblemente 0% en moles.

El primer polímero es, convenientemente, un homopolímero de propileno, tal como polipropileno isotáctico, altamente isotáctico o altamente sindiotáctico. Según se usa en la presente memoria descriptiva, “isotáctico” se define como que tiene al menos 20% en moles de pentadas isotácticas, preferiblemente que tiene al menos 40% de pentadas isotácticas de grupos metilo derivados del propileno según el análisis por RMN de ¹³C. Según se usa en la presente memoria descriptiva, “altamente isotáctico” se define como que tiene al menos 60% en moles de pentadas isotácticas según el análisis por RMN de ¹³C.

Los homopolímeros de propileno particularmente útiles tienen una cristalinidad de al menos el 20%, generalmente de al menos el 30%, incluso el 40% o más, determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se describe en los Ejemplos. El calor de fusión es otra medida de la cristalinidad y los homopolímeros de propileno útiles pueden tener habitualmente un calor de fusión superior a 20 J/g, preferiblemente superior a 25 J/g, preferiblemente superior a 30 J/g, determinado mediante análisis DSC. Los homopolímeros adecuados de propileno habitualmente tienen una temperatura de fusión de al menos 150°C, generalmente al menos 155°C, como alternativa al menos 160°C.

Los homopolímeros de propileno útiles tienen normalmente un peso molecular medio ponderado de al menos 20.000 g/mol, tal como al menos 30.000 g/mol.

El segundo polímero es, convenientemente, un copolímero de etileno/propileno en el que el número de triadas de etileno (tres unidades monómeras consecutivas de etileno, EEE), medido mediante RMN de protones, es de al menos el 10% en moles, por ejemplo al menos el 25% en moles, tal como al menos el 50% en moles, del segundo polímero. Convenientemente, el copolímero de etileno/propileno comprende entre aproximadamente 60% en moles y aproximadamente 90% en moles, tal como entre aproximadamente 80% en moles y aproximadamente 90% en moles de etileno, y entre aproximadamente 40% en moles y aproximadamente 10% en moles, tal como entre aproximadamente 20% en moles y aproximadamente 10% en moles de propileno.

Los copolímeros particularmente útiles de etileno/propileno tienen una cristalinidad superior al 5%, generalmente inferior al 25% (preferiblemente del 5 al 20%), determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los copolímeros útiles de etileno/propileno tienen normalmente un peso molecular medio ponderado de al menos 100.000 g/mol, tal como al menos 150.000 g/mol.

La presente mezcla de polímeros formada dentro del reactor contiene también una distribución de productos de cruce formados principalmente a partir de la incorporación del primer polímero termoplástico en el segundo polímero elastomérico. Estos productos de cruce híbridos, también conocidos como copolímeros de bloque ramificados, se forman cuando los productos intermedios reactivos procedentes del primer paso de polimerización se entrecruzan en el segundo paso de polimerización y participan en la polimerización del segundo polímero. Se cree que la presencia de copolímeros de bloque ramificados influye en lo que ocurre durante la polimerización, así como en las propiedades del producto. El alcance de la influencia depende de la distribución de la población de la fracción de copolímero de bloque ramificado. En general, la población de la ramificación de cadena larga en la presente mezcla de polímeros formada dentro del reactor es tal que el segundo polímero contiene al menos 0,1 ramificaciones, generalmente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0 ramificaciones que tienen 8 o más átomos de carbono por cada 10.000 átomos de carbono de la mezcla de polímeros, como se observa mediante RMN de ¹³C.

Cuando la presente mezcla de polímeros formada dentro del reactor es sometida a calorimetría diferencial de barrido, como se describe en los Ejemplos, el ciclo térmico genera al menos dos picos que corresponden respectivamente a un primer punto de fusión de al menos 150°C, y un segundo punto de fusión de al menos 40°C, de manera que la diferencia entre la primera y la segunda temperatura de fusión es de al menos 20°C (preferiblemente al menos 25°C, como alternativa al menos 30°C). Además, cuando el fraccionamiento se lleva a cabo mediante fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura (TREF), la mezcla habitualmente produce a) ninguna fracción, o una primera fracción que tiene un calor de fusión, ΔH_f , medido mediante DSC, de 5 J/g o menos, eluyendo por debajo de 10°C, b) una segunda fracción que tiene un calor de fusión, ΔH_f , medido mediante DSC, de 5 a 80 J/g, eluyendo entre 10°C y 90°C y c) una tercera fracción que tiene una temperatura de fusión superior a 140°C y un calor de fusión, ΔH_f , medido mediante DSC, de 5 J/g o más, eluyendo por encima de 90°C.

La presente mezcla formada dentro del reactor exhibe un número de importantes propiedades. Por ejemplo, la mezcla tiene un índice de fluidificación por cizalladura (STI), o la relación de la viscosidad del polímero a 190°C y una velocidad de cizalladura de 0 radianes por segundo (rad/s), respecto a la viscosidad del polímero a 190°C y una velocidad de cizalladura de 100 rad/s, es de al menos 50, tal como al menos 75, por ejemplo al menos 100.

Esta mezcla contiene también una fracción de cadenas con un tiempo de relajación de 100 segundos, de alta viscosidad, como por ejemplo al menos 0,7. Las cadenas con largos tiempos de relajación no se pueden relajar durante el tiempo del ciclo del experimento de cizalladura oscilatoria de ángulo pequeño y dan lugar a viscosidades altas para una cizalladura cero.

Además, la presente mezcla formada dentro del reactor tiene un índice de endurecimiento por deformación (SHI) de al menos 1,8, habitualmente al menos 2,0, tal como al menos 2,5.

Otras propiedades típicas de la presente mezcla de polímeros, formada dentro del reactor incluyen:

- peso molecular medio ponderado de al menos 150.000 g/mol,
- calor de fusión, ΔH_f , de 80 J/g o menos, tal como 20 a 80 J/g, preferiblemente 70 J/g o menos, tal como 30 a 70 J/g,

- al menos el 90% en peso, tal como el 95% en peso, y normalmente el 100% en peso, de la mezcla es soluble en xileno a reflujo,
 - una tensión a rotura (medida mediante ASTM D 638, a 23°C) de al menos 14 MPa. La tensión a rotura se define como la máxima tensión en la curva tensión-deformación,
- 5 - una deformación en rotura (medida mediante ASTM D 638, a 23°C) de al menos 4.

Procedimiento para producir la mezcla de polímeros

La mezcla de polímeros formada dentro del reactor, descrita en la presente memoria descriptiva, se puede producir poniendo en contacto inicialmente el propileno solo, en una primera etapa de reacción, con un catalizador de polimerización capaz de producir un polipropileno cristalino que tiene una cristalinidad del 20% o más. Al menos una parte del contenido de la primera etapa de reacción es sometido luego a una segunda etapa de reacción junto con etileno y, opcionalmente, con propileno adicional para producir un copolímero de etileno/propileno semicristalino, en presencia del polipropileno producido.

En una realización, la segunda etapa de reacción emplea el mismo sistema catalizador que la primera etapa de reacción, sin suministrarse ningún catalizador adicional a la segunda etapa de reacción. Como alternativa, una cantidad adicional del mismo sistema catalizador usado en la primera etapa de reacción se puede introducir en la segunda etapa de reacción. Generalmente, se suministra a la primera etapa de reacción entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 90%, tal como entre aproximadamente el 20% y aproximadamente el 80%, por ejemplo entre aproximadamente el 30% y aproximadamente el 70% de catalizador total, suministrándose el resto a la segunda etapa de reacción. La relación molar del catalizador suministrado a la primera etapa de reacción respecto al catalizador suministrado a la segunda etapa de reacción, depende de los requisitos de uso final de la mezcla de polímeros formada dentro del reactor.

En otra realización, el sistema catalizador incluye un primer catalizador de polimerización introducido en la primera etapa de reacción, y un segundo catalizador de polimerización diferente al primer catalizador y capaz de producir una poli(alfa-olefina) que tiene una cristalinidad del 5% o más, introducido en la segunda etapa de reacción. La relación molar del primer catalizador de polimerización respecto al segundo catalizador de polimerización es, generalmente, de 5:95 a 95:5, dependiendo de la aplicación y de otras variables del procedimiento. La mezcla íntima resultante entre los diferentes componentes de la mezcla de polímeros formada dentro del reactor proporciona una excelente unión entre fases y unas propiedades mecánicas potenciadas.

Habitualmente, todo el propileno se introduce en la primera etapa de reacción. Como alternativa, la alimentación de propileno se divide entre la primera y la segunda etapa de reacción. Generalmente entre aproximadamente el 30% y aproximadamente el 100%, tal como entre aproximadamente el 40% y aproximadamente el 80%, por ejemplo entre aproximadamente el 50% y aproximadamente el 70%, tal como entre aproximadamente el 45% y aproximadamente el 55% del propileno total es suministrado a la primera etapa de reacción, suministrándose el resto a la segunda etapa de reacción. Generalmente, la relación molar de propileno respecto al etileno en la segunda etapa de reacción es de 1:1 o menos, tal como de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 0,1:1.

En una realización, el catalizador empleado para producir el segundo componente polimérico es el mismo que, o es compatible con, el catalizador usado para producir el primer componente polimérico termoplástico. En tal caso, la primera y la segunda etapas de polimerización se pueden realizar secuencialmente en la misma zona de reacción o se pueden efectuar en zonas, por separado, de un reactor con múltiples zonas, o en reactores separados conectados en serie, transfiriéndose todo el efluente procedente de la primera zona de polimerización, que incluye algún catalizador activo, a la segunda zona de polimerización. Se puede añadir luego un catalizador adicional, según sea necesario, a la segunda etapa de polimerización. En una realización, el presente procedimiento se realiza en dos o más reactores tubulares o de depósito agitado, de flujo continuo, conectados en serie, usando catalizadores metalocénicos.

Como se describió anteriormente el contenido de la primera etapa del reactor se puede transferir a la segunda etapa del reactor, y llega a ser una parte del medio de reacción en la segunda etapa de reacción. El sistema catalizador empleado en la primera etapa del reactor está todavía activo para continuar la reacción de polimerización en la segunda etapa del reactor. Como alternativa, una parte o la totalidad del disolvente y de los monómeros sin reaccionar se retiran del efluente de polimerización en la primera etapa del reactor, y el polímero y el resto del disolvente y de los monómeros se transfieren a la segunda etapa del reactor. Esto se puede llevar a cabo en un sistema con dos reactores en serie y un separador primario entre los dos reactores. Este esquema de procedimiento permite también el control independiente de la temperatura de polimerización en la primera y en la segunda etapa de polimerización.

Se apreciará que, aunque la discusión anteriormente expuesta se refiere únicamente a la primera y a la segunda etapa de polimerización, se podrán emplear más etapas de reacción, dividiéndose la alimentación de la segunda etapa de reacción entre las etapas adicionales de reacción. Sin embargo, desde un punto de vista económico, tales etapas adicionales de reacción tienen a añadir costes.

Mediante el presente procedimiento de polimerización se pueden producir polímeros con distribuciones bimodales del peso molecular y de la composición, por ejemplo controlando las condiciones de la polimerización en la primera y en la segunda etapa de polimerización y/o seleccionando el catalizador de la primera y la segunda polimerización, por ejemplo usando múltiples catalizadores en cada etapa de polimerización. Se pueden obtener también las distribuciones bimodales del peso molecular y de la composición del segundo polímero cuando se usan diferentes catalizadores en la primera y en la segunda etapa de polimerización, y el catalizador empleado en la primera etapa de polimerización es transferido a la segunda etapa de polimerización para la producción de polímeros de bloque ramificados.

La cantidad de segundo polímero respecto al primer polímero puede variar ampliamente dependiendo de la naturaleza de los polímeros y del pretendido uso de la mezcla final de los polímeros. En particular, sin embargo, una ventaja del presente procedimiento es la aptitud de ser capaz de producir una mezcla de polímeros en la que el segundo polímero comprende más del 50% en peso, tal como más del 60% en peso, por ejemplo más del 70% en peso, de la mezcla total de polímeros.

En una realización alternativa, el primer paso de la polimerización es sustituido por el uso de un polímero pre-elaborado, al menos parte del cual tiene extremos de cadena reactivos polimerizables. El polímero pre-elaborado se puede producir en un sistema por separado o puede ser un producto que se puede conseguir comercialmente. El polímero termoplástico cristalino se puede disolver en un disolvente y añadirse luego a un medio de reacción para el segundo paso de polimerización. El polímero termoplástico cristalino se puede moler también para dar un polvo fino que se añade luego al medio de reacción para el segundo paso de polimerización.

Se puede usar cualquier procedimiento de polimerización conocido para producir la presente mezcla de polímeros. Los métodos de polimerización incluyen fase en solución, a alta presión, en lodos, gaseosa, en masa, en suspensión, supercrítica, o una combinación de ellas, usando un sistema catalizador metalocénico de sitio único. Los catalizadores también pueden estar en forma de una solución homogénea, en un soporte, o una combinación de ellos. La polimerización se puede llevar a cabo mediante un proceso en continuo, semicontinuo, o por cargas, y puede incluir el uso de agentes de transferencia de cadena, agentes lanzadera de cadena (tal como el dietil-cinc), eliminadores, u otros aditivos semejantes según se consideren aplicables. Por proceso en continuo se entiende que hay una adición continua al sistema reactor, y una retirada de las sustancias reaccionantes y de los productos del sistema reactor. Los procesos en continuo pueden operar en estado estacionario, es decir, la composición del efluente permanece fija con el tiempo si el caudal, la temperatura/presión y la composición permanecen invariables. Por ejemplo, un proceso en continuo para producir un polímero será uno donde las sustancias reaccionantes se introduzcan de forma continua en uno o más reactores y el producto polimérico sea retirado de forma continua.

Preferiblemente, la polimerización se realiza en un reactor continuo de depósito agitado. También se pueden usar reactores tubulares equipados con los accesorios para introducir de forma escalonada las alimentaciones, los catalizadores y los eliminadores. Generalmente, los reactores de polimerización se agitan para reducir o evitar gradientes de concentración. Los ambientes de reacción incluyen el caso en donde el monómero, o monómeros, actúan como diluyente o disolvente así como el caso en donde se usa un hidrocarburo líquido como diluyente o disolvente. Los líquidos hidrocarbonados preferidos incluyen tanto fluidos alifáticos como aromáticos tales como nafta virgen ligero desulfurado, y alcanos tales como propano, isobutano, butanos mixtos, hexano, pentano, isopentano, isohexano, ciclohexano, isooctano, y octano. En una realización alternativa se usa un material perfluorocarbonado o hidrof fluorocarbonado como el disolvente o el diluyente.

En una realización, la primera etapa de polimerización se realiza mediante polimerización en suspensión y la segunda etapa de polimerización se realiza en un proceso en solución y en continuo.

Las condiciones del procedimiento de polimerización se seleccionan generalmente para promover la producción de macromonómeros reactivos en el primer paso de polimerización y la incorporación de las ramificaciones laterales a la cadena principal en el segundo paso de polimerización. Para algunos catalizadores metalocénicos, las altas temperaturas de polimerización en el primer paso de polimerización aumentan la población de polipropilenos macromonómeros reactivos. Los macromonómeros reactivos necesitan también ser solubles en el medio de reacción, en el segundo paso de polimerización para que se puedan reincorporar a las cadenas crecientes cuando se emplea un procedimiento en solución. También es importante la realización de una mezcla adecuada en el segundo paso de polimerización para asegurar el contacto apropiado de los macromonómeros reactivos con las moléculas de cadena principal creciente. La conversión superior de monómeros, o la baja concentración de monómeros en el segundo paso de polimerización, incrementan también la incorporación de macromonómeros reactivos por encima de la inserción de monómeros.

Las condiciones adecuadas para la polimerización en cada etapa de reacción incluyen una temperatura desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 250°C, tal como desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 150°C, por ejemplo desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 150°C, y una presión de 0,1 MPa o más, tal como 2 MPa o más. El límite superior de la presión no se restringe de manera crítica, pero habitualmente es de 200 MPa o menos, tal como 120 MPa o menos, excepto al operar en fase supercrítica después de que la presión y la temperatura estén por encima del punto crítico del medio de reacción en cuestión (habitualmente por encima de 95°C y 4,6 MPa para polimerizaciones de propileno). Para más información sobre el transcurso de las

polimerizaciones supercríticas, véase la Publicación de Patente Internacional N° WO 2004/026921. El control de la temperatura en el reactor se obtiene generalmente equilibrando el calor de polimerización con el enfriamiento del reactor a través de las camisas exteriores o de los serpentines de enfriamiento del reactor, la auto-refrigeración, alimentaciones previamente enfriadas, vaporización del medio líquido (diluyente, monómeros o disolvente) o combinaciones de los tres. También se pueden usar reactores adiabáticos con alimentaciones enfriadas previamente.

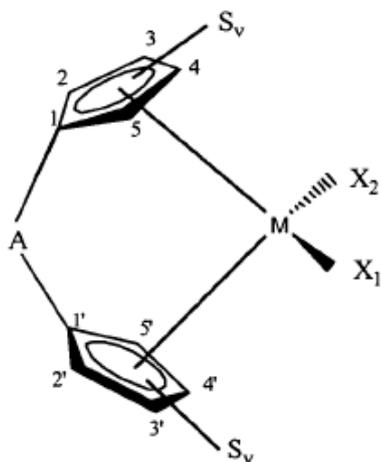
Generalmente, la temperatura empleada en la segunda zona de reacción es inferior a la temperatura empleada en la primera zona de reacción, habitualmente en al menos 10°C, tal como al menos 20°C. En una realización, la temperatura empleada en la primera zona de reacción está entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 140°C, y la temperatura empleada en la segunda zona de reacción está entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 120°C.

Se puede recuperar un polímero del efluente del primer paso de polimerización o del segundo paso de polimerización separando el polímero de los otros componentes del efluente usando medios convencionales de separación. Por ejemplo, se puede recuperar el polímero de cualquier efluente mediante la coagulación con un no-disolvente tal como el metanol, alcohol isopropílico, acetona, o alcohol n-butílico, o el polímero se puede recuperar eliminando el disolvente u otro medio con calor u vapor. Se puede incorporar al polímero uno o más de los aditivos convencionales, tales como antioxidantes, durante el procedimiento de recuperación. Los posibles antioxidantes incluyen fenil-beta-naftilamina; di-terc-butilhidroquinona, fosfato de trifenilo, difenilamina heptilada, 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butil)fenol, y 2,2,4-trimetil-6-fenil-1,2-dihidroquinolina. Se prevén también otros métodos de recuperación tales como el uso de una temperatura de solución crítica inferior (LCST) seguido de una desvolatilización. El catalizador se puede desactivar como parte del procedimiento de separación para reducir más, o eliminar, la polimerización descontrolada aguas debajo de los procesos de recuperación del polímero. La desactivación se puede efectuar mezclando con sustancias polares adecuadas tales como agua, cuyo efecto residual que sigue al reciclado se puede contrarrestar mediante tamices o sistemas de eliminación.

El catalizador empleado en la primera etapa de reacción será capaz de producir polímeros con extremos de cadena insaturados y reactivos, preferiblemente al menos el 40% de insaturación vinílica, basada en el total de extremos de cadena insaturados olefínicos (como alternativa al menos el 50%, como alternativa al menos el 60%), mientras que el catalizador usado en la segunda etapa de reacción será capaz de incorporar el macromonomero polimerizable en la cadena creciente para formar polímeros de bloque ramificados. Los catalizadores pueden estar en forma de una solución homogénea, en un soporte, o en una combinación de ellos. Se conoce una amplia variedad de compuestos de metales de transición que, cuando se activan con un activador adecuado, polimerizarán selectivamente alfa-olefinas para producir o bien polímeros cristalinos o polímeros amorfos. Para una discusión completa de tales compuestos se toma como referencia la Publicación de Patente Internacional N° WO 2004/046214, publicada el 3 de junio de 2004, cuyo contenido completo se incorpora en la presente memoria descriptiva como referencia.

Preferiblemente, el primer homopolímero de propileno se elabora con un catalizador de polimerización, tal como un catalizador metalocénico activado, que forma esencialmente, o sustancialmente, secuencias isotácticas de propileno.

Los catalizadores metalocénicos capaces de producir poli(alfa-olefinas) cristalinas, tales como homopolímeros de propileno cristalinos, incluyen los que obedecen la siguiente fórmula general (1):



Fórmula (1)

40

en la que

M es un átomo de metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6, o un átomo de metal lantánido, o un átomo de metal actínido, preferiblemente un átomo de metal de transición del Grupo 4 seleccionado de titanio, circonio o hafnio; cada anillo ciclopentadienilo (Cp) está sustituido con de cero a cuatro grupos sustituyentes S_v , siendo cada grupo sustituyente S_v , independientemente, un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, elementos del grupo del nitrógeno sustituidos, elementos del grupo del carbono sustituidos o radicales halógeno, con tal que se puedan juntar dos grupos S_v adyacentes para formar un anillo C_4 a C_{20} para dar un ligando policíclico saturado o insaturado, en el que el subíndice "v" indica el átomo de carbono del anillo Cp al cual se une el sustituyente; A es un grupo puente; y X_1 y X_2 son, independientemente, radicales hidruro, radicales hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo sustituidos, radicales halocarbilo, radicales halocarbilo sustituidos, y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo y sustituidos con halocarbilo, radicales disustituidos del grupo del nitrógeno, o radicales sustituidos del grupo del carbono; o X_1 o X_2 se juntan y se unen al átomo metálico para formar un anillo metalocíclico que contiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o X_1 y X_2 juntos pueden ser un ligando olefínico, diolefínico, o arínico; o cuando se usan activadores de ácido de Lewis, tales como metilalumoxano, que son capaces, como se describió anteriormente, de donar un ligando X_1 al componente de metal de transición; X_1 y X_2 pueden ser, independientemente, halógeno, alcóxido, arilóxido, amida, fosfida, u otro ligando aniónico univalente, o ambos, X_1 y X_2 , se pueden juntar también para formar un ligando quelante aniónico con la condición de que X_1 y X_2 no sean un anillo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, preferiblemente X_1 y X_2 son halógeno o radicales hidrocarbilo, tales como cloruro, bromuro, metilo, etilo, propilo, o butilo.

Convenientemente, A es un grupo puente que contiene boro o un elemento del Grupo 14, 15 ó 16. Ejemplos de grupos puente adecuados incluyen R'_2C , R'_2Si , R'_2Ge , $R'_2CCR'_2$, $R'_2CCR'_2CR'_2$, $R'_2CCR'_2CR'_2CR'_2$, $R'C=CR'$, $R'C=CR'_2CR'_2$, $R'_2CCR'=CR'_2CR'_2$, $R'C=CR'_2CR'_2=CR'$, $R'C=CR'_2CR'_2CR'_2$, $R'CSiR'_2$, $R'_2SiSiR'_2$, $R'_2CSiR'_2CR'_2$, $R'_2SiCR'_2SiR'_2$, $R'C=CR'_2SiR'_2$, $R'_2CGeR'_2$, $R'_2GeGeR'_2$, $R'_2CGeR'_2CR'_2$, $R'_2GeCR'_2GeR'_2$, $R'_2SiGeR'_2$, $R'C=CR'_2GeR'_2$, $R'B$, R'_2C-BR' , $R'_2C-Br'-CR'_2$, $R'N$, $R'P$, O , S , Se , $R'_2C-O-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-O-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-O-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-O-CR'_2=CR'$, $R'_2C-S-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-S-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-S-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-S-CR'_2=CR'$, $R'_2C-Se-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-Se-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-Se-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-Se-CR'_2=CR'$, $R'_2C-N-CR'_2$, $R'_2C-NR'-CR'_2$, $R'_2C-NR'-CR'_2CR'_2$, $R'_2CR'_2C-NR'-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-P=CR'$, y $R'_2C-PR'-CR'_2$, donde R' es hidrógeno o un sustituyente que contiene hidrocarbilo C_1-C_{20} , hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, sililcarbilo, o germilcarbilo y, opcionalmente, se pueden juntar dos o más R' adyacentes para formar un sustituyente cíclico o policíclico, sustituido o no sustituido, saturado, parcialmente insaturado o aromático. Los ejemplos preferidos para el grupo puente, Y, incluyen CH_2 , CH_2CH_2 , $C(CH_3)_2$, O , S , $SiMe_2$, $SiPh_2$, $SiMePh$, $Si(CH_2)_3$ y $Si(CH_2)_4$.

Los compuestos de metal de transición preferidos para producir poli(alfa-olefinas) que tienen carácter isotáctico potenciado son los de la fórmula 1, donde los grupos S_v se eligen independientemente de manera que la estructura metalocénica 1) no tiene plano de simetría que contiene el centro metálico, y 2) tiene un eje C_2 de simetría a través del centro metálico. Estos complejos, $rac-Me_2Si(indenil)_2ZrMe_2$ y $rac-Me_2Si(indenil)_2HfMe_2$, son bien conocidos en la técnica y, generalmente, producen polímeros isotácticos con alto grado de estero-regularidad. De manera similar otra clase preferida de compuestos de metales de transición que pueden producir polímeros isotácticos útiles en la presente memoria descriptiva son los catalizadores de monociclopentadienilo descritos en la Patente de EE.UU. N° 5.026.798, que se incorpora en la presente memoria descriptiva como referencia. Se puede encontrar una descripción detallada de compuestos catalizadores y selecciones de catalizadores adecuados en la Solicitud de Patente Publicada de EE.UU. N° 2004/0217614, publicada el 1 de julio de 2004, que se incorpora en la presente memoria descriptiva como referencia.

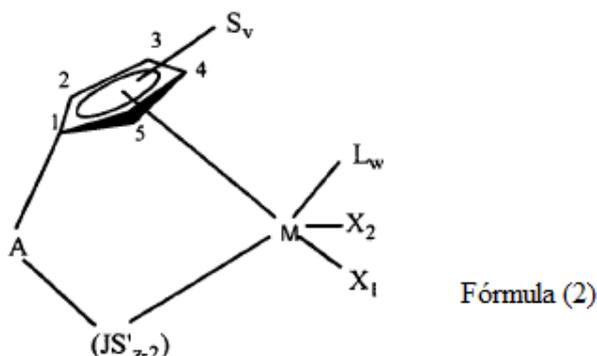
De manera similar, existen compuestos de metales de transición que proporcionan control de la tacticidad donde hay sustituyentes S_v de volumen suficientemente estérico como para restringir la rotación de los ligandos ciclopentadienílicos, de manera que se satisfacen las condiciones de simetría anteriormente mencionadas. Los metalocenos racémicos quirales preferibles de este tipo incluyen bis(triciclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-2,5-dienil)circonio y hafnio-dimetilo, bis((1R)-9,9-dimetiltriciclo[6.1.1.0^{2,6}]deca-2,5-dienil)circonio-dimetilo, bis(triciclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-2,5,8-trienil)circonio-dimetilo, bis(triciclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-2,5,8-circonio y hafnio-dimetilo y bis((1R,8R)-7,7,9,9-tetrametil[6.1.1.0^{2,6}]deca-2,5-dienil)circonio y hafnio-dimetilo.

Los compuestos de metales de transición particularmente preferidos para producir poli(alfa-olefinas) cristalinas son metalocenos racémicos, tales como dicloruro de rac -dimetilsiladil(2-isopropil-1,4-fenilindenil)₂-circonio, dicloruro de rac -dimetilsiladil(2-isopropil-1,4-[1-naftil]indenil)₂-circonio, dicloruro de rac -dimetilsiladil(2-isopropil-1,4-[3,5-dimetilfenil]indenil)₂-circonio; dicloruro de rac -dimetilsiladil(2-isopropil-1,4-[orto-metil-fenil]indenil)₂-circonio, dicloruro de rac -dimetilsilil-bis-(2-metil-4-fenilindenil)-circonio, dicloruro de rac -dimetilsiladil-bis-(2-metil-4-naftilindenil)-circonio, dicloruro de rac -dimetilsiladil(2-isopropil-4-[3,5-dit-butil-fenil]indenil)₂-circonio, dicloruro de rac -dimetilsiladil(2-isopropil-4-[ortofenil-fenil]indenil)₂-circonio, dicloruro de rac -difenilsiladil(2-metil-4-[1-naftil]indenil)₂-circonio, y dicloruro de rac -bifenilsiladil(2-isopropil-4-[3,5-di-t-butil-fenil]indenil)₂-circonio. También se contemplan las variantes alquiladas de estos metalocenos (por ejemplo di-metilo, en vez de dicloruro), que vienen dictadas por la elección del sistema de activación del catalizador. Estas y otras composiciones metalocénicas están descritas con detalle en las Patentes de EE.UU. números, 6.376.407, 6.376.408, 6.376.409, 6.376.410, 6.376.411, 6.376.412, 6.376.413, 6.376.627, 6.380.120, 6.380.121, 6.380.122, 6.380.123, 6.380.124, 6.380.330, 6.380.331, 6.380.334, 6.399.723 y 6.825.372.

Los compuestos de metales de transición adecuados para la producción de poli(alfa-olefinas) que tienen un potenciado carácter sindiotáctico son los de la fórmula 1 donde los sustituyentes S_v se eligen independientemente, de manera que los ligandos Cp tienen un volumen estérico sustancialmente diferente. Con el fin de producir un polímero sindiotáctico, es importante la forma de los grupos sustituidos sobre los anillos Cp. Por eso, por diferencia estérica, o estéricamente diferentes, se pretende implicar la diferencia entre las características estéricas de los ligandos A y E que da como resultado que cada uno va a ser simétrico con respecto al grupo puente Y, pero diferentes con respecto a cada uno de los otros, controlando por ello el acceso de cada unidad monómera sucesiva que se añade a la cadena polimérica. La diferencia estérica entre los ligandos A y E actúa para bloquear el acceso del monómero de una forma aleatoria de manera que el monómero se añade a la cadena polimérica en la configuración sindiotáctica.

Los compuestos de metales de transición preferibles para la producción de polímeros sindiotácticos son los de la fórmula 1 donde los sustituyentes S_v se eligen independientemente, de manera que 1) la diferencia estérica entre los ligandos A y E se maximiza, y 2) queda un plano de simetría a través del centro metálico y los átomos de carbono C_1 y C_1' de los anillos Cp de la fórmula 1. Por eso, se prefieren complejos tales como $Me_2C(\eta^5-C_5H_4)(1\text{-fluorenil})MMe_2$ (donde $M = Ti, Zr, o Hf$) que poseen esta simetría y que, generalmente, producen el polímero sindiotáctico con grados más altos de estero-regularidad que los sistemas similares, pero menos simétricos. Además, en la ecuación anterior, el 1-fluorenilo se puede sustituir con 3,8-di-t-butilfluorenilo, octahidrofluorenilo o 3,3,6,6,9,9,12,12-octametil-4,4,5,5,10,10,11,11-octahidrodibenzo[b,h]fluoreno. Debido a que los pre-catalizadores de este tipo pierden su capacidad para controlar la estero-regularidad del polímero bajo condiciones de reacción a alta temperatura, para asegurar una cristalinidad más alta en el material se requiere usar estos catalizadores a temperaturas del reactor más bajas, preferiblemente a temperaturas por debajo de $80^\circ C$.

Los compuestos de metales de transición adecuados para producir el segundo componente polimérico de la mezcla formada dentro del reactor son compuestos de metales de transición mono-ciclopentadienílicos que obedecen a la fórmula (2):



en la que M es un átomo de metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6, o un átomo de metal lantánido, o un átomo de metal actínido, preferiblemente un átomo de metal de transición del Grupo 4 seleccionado de titanio, circonio o hafnio; S_v es el mismo que en la fórmula 1, donde el subíndice "v" indica el átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se une el sustituyente, y donde puede haber cero, dos o cuatro sustituyentes, S_v , sobre el anillo ciclopentadienilo con tal que el anillo ciclopentadienilo esté simétricamente sustituido (como se define más adelante); (JS'_{z-2}) es un ligando heteroatómico en el que J es un elemento del Grupo 15 de la Tabla Periódica de los Elementos con un número de coordinación de 3, o un elemento del Grupo 16 con un número de coordinación de 2, S' es un grupo radical que es un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, u organometaloide sustituido con halocarbilo; y z es el número de coordinación del elemento J; A es un grupo puente como se definió anteriormente; X_1 y X_2 son los mismos que en la fórmula 1; L es un ligando olefínico, diolefínico, arínico, amino, fosfino, éter, o sulfuro, o cualquier otra base neutra de Lewis; a condición de que L pueda ser un segundo compuesto de metal de transición del mismo tipo, de manera que los dos centros metálicos M y M^* están puenteados por X_1 y X'_1 , en el que M^* tiene el mismo significado que M, X'_1 tiene el mismo significado que X_1 , y w es un número entero de 0 a 3.

"Simétricamente sustituido" en relación con los ligandos S de la fórmula (2) se define que significa que el anillo ciclopentadienilo está sustituido en las posiciones 2 y 5, y/o en las posiciones 3 y 4, con grupos S_v que son de aproximadamente el mismo volumen estérico. Habitualmente, el tamaño de estos grupos S_v está dentro de 2 carbonos uno del otro. Por eso, un ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 2 y 5 con metilo y etilo respectivamente, o sustituidos en las posiciones 3 y 4 con hexilo y octilo, respectivamente, se considerará simétrico. Asimismo, el anillo ciclopentadienilo puede estar sustituido en la totalidad de los cuatro sitios con grupos S_v y ser considerado simétrico siempre que cada uno de los pares simétricos sea de volumen estérico similar. Además, se pueden unir dos grupos adyacentes S_v , en las posiciones 3 y 4, para formar un anillo con tal que el nuevo anillo esté también simétricamente sustituido.

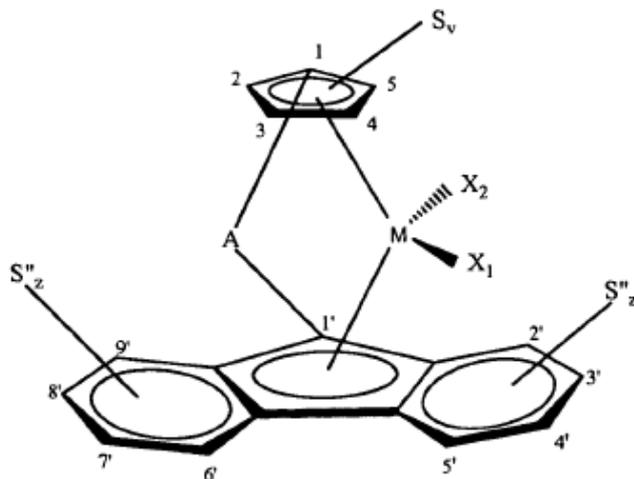
Se conocen sistemas catalizadores que incluyen compuestos de metales de transición del tipo definido por la fórmula (2) que transmiten 2,1-errores cuando incorporan alfa-olefinas C3 y superiores. Los compuestos donde S' está unido a un ligando (J) de nitrógeno por medio de un carbono terciario (por ejemplo cuando S' es terc-butilo o 1-adamantilo) tienen menos de 2,1-errores que cuando S' está unido al ligando (J) de nitrógeno por medio de un carbono primario (por ejemplo cuando S' es n-butilo, metilo, o bencilo) o un carbono secundario (por ejemplo cuando S' es ciclododecilo, ciclohexilo, o sec-butilo). Los 2,1-errores en la cadena principal del polímero transmiten unidades (CH₂)₂ que pueden ser beneficiosas para las propiedades del polímero. Los polímeros de este tipo, la caracterización de tales polímeros y los sistemas catalizadores usados para producir tales polímeros están descritos en la Patente de EE.UU. Nº 5.723.560, que se incorporan en la presente memoria descriptiva como referencia. Se pueden producir versiones de Mw más bajas cambiando las condiciones del procedimiento, por ejemplo aumentando la temperatura del reactor.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitadores, de los metallocenos monociclopentadienílicos del tipo descrito en la anterior fórmula (2) son:

- $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-Si(ciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)}_2$
- 15 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-Si(3-terc-butilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)}_2$
- $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-Si(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)}_2$
- $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-C(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)}_2$
- $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-Si(tetrametilciclopentadienil)(1-terc-butilamido)M(R)}_2$
- $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-Si(fluorenil)(1-terc-butilamido)M(R)}_2$
- 20 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-Si(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M(R)}_2$
- $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{-C(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M(R)}_2$

en los que M se selecciona de un grupo consistente en Ti, Zr, y Hf, en la que R se selecciona de Cl y CH₃.

Además, algunos catalizadores que producen poli(alfa-olefinas) sindiotácticas a temperaturas más bajas, producirán, virtualmente, poli(alfa-olefinas) no cristalinas a temperaturas más altas. Los compuestos de metales de transición preferidos de este tipo se ilustran en la fórmula (3):



Fórmula (3)

en la que M es un átomo de metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6, o un átomo de metal lantánido, o un átomo de metal actínido, preferiblemente un átomo de metal de transición del Grupo 4 seleccionado de titanio, circonio o hafnio; Sv es el mismo que en la fórmula 1, donde el subíndice "v" indica el átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se une el sustituyente, y donde puede haber cero, dos o cuatro sustituyentes, Sv, sobre el anillo ciclopentadienilo con tal que el anillo ciclopentadienilo esté simétricamente sustituido (como se define más adelante); cada grupo sustituyente S'' es, independientemente, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, u organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, elementos del grupo del nitrógeno disustituidos, elementos del grupo del carbono sustituidos o radicales halógeno, con tal que se puedan juntar dos grupos S'' adyacentes para formar un anillo C₄ a C₂₀ para dar un ligando policíclico saturado o insaturado; el subíndice "z" indica el átomo de carbono sobre el anillo fluorenilo al que el sustituyente está unido y donde puede haber cero a siete sustituyentes, S'', sobre el anillo fluorenilo; y A es un grupo puente como se definió anteriormente, X₁ y X₂ son como se definieron anteriormente.

“Simétricamente sustituido” en relación con los ligandos S_v de la fórmula (3) se define que significa que el anillo ciclopentadienilo está sustituido en las posiciones 2 y 5, y/o en las posiciones 3 y 4 con grupos S_v que son de aproximadamente el mismo volumen estérico. Habitualmente, los tamaños de estos grupos S_v están dentro de 2 carbonos uno del otro. Por eso, un ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 2 y 5 con metilo y etilo respectivamente, o sustituidos en las posiciones 3 y 4 con hexilo y octilo, respectivamente, se considerarán simétricos. Asimismo, el anillo ciclopentadienilo puede estar sustituido en la totalidad de los cuatro sitios con grupos S_v y ser considerado simétrico siempre que cada uno de los pares simétricos sea de volumen estérico similar. Además, se pueden unir dos grupos adyacentes S_v , en las posiciones 3 y 4, para formar un anillo con tal que el nuevo anillo esté también simétricamente sustituido.

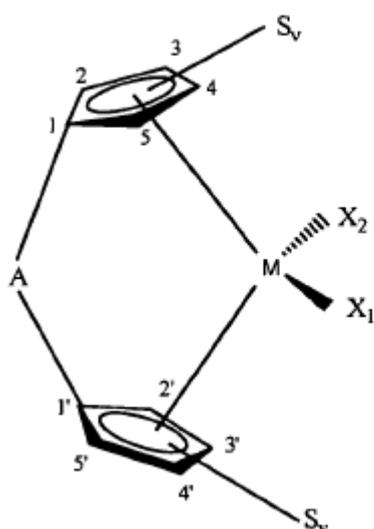
- 10 Preferiblemente, los precursores metalocénicos para producir poli(alfa-olefinas) que tienen carácter muy amorfo (cuando se usan como catalizadores bajo condiciones de temperatura del reactor más altas) son las de la fórmula (3) donde los S_v se eligen independientemente de manera que la estructura metalocénica tenga un plano de simetría que contiene el centro metálico y que divide en dos los anillos Flu y Cp. El ligando A no necesita ser simétrico – por ejemplo el dimetilsililo o el metilfenilsililo no afectará la estereoquímica del polímero producido. Debido al emplazamiento distante de los sustituyentes S” en el anillo fluorenilo, estos sustituyentes no necesitan estar situados simétricamente sobre el anillo fluorenilo. Por lo tanto, el anillo fluorenilo puede estar sustituido hasta con 7 sustituyentes que pueden ser los mismos o diferentes.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitadores, de los metalocenos ciclopentadienílicos asimétricos del tipo descrito en la anterior fórmula (3), para la invención, son:

- 20 $\mu-(C_6H_5)_2-C(\text{ciclopentadienil})(\text{fluorenil})M(R)_2$
 $\mu-(C_6H_5)_2-C(3\text{-metilciclopentadienil})(\text{fluorenil})M(R)_2$
 $\mu-(CH_3)_2-C(\text{ciclopentadienil})(\text{fluorenil})M(R)_2$
 $\mu-(C_6H_5)_2-C(\text{ciclopentadienil})(2\text{-metilindenil})M(CH_3)_2$
 $\mu-(C_6H_5)_2-C(3\text{-metilciclopentadienil})(2\text{-metilindenil})M(Cl)_2$
- 25 $\mu-(p\text{-trietilsililfenil})_2-C(\text{ciclopentadienil})(3,8\text{-di-}t\text{-butilfluorenil})M(R)_2$
 $\mu-(C_6H_5)_2-C(\text{ciclopentadienil})(2,7\text{-dimetilindenil})M(CH_3)_2$
 $\mu-(CH_3)_2-C(\text{ciclopentadienil})(2,7\text{-dimetilindenil})M(CH_3)_2,$

en los que M se elige del grupo consistente en Zr, y Hf, y R se elige del grupo consistente en Cl y CH_3 .

Además, se pueden usar compuestos de fórmula (4) para producir el componente polimérico amorfo:



Fórmula (4)

- 30 en la que M es un átomo de metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6, o un átomo de metal lantánido, o un átomo de metal actínido, preferiblemente un átomo de metal de transición del Grupo 4 seleccionado de titanio, circonio o hafnio; S_v es el mismo que en la fórmula 1, donde el subíndice “v” indica el átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se une el sustituyente, y donde puede haber cero, dos o cuatro sustituyentes, S_v , sobre el

anillo ciclopentadienilo con tal que los anillos ciclopentadienilo estén simétricamente sustituido (como se define más adelante); y A, X₁ y X₂ son los mismos que los definidos en la fórmula 1.

“Simétricamente sustituido” en relación con los ligandos S_v de la fórmula (4) se define que significa que la estructura metalocénica tiene un plano de simetría que divide en dos M y A. Por eso, donde los anillos ciclopentadienilo incluyen sustituyentes, estarán sustituidos en las posiciones 2 y 2', y/o las posiciones 3 y 3', y/o las posiciones 4 y 4', y/o las posiciones 5 y 5', con grupos S que son de aproximadamente el mismo volumen estérico. Habitualmente, los tamaños de estos grupos S_v están dentro de 2 carbonos uno del otro. Por eso, los anillos ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 2 y 2' con metilo y etilo, respectivamente, o sustituidos en las posiciones 3 y 3' con hexilo y octilo, respectivamente, se considerarán simétricos. Asimismo, los anillos ciclopentadienilo pueden estar sustituidos en la totalidad de los cuatro sitios con grupos S_v y ser considerados simétrico siempre que cada uno de los pares simétricos sea de volumen estérico similar. Además, se pueden unir dos grupos adyacentes S_v, en las posiciones 3 y 4, para formar un anillo con tal que el nuevo anillo esté también simétricamente sustituido.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitadores, de los compuestos de metales de transición de fórmula (4) son los isómeros racémicos de:

- 15 $\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{-Si(indenil)}_2\text{M(Cl)}_2$
 $\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{-Si(indenil)}_2\text{M(CH}_3\text{)}_2$
 $\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{-Si(tetrahidroindenil)}_2\text{M(Cl)}_2$
 $\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{-Si(tetrahidroindenil)}_2\text{M(CH}_3\text{)}_2$
 $\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{-Si(indenil)}_2\text{M(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$
 20 $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{-Si(indenil)}_2\text{M(CH}_3\text{)}_2$

en los que M se elige del grupo consistente en Zr y Hf.

Los compuestos de metales de transición anteriormente descritos, habitualmente se activan de diversas maneras para producir compuestos que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará olefinas. Para los fines de esta memoria descriptiva de la patente y de las reivindicaciones adjuntas, los términos “cocatalizador” y “activador” se usan en la presente memoria descriptiva de manera intercambiable y se definen que van a ser cualquier compuesto que pueda activar uno cualquiera de los compuestos catalizadores anteriormente descritos, que convierte el compuesto catalizador neutro en un catión del compuesto catalizador catalíticamente activo. Los activadores no limitadores incluyen, por ejemplo, alumoxanos, aluminio-alquilos, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores convencionales. Los activadores preferidos incluyen habitualmente compuestos de alumoxano, compuestos de alumoxano modificados, y compuestos precursores aniónicos ionizantes que extraen un ligando metálico reactivo, con enlace que hacen catiónico al complejo metálico y que proporcionan un equilibrio de carga no coordinante o un anión débilmente coordinante.

Los alumoxanos son compuestos generalmente oligoméricos que contienen subunidades $\text{-Al(R}^1\text{)-O-}$, donde R¹ es un grupo alquilo. Ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores del catalizador, concretamente cuando el ligando extraíble es un haluro, alcóxido o amida. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados.

Los alumoxanos se pueden producir mediante la hidrólisis de los respectivos compuestos de trialquilaluminio. El MMAO se puede producir mediante la hidrólisis del trimetilaluminio y trialquilaluminio superiores tal como el tri-isobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una diversidad de métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados, de los que hay ejemplos no limitadores descritos en las Patentes de EE.UU. números 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.57.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.371.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346, y las Publicaciones Europeas EP-A-0561476, EP-B-0279586, EP-A-0594218 y EP-B1-0586665, y las Publicaciones PCT números WO 94/10180 y WO 99/15534, todas ellas se incorporan completamente en la presente memoria descriptiva como referencia. Puede ser preferible usar un metilalumoxano visualmente claro. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una solución clara o decantar un alumoxano claro a partir de la solución turbia. Otro alumoxano particularmente útil es un cocatalizador de metil-alumoxano (MMAO) de tipo 3A (que se puede conseguir comercialmente de Akzo Chemicals, Inc., con el nombre comercial Modified Methylalumoxane type 3A, y está descrito en la Patente de EE.UU. N° 5.041.584).

Además, o en lugar, de alumoxanos, los compuestos de metales de transición descritos en la presente memoria descriptiva se pueden activar usando un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como el tri-(n-butil)-amonio-tetraquis(pentafluorofenilo)boro, un precursor metaloide de tris(perfluorofenil)-boro o un precursor

metaloide de tris(perfluoronaftil)-boro, aniones de heteroborano polihalogenado (WO 98/43983), ácido bórico (Patente de EE.UU. N° 5.942.459) o sus combinaciones.

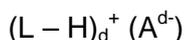
5 Ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio tri-sustituídos, o sus mezclas. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan, cada uno de ellos independientemente, de alquilos, alquénilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, aril-haluros, alcoxilos y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente, de halógeno, arilos mono- o multicíclicos (incluyendo los sustituidos con halógeno), alquilos, y compuestos alquénlicos, y sus mezclas, se prefieren grupos alquénilo que tengan 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tengan 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxilo que tengan 1 a 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tengan 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Más
10 preferiblemente, los tres grupos son alquilos que tienen grupos de 1 a 4 carbonos, fenilo, naftilo o sus mezclas. Incluso más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Muy preferiblemente, el activador estequiométrico neutro es el tris(perfluorofenil)-boro o el tris(perfluoronaftil)-boro.

15 Ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio tri-sustituídos, o sus mezclas. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan, cada uno de ellos independientemente, de alquilos, alquénilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, aril-haluros, alcoxilos y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente, de halógeno, arilos mono- o multicíclicos (incluyendo los sustituidos con halógeno), alquilos, y compuestos alquénlicos, y sus mezclas, se prefieren grupos alquénilo que tengan 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tengan 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxilo que tengan 1 a 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tengan 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Más
20 preferiblemente, los tres grupos son alquilos que tienen grupos de 1 a 4 carbonos, fenilo, naftilo o sus mezclas. Incluso más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Muy preferiblemente, el activador estequiométrico neutro es el tris(perfluorofenil)-boro o el tris(perfluoronaftil)-boro.

25 Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado, o sólo coordinado ligeramente a, el ion restante del compuesto ionizante. Tales compuestos, y los similares, están descritos en las Publicaciones Europeas EP-A-0570982, EP-A-0520732, EP-A-0495375, EP-B1-0500944, EP-A-0277003 y EP-A-0277004, y las Patentes de EE.UU. números 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299, y 5.502.124, todas ellas se incorporan completamente en la presente memoria descriptiva como referencia. Los catalizadores iónicos se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de metal de transición con un ácido de Lewis neutro, tal como $B(C_6F_5)_3$ que, tras la reacción con el
30 ligando hidrolizables (X) del compuesto del metal de transición, forma un anión, tal como el $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$, que estabiliza la especie catiónica del metal de transición generada por la reacción.

Los compuestos útiles como componente activador en la preparación de los sistemas catalizadores iónicos usados en el procedimiento de esta invención comprenden un catión, que es preferiblemente un ácido de Brønsted capaz de donar un protón, y un anión compatible no coordinante que es relativamente grande (voluminoso), capaz de
35 estabilizar la especie catalizadora activa (el catión del Grupo 4) que se forma cuando dos compuestos se combinan, y dicho anión será suficientemente lábil para ser desplazado por sustratos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases neutras de Lewis tales como éteres, nitrilo, y similares. En los documentos EPA 277.003 y EPA 277.004, publicados en 1988, se han descrito dos clases de aniones compatibles no coordinantes: 1) complejos aniónicos de coordinación que comprenden una pluralidad de radicales lipófilos coordinados covalentemente y que protegen a un núcleo central de metal o de metaloide que soporta la carga, y 2) aniones que comprenden una
40 pluralidad de átomos de boro, tal como los carboranos, metalcarboranos y boranos.

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



45 en la que L es una base neutra de Lewis; H es hidrógeno; $(L - H)^+$ es un ácido de Brønsted; A^{d-} es un anión no coordinante que tiene la carga d-; y d es un número entero de 1 a 3, por ejemplo 1, 2, ó 3.

El componente catiónico $(L - H)_d^+$ puede incluir ácidos de Brønsted tales como protones o bases de Lewis protonadas, o ácidos del Lewis reducibles capaces de protonar o extraer un resto, tal como un alquilo a arilo, de un metaloceno con ligando voluminoso, que contiene un precursor de catalizador de metal de transición, que da como
50 resultado una especie catiónica de un metal de transición.

El componente aniónico, A^{d-} , puede incluir un anión que tiene la fórmula $[M^{k+}Q_n]^{d-}$, en la que k es un número entero de 1 a 3; n es un número entero de 2 - 6; n - k = d, M es un elemento seleccionado del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular boro o aluminio, y Q es, independientemente, un hidruro, un dialquilamino puenteado o no puenteado, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbiló, halocarbiló sustituido, y radicales hidrocarbilos sustituidos con halógeno, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la
55 condición que en no más de un caso, Q sea un haluro. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente Q es un grupo arilo fluorado, y muy preferiblemente cada Q es un grupo pentafluoril-arilo. Ejemplos de A^{d-} adecuados incluyen también compuestos de diboro, como se

describe en la Patente de EE.UU. N° 5.447.895, que se incorpora completamente en la presente memoria descriptiva como referencia.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitadores, del activador estequiométrico iónico $(L - H)_d^+ (A^{d-})$ son el tetra(perfluorofenil)-borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, o tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

En una realización, se puede emplear un método de activación que usa compuestos iónicos ionizantes que no contienen un catión activo, pero que son capaces de producir un catión de un catalizador metalocénico de ligando voluminoso y su anión no coordinante, tal como se describe en los documentos EP-A-0426637, EP-A-0573403, y en la Patente de EE.UU. N° 5.387.568, que se incorporan todos en la presente memoria descriptiva como referencia. El término "anión no coordinante" (NCA) significa un anión que o bien no coordina a dicho catión o que está sólo débilmente coordinado a dicho catión, permaneciendo por ello lo suficientemente lábil como para ser desplazado por la base neutra de Lewis. Los aniones no coordinantes "compatibles" son los que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo inicialmente formado. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión para dar lugar a que forme un compuesto metalocénico neutro con coordinación cuatro y un subproducto neutro a partir del anión. Los aniones no coordinantes, útiles en el presente procedimiento, son los que son compatibles, estabilizan en catión metalocénico en el sentido de que equilibran su carga iónica en +1, y todavía retienen suficiente carácter lábil para permitir el desplazamiento por un monómero etilénicamente o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Estos tipos de cocatalizadores usan algunas veces tri-isobutil-aluminio o tri-ocil-aluminio como un eliminador.

El proceso de polimerización puede emplear también compuestos cocatalizadores o compuestos activadores que inicialmente son ácidos de Lewis neutros pero forman un complejo metálico catiónico y un anión no coordinante, o un complejo de ion dipolar tras la reacción con los compuestos de la invención. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)boro o aluminio, actúa para extraer un ligando de hidrocarbilo o de hidruro para producir un complejo catiónico de la invención y que estabiliza el anión no coordinante, véanse los documentos EP-A-0427697 y EP-A-0520732 para ilustraciones de compuestos metalocénicos análogos del Grupo 4. También, véanse los métodos y compuestos del documento EP-A-0495375. Para la formación de complejos de ion dipolar usando compuestos análogos de Grupo 4, véanse las Patentes de EE.UU. números 5.624.878, 5.486.632, y 5.527.929.

Cuando en un reactor se usan catalizadores basados en dos compuestos de metales de transición como sistema catalizador mixto, los dos compuestos de metales de transición se elegirán de manera que los dos sean compatibles. Se puede usar un método simple de selección tal como la RMN de ^1H o de ^{13}C , conocido por los expertos normales en la técnica, para determinar qué compuestos de metales de transición son compatibles.

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

Los sistemas catalizadores usados para producir el presente copolímero pueden incluir también un material soporte. Por ejemplo, el componente o los componentes catalizadores y/o uno o más activadores se pueden depositar sobre, estar en contacto con, vaporizarse con, unirse a, o incorporarse dentro, adsorberse o absorberse en, o sobre, uno o más soportes. El material de soporte puede ser cualquiera de los materiales convencionales de soporte. Preferiblemente, el material de soporte es un material poroso de soporte, por ejemplo talco, óxidos inorgánicos, y cloruros inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poli(estireno-divinil-benceno) o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material orgánico o inorgánico de soporte, y similares, o sus mezclas.

Los materiales habituales de soporte son óxidos inorgánicos que incluyen óxidos de metales de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13, ó 14, tal como sílice, que pueden, o no pueden, estar deshidratados, sílice expuesta a vapores, alúmina (WO 99/60033), sílice-alúmina y sus mezclas. Otros soportes útiles incluyen magnesita, titanita, circonita, cloruro de magnesio (Patente de EE.UU. N° 5.965.477), montmorillonita (Patente Europea EP-B1-0511665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (Patente de EE.UU. N° 6.034.187) y similares. También, se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titanita, y similares. Los materiales adicionales de soporte pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en el documento EP 0767184 B1, que se incorporan en la presente memoria descriptiva como referencia. Otros materiales de soporte incluyen nanomateriales compuestos, como los descritos en el documento PCT WO 99/47598, aerogeles como los descritos en el documento WO 99/48605, esferulitas como las descritas en la Patente de EE.UU. N° 5.972.510 y glóbulos poliméricos como los descritos en el documento WO 99/50311, que se incorporan todos en la presente memoria descriptiva como referencia.

5 Cuando está presente, el material de soporte tiene habitualmente una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cm³/g, y un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 μm. Más preferiblemente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cm³/g, y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm. Muy preferiblemente la superficie específica del material de soporte está en el intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 400 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cm³/g, y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100. El tamaño medio de poro del material de soporte está habitualmente en el intervalo de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 50 a 500 Å, y muy preferiblemente de 75 a aproximadamente 350 Å.

Aditivos

15 La mezcla de polímeros formada dentro del reactor, descrito en la presente memoria descriptiva, se puede combinar, opcionalmente, con uno o más aditivos de polímeros conocidos en la técnica, tal como cargas de refuerzo o que no son de refuerzo, agentes resistentes a los rasguños, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes, aceites para extender el caucho, lubricantes, agentes anti-bloqueadores, agentes antiestáticos, ceras, agentes espumantes, pigmentos, retardadores de las llamas, y otros adyuvantes del tratamiento conocidos en la técnica de la elaboración de polímeros. Estos aditivos pueden comprender hasta aproximadamente el 70 por ciento en peso, más preferiblemente hasta aproximadamente el 65 por ciento en peso, de la composición total. Las cargas y los prolongadores que se pueden utilizar incluyen compuestos inorgánicos convencionales tales como carbonato de calcio, arcillas, sílice, talco, dióxido de titanio, negro de carbono, y similares. Los aceites de tratamiento de polímeros generalmente son aceites parafínicos, nafténicos o aromáticos, derivados de fracciones del petróleo. Los aceites se seleccionan de los usados corrientemente junto con el caucho específico o el componente de caucho presente en la composición.

25 Los aditivos tales como cargas y aceites se pueden introducir en la mezcla de polímeros formada dentro del reactor durante la polimerización o bien en la primera zona de polimerización o en la segunda zona de polimerización. Los aditivos se pueden añadir al efluente desde la segunda zona de polimerización pero, preferiblemente, se añaden a la mezcla de polímeros después de la retirada del disolvente o del diluyente a través de la mezcla de la masa fundida.

30 También se pueden añadir polímeros adicionales para formar mezclas. En una o más realizaciones, los polímeros adicionales incluyen resinas termoplásticas o elastómeros termoplásticos. Resinas termoplásticas que sirven de ejemplo incluyen poliolefinas cristalinas. También, las resinas termoplásticas adecuadas pueden incluir copolímeros de poliolefinas con estireno, tal como copolímero de estireno-etileno. En una o más realizaciones, las resinas termoplásticas se forman polimerizando etileno o α -olefinas tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno, y sus mezclas. También se contemplan copolímeros de etileno y propileno, y de etileno y propileno con otras α -olefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno, o sus mezclas. Están específicamente incluidos los copolímeros homo-polipropilénicos, de impacto, y aleatorios, de propileno con etileno o las α -olefinas superiores descritas anteriormente. Preferiblemente, el homopolipropileno tiene un punto de fusión de al menos 130°C, por ejemplo al menos 140°C y, preferiblemente, inferior o igual a 170°C, un calor de fusión de al menos 75 J/g, como alternativa al menos 89 J/g, determinado por análisis DSC, y un peso molecular medio ponderado (Mw) de al menos 50.000, como alternativa al menos 100.000. El contenido de comonomero para estos copolímeros será habitualmente de 1 a aproximadamente el 50% en peso del polímero (véase, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. números 6.268.438, 6.288.171, y 6.245.856). Se incluyen específicamente los copolímeros que se pueden conseguir comercialmente con la marca VISTAMAXX™ (ExxonMobil). También son adecuadas, según esta invención, las mezclas de dos o más poliolefinas termoplásticas tales como las descritas en la presente memoria descriptiva, o con otros modificadores poliméricos. Estos homopolímeros y copolímeros se puede sintetizar usando una técnica de polimerización apropiada, conocida en la técnica tal como, pero no limitada a, las polimerizaciones convencionales de tipo Ziegler-Natta, y una catálisis que emplea catalizadores organometálicos de sitio único que incluyen, pero que no se limitan a, catalizadores metalocénicos.

50 Usos de las mezclas de polímeros formadas dentro del reactor

Se puede dar forma a las mezclas de polímeros formadas dentro del reactor, descritas en la presente memoria descriptiva, para obtener artículos con el uso final deseable, mediante cualquier método adecuado conocido. Son particularmente útiles para hacer artículos mediante moldeo por inyección, moldeo por soplado, hilado de fibras, extrusión, conformado térmico, formación de espuma con gases, elasto-soldeo y técnicas de moldeo por compresión.

60 El conformado térmico es un procedimiento para conformar al menos una lámina de plástico flexible en una forma deseada. Se describe una realización de una secuencia de conformado térmico, sin embargo esto no se va a interpretar como que limita los métodos de conformado térmico útiles con las composiciones de esta invención. En primer lugar, una película extruida de la composición de esta invención (y cualquier otra capa o material) se sitúa sobre una rejilla transportadora de vaivén para sostenerla durante el calentamiento. La rejilla transportadora entra

ordenadamente en el horno que precalienta la película antes del conformado. Una vez que se calienta la película, la rejilla soporte de vaivén sale hacia la herramienta de conformado. La película es luego sometida a vacío sobre la herramienta de conformado para mantenerla en el lugar y se cierra la herramienta de conformado. La herramienta de conformado puede ser o bien una herramienta de tipo "macho" o de tipo "hembra". La herramienta permanece cerrada para enfriar la película y luego se abre la herramienta. Luego, la lámina conformada se retira de la herramienta.

El conformado térmico se lleva a cabo a vacío, a presión de aire positiva, por conformado a vacío con embutición auxiliar, o por combinaciones y variaciones de estos, una vez que la lámina de material alcanza las temperaturas de conformado térmico, habitualmente de 140°C a 185°C o superiores. Se usa un paso de pre-estirado de la burbuja, especialmente en las partes grandes, para mejorar la distribución del material. En una realización, una rejilla que se articula eleva el producto calentado en forma de lámina hacia la herramienta macho de conformado, ayudada por la aplicación de vacío desde los orificios de la herramienta macho de conformado. Una vez que el producto en forma de lámina está firmemente conformado por la herramienta macho de conformado, se enfría entonces, habitualmente mediante soplantes, el producto laminado al que se le ha dado una forma mediante conformado térmico. El conformado con embutición auxiliar se usa generalmente en pequeñas partes embutidas en profundidad. El material para la embutición, el diseño y el momento, pueden ser críticos para la optimización del procedimiento. Los troqueles hechos de espuma aislante evitan el enfriamiento prematuro del plástico. La forma del troquel es normalmente similar a la cavidad del molde, pero más pequeña y sin detallar las partes. Un troquel de fondo redondeado promoverá normalmente la distribución del material por igual y el espesor de pared uniforme. Para un polímero semicristalino, tal como el polipropileno, las velocidades rápidas de embutición proporcionan generalmente la mejor distribución del material en la parte.

El material laminar al que se le ha dado una forma se enfría luego en el molde. Es deseable un enfriamiento suficiente para mantener una temperatura del molde de 30°C a 65°C. En una realización, la parte está por debajo de 90°C a 100 °C antes de la eyección. Para el buen comportamiento del conformado térmico, son deseables los caudales más bajos de la masa fundida. Luego se recorta el exceso del material laminar al que se le ha dado una forma.

El moldeo por soplado es otro medio de conformado adecuado, que incluye el moldeo por inyección y soplado, el moldeo por soplado multicapas, el moldeo por extrusión y soplado, moldeo por estirado y soplado, y está especialmente indicado para objetos huecos o sustancialmente cerrados, tales como, por ejemplo, depósitos de gases y otros recipientes de fluidos. El moldeo por soplado está descrito con más detalle, por ejemplo, en Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 90-92 (Jacqueline I. Kroschwitz, ed. John Wiley & Sons, 1990).

En otra realización más del procedimiento de formación y de conformado, se puede usar la co-extrusión de perfiles. Los parámetros del procedimiento de co-extrusión de perfiles son como los anteriores para el procedimiento de moldeo por soplado, excepto el intervalo de temperaturas de la matriz (parte superior y fondo de la zona doble) de 150°C – 235°C, los bloques de alimentación son de 90°C – 250°C, y las temperaturas del depósito de refrigeración del agua son de 10°C – 40°C.

Se describe una realización de un procedimiento de moldeo por inyección, útil en la presente memoria descriptiva, como sigue. El material laminado al que se le ha dado una forma se sitúa en la herramienta de moldeo por inyección. Se enfría el molde, y el material del sustrato se inyecta en el molde. El material del sustrato se inyecta en el molde a una velocidad de inyección de entre 2 y 10 segundos. Después de la inyección, el material se apila o se mantiene a una presión, y durante un tiempo predeterminado para hacer la parte dimensionalmente y estéticamente correcta. Los periodos de tiempo habituales son de 5 a 25 segundos y las presiones de 1.380 kPa a 10.400 kPa. El molde se enfría entre 10°C y 70°C para enfriar el sustrato. La temperatura dependerá del brillo y del aspecto deseado. El tiempo habitual de enfriamiento es de 10 a 30 segundos, dependiendo en parte del espesor. Finalmente, se abre el molde y se expulsa el artículo de material compuesto al que se le ha dado una forma. Asimismo, se pueden fabricar artículos moldeados inyectando polímero fundido en un molde que da forma y solidifica el polímero fundido en la geometría y espesor deseable de los artículos moldeados. La lámina puede hacerse o bien extruyendo un perfil sustancialmente plano desde la matriz, sobre un rodillo frío o, como alternativa, mediante calandrado. La lámina se considerará que generalmente tiene un espesor de 254 µm a 2540 µm (10 milipulgadas a 100 milipulgadas), aunque la lámina puede ser sustancialmente más gruesa. Se pueden obtener tubos o tuberías por extrusión de perfiles para uso en aplicaciones médicas, de agua potable, drenaje de terrenos, o similares. El procedimiento de extrusión de perfiles implica la extrusión del polímero fundido a través de una matriz. La tubería o el tubo extruido se solidifica luego mediante agua fría o aire de refrigeración en artículos extruidos en continuo. La tubería generalmente estará en el intervalo de 0,31 cm a 2,54 cm de diámetro exterior, y tendrá un espesor de pared en el intervalo de 254 µm a 0,5 cm. El tubo generalmente está en el intervalo de 2,54 cm a 254 cm de diámetro exterior, y tendrá un espesor de pared en el intervalo de 0,5 cm a 15 cm. La lámina hecha a partir de los productos de una realización de una versión de la presente invención se puede usar para formar recipientes. Tales recipientes se pueden formar mediante conformado térmico, conformado por presión de la fase sólida, estampación y o tras técnicas de conformado. Se pueden formar también láminas para cubrir suelos o paredes u otras superficies.

En una realización del procedimiento de conformado térmico, la temperatura del horno está entre 160°C y 195°C, el tiempo en el horno entre 10 y 20 segundos, y la temperatura de la matriz, habitualmente una matriz macho, entre 10°C y 71°C. El espesor final del producto en forma de lámina conformada enfriada (a temperatura ambiente), es de 10 µm a 6000 µm en una realización, y de 250µm a 3000 µm en otra realización más, y de 500µm a 1550 µm en otra realización más, siendo un intervalo deseable cualquier combinación de cualquier límite superior del espesor con cualquier límite inferior del espesor.

En una realización del procedimiento de moldeo por inyección, en la que un material sustrato es moldeado por inyección en una herramienta que incluye el producto conformado en forma de lámina, el tiempo de llenado es de 2 a 10 segundos en una realización, de 2 a 8 segundos en otra realización, y la temperatura de la herramienta es de 25°C a 65°C en una realización, y de 27 a 60°C en otra realización. En una realización deseable, el material del sustrato está a una temperatura que es lo suficientemente caliente como para fundir cualquier material de la capa de unión o de la capa soporte para conseguir la adherencia entre las capas.

En otra realización más de la invención, las composiciones de esta invención se pueden asegurar a un material sustrato que usa una operación de moldeo por soplado. El moldeo por soplado es particularmente útil en tales aplicaciones como para hacer artículos cerrados tales como depósitos de combustible y otros recipientes para fluidos, equipos para campos de juegos, muebles de exteriores y pequeñas estructuras cerradas. En una realización de este procedimiento, las composiciones de esta invención son extruidas a través de un cabezal multicapas, seguido por la colocación del producto laminar no enfriado en el hueco del molde. El molde, con las plantillas de diseño macho o hembra en el interior, se cierra luego y se sopla aire en el molde para conformar esa parte.

Se comprenderá por parte de los expertos en la técnica que los pasos anteriormente explicados a grandes rasgos se pueden variar, dependiendo del resultado deseado. Por ejemplo, la lámina extruida de las composiciones de esta invención puede ser directamente conformada térmicamente o moldeada por soplado sin enfriar, saltándose así el paso del enfriamiento. También se pueden variar otros parámetros con el fin de conseguir un artículo acabado de material compuesto que tenga unas características deseables.

Los artículos hechos usando las composiciones de esta invención incluyen, láminas, embalajes, recipientes, botellas, envases, revestimientos de alambres y cables, tubos, geomembranas, tuberías, componentes para tubos, automóviles, barcos y embarcaciones, y otros artículos semejantes. En particular, las composiciones son adecuadas para componentes de automóviles tales como parachoques, rejillas, guarniciones, salpicaderos y paneles del tablero de instrumentos, componentes exteriores del capó y de las puertas, alerones, parabrisas, tapacubos, carcasas para espejos, paneles de carrocería, molduras laterales protectoras, y otros componentes internos y externos asociados a los automóviles, camiones, barcos y otros vehículos.

En otra realización, esta invención se refiere a:

1. Una mezcla de polímeros formada dentro del reactor que comprende (a) un primer polímero que contiene propileno; y (b) un segundo polímero que contiene etileno, de manera que la mezcla de polímeros comprende entre aproximadamente 50% en peso y aproximadamente 80% en peso de unidades derivadas del etileno y entre aproximadamente 50% en peso y aproximadamente 20% en peso de unidades derivadas del propileno, y que está sustancialmente exenta de dienos, encontrándose el contenido de etileno en el segundo polímero en forma de triadas de etileno-etileno-etileno que son al menos el 40%, basado en el número de triadas del polímero, y conteniendo la mezcla formada dentro del reactor al menos 0,1 ramificaciones, que tienen 8 átomos de carbono o más, por cada 10.000 carbonos de la mezcla formada dentro del reactor, en la que la mezcla tiene las siguientes propiedades:

(a) al menos dos picos cuando es sometida a calorimetría diferencial de barrido, que corresponden a un primer punto de fusión de al menos 150°C, y a un segundo punto de fusión de al menos 40°C, de manera que la diferencia entre la primera y la segunda temperatura de fusión sea de al menos 20°C,

(b) un índice de endurecimiento por deformación de al menos 1,8; y

(c) una pendiente de la fluidificación por cizalladura, en la representación gráfica de log(viscosidad dinámica) frente a log(frecuencia), inferior a -0,2.

2. La mezcla del párrafo 1, y que tiene un peso molecular medio ponderado de al menos 150.000 g/mol.

3. La mezcla del párrafo 1 ó 2, y que tiene un calor de fusión, ΔH_f , de 80 J/g, o menos.

4. La mezcla del párrafo 1 ó 2, y que tiene un calor Δ de fusión, H_f , de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 J/g.

5. La mezcla del párrafo 1, 2, 3 ó 4, y que tiene un calor de fusión, ΔH_f , de 70 J/g o menos.

6. La mezcla del párrafo 1, 2, 3 ó 4, y que tiene un calor de fusión, ΔH_f , de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 J/g.

7. La mezcla de cualquiera de los párrafos 1 a 6, en la que al menos el 90% en peso de la mezcla es soluble en xileno a reflujo.
8. La mezcla de cualquiera de los párrafos 1 a 7, en la que al menos el 95% en peso de la mezcla es soluble en xileno a reflujo.
- 5 9. La mezcla de cualquiera de los párrafos 1 a 8, en la que el 100% en peso de la mezcla es soluble en xileno a reflujo.
10. La mezcla de cualquiera de los párrafos 1 a 9, y que tiene una fracción de viscosidad, de las cadenas con tiempos de relajación de 100 segundos, de al menos 0,7.
11. La mezcla de cualquiera de los párrafos 1 a 10, y que tiene una tensión en rotura de al menos 14 MPa.
- 10 12. La mezcla de cualquiera de los párrafos 1 a 11, y que tiene una deformación en rotura de al menos 4.
13. La mezcla de cualquiera de los párrafos 1 a 12, en la que, cuando el fraccionamiento se lleva a cabo mediante fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura (TREF), la mezcla habitualmente produce a) ninguna fracción, o una primera fracción que tiene un calor de fusión, ΔH_f , medido mediante DSC, de 5 J/g o menos, eluyendo por debajo de 10°C, b) una segunda fracción que tiene un calor de fusión, ΔH_f , medido mediante DSC, de 5 a 80 J/g, eluyendo entre 10°C y 90°C y c) una tercera fracción que tiene una temperatura de fusión superior a 140°C eluyendo por encima de 90°C.
- 15 14. La mezcla del párrafo 13, en la que la relación del volumen de dicha segunda fracción respecto al volumen de dicha tercera fracción es de al menos 1,5:1.
15. Un procedimiento para producir la mezcla de polímeros de cualquiera de los párrafos 1 a 14, comprendiendo el procedimiento:
- 20 (i) poner en contacto al menos una primera composición monómera que comprende propileno con un primer catalizador capaz de producir un polímero que tenga una cristalinidad del 20%, o más, en unas condiciones de polimerización seleccionadas, en una primera etapa de polimerización, bajo condiciones que incluyen una primera temperatura suficiente para producir el primer polímero que contiene propileno, que comprende al menos 40% de extremos de cadena vinílicos; y
- 25 (ii) poner en contacto al menos parte de dicho primer polímero con una segunda composición monómera que comprende etileno y propileno, y con un segundo catalizador capaz de producir un polímero que tenga una cristalinidad del 5%, o más, en una segunda etapa de polimerización, bajo condiciones que incluyen una segunda temperatura suficiente para polimerizar dicha segunda composición monómera con el fin de producir el segundo polímero que contiene etileno, en el que la segunda temperatura es inferior a la primera temperatura en al menos 10°C.
- 30 16. El procedimiento del párrafo 15, en el que dicha primera temperatura está entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 140°C.
17. El procedimiento del párrafo 15 ó 16, en el que el contacto (i) se realiza mediante polimerización en suspensión.
- 35 18. El procedimiento del párrafo 15, 16 ó 17, en el que el contacto (ii) se realiza mediante polimerización en solución.
19. El procedimiento del párrafo 15, 16, 17 ó 18, en el que la relación molar de propileno respecto a etileno en el contacto (ii) es 1:1, o menos.
- 40 20. El procedimiento del párrafo 15, 16, 17, 18 ó 19, en el que cada uno de los contactos, el contacto (i) y el contacto (ii), se realiza en presencia de un catalizador de sitio único que comprende al menos un catalizador metalocénico y al menos un activador.

La invención se describirá ahora de manera más concreta haciendo referencia a los Ejemplos no limitadores que la acompañan.

- 45 En los ejemplos, el pico del punto de fusión (T_m) y el pico de la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de transición vítrea (T_g), y el calor de fusión se determinaron usando el siguiente procedimiento según ASTM D 3418-03. Los datos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se obtuvieron usando una máquina de TA Instruments modelo Q100. Las muestras que pesaban aproximadamente 5 – 10 mg se pusieron en un recipiente de aluminio para muestras, cerrado herméticamente. Se registraron los datos DSC calentando gradualmente la mezcla hasta 200°C a una velocidad de 10°C/minuto. La muestra se mantuvo a 200°C durante 2 minutos, luego se enfrió -90°C, a una velocidad de 10°C/minuto, seguido de una isoterma de 2 minutos y calentamiento hasta 200°C a 10°C/minuto. Se registraron las observaciones tanto del primero como del segundo ciclo térmico. Se midieron las áreas situadas
- 50

bajo los picos endotérmicos y se usaron para determinar el calor de fusión y el grado de cristalinidad. La cristalinidad en tanto por ciento se calcula usando la fórmula, $[\text{área situada bajo el pico de fusión (Julios/gramo)}/B \text{ (Julios/gramo)}] * 100$, donde B es el calor de fusión del homopolímero 100% cristalino del principal componente monomérico. Estos valores de B se obtuvieron a partir del Polymer Handbook, cuarta edición, publicada por John Wiley and Sons, Nueva York 1999. Se usó un valor de (B) de 189 J/g como el calor de fusión para un polipropileno 100% cristalino. Se usó un valor de 290 J/g para el calor de fusión para un polietileno 100% cristalino. Las temperaturas de fusión y de cristalización aquí registradas se obtuvieron durante el segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento.

Para polímeros que presentan múltiples picos endotérmicos y exotérmicos, se registraron todas las temperaturas pico de cristalización y las temperaturas pico de fusión. Se calculó individualmente el calor de fusión para cada pico endotérmico. El tanto por ciento de cristalinidad se calcula usando la suma del calor de fusión a partir de todos los picos endotérmicos. Antes de la de medida con DSC, la muestra se envejeció (habitualmente manteniéndola a temperatura ambiente durante un periodo de hasta aproximadamente 2 días) o se recoció para maximizar el nivel de cristalinidad.

Los pesos moleculares (peso molecular medio numérico (Mn), el peso molecular medio ponderado (Mw), y el peso molecular promedio z (Mz), se determinaron usando SEC (cromatógrafo de exclusión de tamaños) Polymer Laboratories Model 220 a alta temperatura, con detectores de índice de refracción diferencial (DRI), de dispersión de luz, y viscosímetro, conectados directamente. Se usan tres columnas de separación Polymers Laboratories PLgel 10 m Mixed B, un caudal de 0,54 cm³/minuto, y un volumen nominal de inyección de 3000. Los detectores y las columnas están contenidos en un horno mantenido a 135°C. El detector de dispersión de luz es un miniDAWN (Wyatt Technology, Inc.) de alta temperatura. Los componentes primarios son una celda de flujo óptico, una fuente de luz de diodo láser de 690 nm, 30 mW, y un conjunto de tres fotodiodos situados en ángulos de captación de 45°, 90°, y 135°. La corriente que emerge de las columnas del SEC se dirige a la celda de flujo óptico miniDAWN y luego al detector DRI. El detector DRI es una parte integral del Polymer Laboratories SEC. El viscosímetro es un viscosímetro de alta temperatura adquirido de Viscotek Corporation y que comprende cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente de Wheatstone, con dos transductores de presión. Un transductor mide la caída total de la presión a través del detector, y el otro, colocado entre los dos lados del puente, mide una presión diferencial. El viscosímetro está dentro del horno SEC, colocado después del detector DRI. Los detalles de estos detectores, así como sus calibraciones, están descritos, por ejemplo, por T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, y W. W. Graessley, en Macromolecules, volumen 34, número 19, 6812-6820, (2001), incorporado en la presente memoria descriptiva como referencia.

El disolvente para el experimento SEC se preparó añadiendo 6 gramos de hidroxitolueno etilado (BHT), como un antioxidante, en una botella de 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) (calidad reactivo Aldrich) y se esperó a que el BHT se solubilizara. La mezcla de TCB se filtró luego a través de un pre-filtro de vidrio de 0,7 micrómetros y posteriormente a través de un filtro de Teflón de 0,1 micrómetros. Hubo un montaje adicional de un pre-filtro de vidrio de 0,7 micrómetros/filtro de Teflón de 0,22 micrómetros, en conexión directa entre la bomba de alta presión y las columnas del SEC. Se desgasificó luego el TCB con un desgasificador directamente conectado (Phenomex, Model DG-4000) antes de que entrara en el SEC. Se prepararon soluciones de polímeros poniendo polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, calentando luego la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se midieron gravimétricamente. Las densidades del TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen fueron de 1,463 g/ml a temperatura ambiente y de 1,324 g/ml a 135°C. La concentración de inyección osciló entre 1,0 y 2,0 mg/ml, usándose concentraciones inferiores para muestras con pesos moleculares más altos.

Se recogieron los espectros de RMN de protones usando un espectrómetro Varian de RMN por transformada de Fourier de 500 MHz, equipado con una sonda de detección de protones de temperatura variable que opera a 120°C. La muestra de polímero se disuelve en 1,1,2,2,-tetracloroetano-d2 (TCE-d2) y se transfiere a un tubo de vidrio de RMN de 5 mm. Los parámetros habituales de adquisición son, anchura de barrido = 10 kHz, anchura entre impulsos = 30 grados, tiempo de adquisición 2 s, retraso de la adquisición = 5 s, y número de barridos = 120. Los desplazamientos químicos se determinan respecto a la señal TCE-d2 que se establece en 5,98 ppm.

Las insaturaciones de los extremos de cadena se miden como sigue. Las resonancias de interés del vinilo están entre aproximadamente 5,0 y 5,1 ppm (VRA), las resonancias del vinilideno entre aproximadamente 4,65 y 4,85 ppm (VDRA), las resonancias del vinileno entre aproximadamente 5,31 y 5,55 ppm (VYRA), las especies insaturadas trisustituidas entre aproximadamente 5,11 y 5,30 ppm (TSRA) y la región alifática de interés entre aproximadamente 0 y aproximadamente 2,1 ppm (IA). El número de grupos vinilo/1000 carbonos se determina a partir de la fórmula: $(VRA * 500)/((IA + VRA + VYRA + VDRA)/2 + TSRA)$. Asimismo, el número de grupos vinilideno/1000 carbonos se determina a partir de la fórmula: $(VDRA * 500)/((IA + VRA + VYRA + VDRA)/2 + TSRA)$, el número de grupos vinileno/1000 carbonos a partir de la fórmula: $(VYRA * 500)/((IA + VRA + VYRA + VDRA)/2 + TSRA)$, y el número de grupos trisustituidos a partir de la fórmula $(TSRA * 500)/((IA + VRA + VYRA + VDRA)/2 + TSRA)$. VRA, VDRA, VYRA, TSRA e IA son las intensidades de las señales normalizadas e integradas en las regiones del desplazamiento químico definidas anteriormente.

Las composiciones de las mezclas formadas dentro del reactor se pueden analizar también usando RMN de protones y una técnica basada en anteriores trabajos de H. H. Cheng y G. H. Lee (*J. Poly. Sci.: Part B: Poly. Phys.*, 25, 2355-2370 (1987)). Cheng y Lee llevaron a cabo análisis bidimensionales de los copolímeros de etileno-propileno y correlacionaron los espectros de protones con los espectros de ^{13}C . Desarrollaron un método para analizar copolímeros de etileno-propileno usando probabilidades de Markov y ajustes a la región alifática del espectro de RMN de protones. Debido a que las mezclas de esta invención, formadas dentro del reactor, contienen habitualmente polipropileno isotáctico y copolímeros de etileno-propileno, se pueden analizar ajustando dos conjuntos de probabilidades de Markov. Las probabilidades de Markov (de primer orden) son la probabilidad de insertar un nuevo monómero de un tipo específico, dado que el último monómero insertado era de un tipo específico. Para un copolímero de etileno-propileno hay cuatro probabilidades: la probabilidad del etileno después de etileno, la probabilidad del propileno después del etileno, la probabilidad del etileno después del propileno, y la probabilidad del propileno después del propileno. Hay únicamente dos probabilidades independientes, ya que las probabilidades de los monómeros después del etileno deben sumar 1 y las probabilidades de monómeros después del propileno deben sumar 1. Para el polipropileno isotáctico la probabilidad de Markov para insertar propileno después de propileno es uno y todas las otras son cero. Para analizar la composición de las mezclas formadas dentro del reactor, hay cuatro parámetros que se necesitan ajustar: los moles de polipropileno (molesP), los moles del copolímero de etileno/propileno (molesEP), la probabilidad de que un propileno se inserte después de un etileno en el copolímero (β), y la probabilidad de que un etileno se inserte después de un propileno (α). Se integran seis picos en la región alifática de la RMN de protones: a. 0,086 a 1,04 ppm, b. 1,10 a 1,25 ppm, c. 1,25 a 1,41 ppm, d. 1,41 a 1,52 ppm, e. 1,52 a 1,6 ppm, y f. 1,6 a 1,72 ppm. Estas seis áreas de los picos son ajustes por mínimos cuadrados con las siguientes fórmulas escritas en términos las cuatro incógnitas que usan en la hoja Excel.

a. $\text{molesP} + \text{molesEP} \cdot \beta \cdot (1-\alpha)^2 / (\alpha + \beta)$

b. $\text{molesEP} \cdot 2 \cdot \alpha \cdot \beta \cdot (1-\alpha) / (\alpha + \beta)$

c. $\text{molesEP} \cdot \alpha^2 \cdot \beta / (\alpha + \beta)$

d. $\text{molesP} + \text{molesEP} \cdot (\beta \cdot (1-\alpha) + 2\alpha \cdot \beta^2 + 2\alpha \cdot \beta + 4\alpha \cdot \beta \cdot (1-\beta) + 2\alpha \cdot (1-\beta) + 2\alpha \cdot (1-\beta)^2) / (\alpha + \beta)$

e. $\text{molesEP} \cdot 2\alpha\beta / (\alpha + \beta)$

f. $4 \cdot \text{molesP} + \text{molesEP} \cdot (4\beta - \alpha\beta) / (\alpha + \beta)$

Área total: $6 \cdot \text{molesP} + \text{molesEP} \cdot (4\alpha + 6\beta) / (\alpha + \beta)$.

En términos de estas incógnitas, la fracción molar de etileno en los copolímeros de etileno/propileno es $\alpha / (\alpha + \beta)$ y la fracción molar de propileno en el copolímero de etileno/propileno es $\beta / (\alpha + \beta)$. La fracción molar de polipropileno isotáctico en la mezcla formada dentro del reactor es $\text{molesP} / (\text{molesP} + \text{molesEP})$ y la fracción molar del copolímero de etileno/propileno es $\text{molesEP} / (\text{molesP} + \text{molesEP})$. Con las probabilidades de Markov para el copolímero de etileno/propileno, se puede calcular la probabilidad de cualquier triada. En particular, la probabilidad de la triada etileno-etileno-etileno que tiene lugar en el copolímero de etileno/propileno está dada por $\alpha^3 / (\alpha + \beta)$.

Al realizar las investigaciones de RMN de ^{13}C , las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 0,3 g de muestra a aproximadamente 3 g de tetracloroetano- d_2 en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogeneizan calentando el tubo y su contenido a 150°C. Los datos se recogen usando un espectrómetro Varian, con las correspondientes frecuencias ^1H de 400 o 700. Los datos se adquieren usando nominalmente 4000 oscilaciones momentáneas por fichero de datos con un retraso de repetición de impulsos de 10 segundos. Para conseguir el máximo de señal-ruido para el análisis cuantitativo se pueden añadir juntos múltiples ficheros de datos. La anchura espectral se ajustó para incluir todas las resonancias de RMN de interés y se recogieron los FID que contenían un mínimo de puntos de datos de 32K. Las muestras se analizan a 120°C, en una sonda de banda ancha de 10 mm.

Los grupos vinilo en los extremos de cadena de los polímeros, tanto en la primera como en la segunda polimerización, se pueden insertar para hacer ramificaciones de cadena larga. Estas ramificaciones de cadena larga son de tipo "Y", donde tres cadenas se encuentran en un único carbono del metino. Los picos que corresponden a metilenos adyacentes a estos puntos de ramificación se encuentran entre 44 y 45 ppm. Las asignaciones de las ramificaciones de cadena larga de las cadenas de iPP son tratadas por Weng, Hu, Dekmezian, y Ruff (*Macromolecules* 2002, 35, 3838-3843). Para las ramificaciones de propileno entre propilenos en la cadena principal, los metilenos se encuentran en 44,88; 44,74; y 44,08 ppm. El metino de la ramificación se encuentra en 31,84 ppm. Para las ramificaciones de cadena larga etilénicas en el etileno, Randall (*Polymer Reviews* 29 (2), páginas 201-317, (1989)) describe un método para medirlos. En los polímeros de esta invención, se han encontrado ramificaciones de cadena larga entre las cadenas de etileno/propileno y las cadenas de polipropileno isotáctico a 44,68; 44,83; 44,92 ppm.

Para las mezclas de polímeros formadas dentro del reactor con bajo contenido de composición de bloque ramificado, las mezclas se fraccionará primero usando fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura preparativa (TREF).

El análisis de fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura (TREF), se realiza usando un Polymer Char TREF (PolymerChar, Valencia, España) equipado con detector infrarrojo según el método descrito por Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobeloch, D. C.; Peat, I. R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982). Las muestras de polímeros se disuelven primero en 1,2-diclorobenceno con 400 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) a 160°C durante aproximadamente 60 minutos, a una concentración de polímero de 2 a 6 mg/ml. La solución resultante se introduce luego en una columna empacada y se estabiliza a 140°C durante aproximadamente 45 minutos. La muestra de polímero se deja luego que cristalice en la columna empacada reduciendo lentamente la temperatura a 30 ó 0°C, a una velocidad de enfriamiento de 1°C/minuto. La muestra se eluye primero desde la columna bombeando el disolvente a través de la columna con un caudal de 1,0 ml/minuto durante 10 minutos a 0°C o 30°C, Se genera luego una curva del cromatograma de TREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado desde la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente eluyente desde 0°C o 30°C a 140°C, a una velocidad de 2°C/minuto y un caudal de 1,0 ml/minuto. La concentración del polímero eluido se mide usando un detector de infrarrojos.

Las propiedades de tensión-deformación, que incluyen máxima resistencia a la tracción, la elongación a rotura y el módulo del 100%, se determinaron a temperatura ambiente según ASTM D 638 para muestras de microtracción. Las muestras se cortaron a partir de placas moldeadas por compresión con un troquel y un mazo. Las dimensiones de las muestras fueron las especificadas en ASTM D 638. Se midieron las propiedades de tracción en un Instron™ modelo 4502, equipado con celdas de carga de 10,20 kg (22,48 libras) y mordazas neumáticas a las que se las ha dotado de caras de agarre estriadas. La deformación se realizó a una velocidad constante del cabezal de 12,7 cm/minuto (5 pulgadas/minuto) con una velocidad de toma de datos de 25 puntos/s. Se calculó el módulo inicial, la tensión y la deformación en fluencia (donde es evidente), la tensión pico, la resistencia a la tracción a rotura, y la deformación y elongación a rotura. Se probó un mínimo de cinco muestras de cada placa, registrándose los resultados como el valor medio. Todas las tensiones citadas se calcularon basándose en el área de la sección transversal original, sin tener en cuenta la sección transversal reducida como una función de la creciente deformación. La tensión a rotura se define como la máxima tensión de tracción. El índice de endurecimiento por deformación (SHI) es la relación de la tensión a rotura dividida por el límite elástico en una curva tensión-deformación. Los límites elásticos se calcularon acoplando líneas rectas a las curvas en el intervalo de deformaciones de 0,5 y 1,0 y extrapolando luego a la deformación de 0,0. La deformación a rotura era la deformación a la que la muestra se rompe.

Se midieron datos reológicos de cizalladura oscilatoria de pequeña amplitud (SAOS) con un Advanced Rheometrics Expansion System (ARES) que usa placas paralelas (diámetro = 25 mm) a varias temperaturas (150, 170, 190 y 210°C) usando una muestra original moldeada por compresión a cada temperatura. Las medidas de viscosidad dinámica se hicieron en una frecuencia angular que variaba entre 0,01 – 100 rad/s. Dependiendo del peso molecular y de la temperatura, se usaron deformaciones del 10% y del 15%, y se verificó la linealidad de la respuesta. Se hizo circular una corriente de N₂ a través del horno de muestras para minimizar la prolongación de la cadena o la reticulación durante los experimentos. Todas las muestras fueron moldeadas por compresión a 190°C y no se añadieron estabilizantes. Se aplica al material una deformación de cizalladura sinusoidal, y si la amplitud de la deformación es lo suficientemente pequeña el material se comporta linealmente. Se puede demostrar que la tensión en estado estacionario resultante oscilará también sinusoidalmente a la misma frecuencia pero desplazada un ángulo de fase δ con respecto a la onda de deformación. La tensión precede a la deformación. Para materiales puramente elásticos $\delta = 0$ (la tensión está en fase con la deformación) y para materiales puramente viscosos, $\delta = 90^\circ$ (la tensión precede a la deformación en 90° aunque la tensión está en fase con la velocidad de deformación). Para materiales viscoelásticos $0 < \delta < 90$. La pendiente de la fluidificación por cizalladura (STS) se midió usando representaciones gráficas del logaritmo (base diez) de la viscosidad dinámica frente al logaritmo (base diez) de la frecuencia. La pendiente es la diferencia en el log(viscosidad dinámica) a una frecuencia de 100 s⁻¹ y el log(viscosidad dinámica) a una frecuencia de 0,01 s⁻¹, y dividido por 4.

Se puede observar ramificación de cadena larga mediante un ensayo de cizalladura oscilatoria de pequeña amplitud del polímero fundido realizado en un reómetro (oscilatorio) dinámico. A partir de los datos generados por semejante ensayo, es posible determinar la fase o ángulo de pérdida, δ , que es la inversa de la tangente de la relación de G'' (el módulo de pérdida) dividido por G' (el módulo de almacenamiento). Para un polímero lineal típico, el ángulo de pérdida a bajas frecuencias (o tiempos largos) se aproxima a 90 grados, debido a que las cadenas se pueden relajar en la masa fundida, absorbiendo energía, y haciendo el módulo de pérdida mucho más grande que el módulo de almacenamiento. A medida que aumenta la frecuencia, más cadenas se relajan demasiado lentamente como para absorber energía durante las oscilaciones, y el módulo de almacenamiento crece respecto al módulo de pérdida. Eventualmente, los módulos de almacenamiento y de pérdida se hacen iguales y al ángulo de pérdida alcanza 45 grados. Por el contrario, un polímero de cadena ramificada se relaja muy lentamente debido a que las ramificaciones necesitan retirarse antes de que la cadena principal se pueda relajar a lo largo de su extensión en la masa fundida. Este polímero no alcanza nunca un estado en donde todas sus cadenas se puedan relajar durante una oscilación, y el ángulo de pérdida nunca alcanza 90 grados, incluso a la frecuencia más baja, ω , de los experimentos. El ángulo de pérdida es también relativamente independiente de la frecuencia de las oscilaciones en el experimento SAOS; otra indicación de que las cadenas no se pueden relajar en estas escalas de tiempo.

En una representación gráfica del ángulo de fase, δ , frente la frecuencia ω , los polímeros que tienen ramificaciones de cadena larga exhiben un tramo horizontal en la función $\delta(\omega)$, mientras que los polímeros lineales no tienen

semejante tramo horizontal. Según García-Franco et al. (Macromolecules 2001, 34, N° 10, 3115 - 3117), el tramo horizontal de la representación gráfica anteriormente mencionada se desplazará a ángulos de fase más bajos cuando aumenta la cantidad de ramificaciones de cadena larga que se producen en la muestra de polímero. Dividiendo el ángulo de fase en el que se produce el tramo horizontal por un ángulo de fase de 90°, se obtiene el exponente crítico, n, de relajación que se puede usar luego para calcular una rigidez de gel, que usa la ecuación:

$$\eta^*(\omega) = S\Gamma(1-n)\omega^{n-1}$$

en la que η^* representa la viscosidad (Pa*s) del complejo, ω representa la frecuencia, S es rigidez del gel, Γ es la función gamma (véase Beyer, W. H. Ed. CRC Handbook of Mathematical Sciences 5ª Ed. CRC Press, Boca Raton, 1978) y n es el exponente crítico de relajación. Los polímeros aquí producidos tienen preferiblemente una rigidez de gel de más de 150 Pa*s, preferiblemente al menos 300 Pa*s y más preferiblemente al menos 500 Pa*s. La rigidez de gel se determina a la temperatura de ensayo de 190°C. Un exponente crítico de relajación, n, preferido para el polímero producido en la presente memoria descriptiva es inferior a 0,6, como alternativa inferior a 0,5.

Los datos de cizalladura oscilatoria de ángulo pequeño se pueden transformar en espectros discretos de relajación usando el procedimiento de las páginas 273 - 275 de Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª Edición, John Wiley and Sons, (1987) de R. B. Bird, R. C. Armstrong, y O. Hassager. Los módulos de almacenamiento y de pérdida se ajustan simultáneamente por mínimos cuadrados con las funciones:

$$G'(\omega_j) = \sum \eta_k \lambda_k \omega_j^2 / (1 + (\eta_k \omega_k)^2)$$

$$G''(\omega_j) = \sum \eta_k \omega_j / (1 + (\eta_k \omega_k)^2)$$

a tiempos de relajación de $\lambda_k = 0,01; 0,1; 1; 10; y 100$ segundos. Las sumas son de $k = 1$ a $k = 5$. La suma de los η_k es igual a la viscosidad con cizalladura cero, η_0 . Una indicación de altos niveles de productos de cruce es un elevado valor de η_5 , que corresponde al tiempo de relajación de 100 s, relativo a la viscosidad con cizalladura cero. La fracción de viscosidad del tiempo de relajación de 100 s η_5 / η_0 dividido por la viscosidad con cizalladura cero, η_0 . Para los polímeros de esta invención, la fracción de la viscosidad, de tiempo de relajación de 100 s, es de al menos 0,7.

La invención se describirá ahora más concretamente con referencia a los dibujos que se adjuntan y los siguientes Ejemplos no limitadores.

Ejemplo 1

Se limpió un reactor ZipperClave de Autoclave Engineers de 2 litros lavándolo con tolueno durante 15 minutos a 100°C, mientras que se agitaba a 300 rpm. Se volcó el reactor y se vertió el tolueno. Se cerró con seguridad la unidad y se comenzó a hacer pasar una purga uniforme de nitrógeno a través de la unidad mientras que se calentaba hasta la temperatura máxima permitida por el sistema de vapor, a aproximadamente 120°C. La purga y el calentamiento de la unidad continuaron durante un mínimo de 1 hora.

Después de purgar y calentar durante 1 hora, la unidad se enfrió a temperatura ambiente mientras que se mantenía una purga uniforme de nitrógeno. Se introdujeron 2 ml de tri(n-octil)aluminio al 25% en la unidad, usando un tubo de 0,16 cm con una purga continua de nitrógeno. Se añadieron 600 ml de hexano usando un visor graduado. Se comenzó a agitar a 500 rpm. Se hizo una mezcla de una solución de 0,64 mg de dimetil-circonio-bis(2-metil-4-fenilindenilo) y 1,28 mg de tetraquis(heptafluoro-2-naftil)borato de dimetilaniilinio y se puso en un tubo corto de acero inoxidable de 0,635 cm de sección, con válvulas de tres posiciones y uniones en ambos extremos, para hacer un tubo catalizador. Este tubo catalizador se roscó sobre la abertura del reactor y se usaron 200 ml de hexano para empujar la solución catalizadora hacia el interior del reactor. A continuación, se añadieron al reactor 200 ml de propileno líquido usando un visor graduado. Se incrementó lentamente la temperatura del reactor a 90°C usando una camisa de vapor. Se dejó transcurrir la polimerización durante 10 minutos a una presión de 1115 kPa (147 psig). Se realizó una experiencia exotérmica a 6°C pero controlada por un controlador Omega PID. La temperatura del reactor se redujo luego a 70°C. Se tardó aproximadamente 15 minutos en estabilizar la temperatura. La presión se redujo a 570 kPa (68 psig). Se añadió etileno al reactor hasta que su presión alcanzó 2997 kPa (420 psig). La segunda polimerización transcurrió durante 20 minutos. El reactor se enfrió a 40°C y se volcó el fondo. Se vertió tolueno/polímero en un vaso de precipitados que contenía aproximadamente 500 ml de metanol para calmar la reacción. La mezcla se filtró y los sólidos se secaron durante una noche en un horno a 60°C, a vacío. La producción fue de 110,41 g.

La composición de RMN de protones se puede analizar ajustando la estadística de Markov para un polipropileno isotáctico más la estadística de Markov para un copolímero de etileno/propileno al área medida para los seis picos en la región alifática del espectro. Para el Ejemplo 1, la composición era de 22,1% en moles de polipropileno isotáctico y 77,9% de copolímero de etileno/propileno que contenía 12,9% en moles de propileno y 87,1% en moles de etileno. Para el copolímero de etileno/propileno, la probabilidad, a lo largo de la cadena, de ir de un etileno a un propileno era de 0,131, y la probabilidad de ir de un propileno a un etileno era de 0,882. Estas probabilidades de transición se pueden usar para calcular también las probabilidades de las triadas. En particular, la probabilidad de la

triada o de las secuencias de etileno-etileno-etileno es de 0,658, lo que sugiere que este copolímero de etileno/propileno tiene muchos tramos largos de polietileno en él. Esto está confirmado por el gran pico observado en los datos de la calorimetría diferencial de barrido a 83,86°C. El análisis del extremo de cadena por RMN de protones mostró 0,06 vinileno, 0,03 olefinas trisustituidas, 0,11 vinilos, y 0,08 vinilidenos por cada 1000 carbonos.

5 La colorimetría diferencial de barrido sobre una muestra de 3,1 mg mostró dos puntos de fusión en la segunda masa fundida. El pico a 83,86°C tenía un calor de fusión de 48,25 J/g, y el pico a 157,04 tenía un calor de fusión de 25,42 J/g. El primer pico se atribuye a la cristalinidad del polietileno debido a los largos tramos de metileno en el copolímero de etileno/propileno, y el segundo se atribuye a la cristalinidad del polipropileno isotáctico.

10 Se llevó también a cabo una cromatografía de exclusión de tamaños usando detectores de índice de difracción diferencial, de dispersión de luz, y de viscosidad, sobre el producto de este Ejemplo. Los Mn, Mw, y Mz procedentes del detector de dispersión de luz fueron 102K, 209K, y 386K, respectivamente. La representación gráfica de la viscosidad intrínseca frente al peso molecular era casi lineal con una curvatura ligeramente hacia abajo a pesos moleculares muy altos. Se observó un pequeño pico de peso molecular alto en el cromatograma de dispersión de luz, lo que sugiere la presencia de una pequeña cantidad de producto de cruce de alto peso molecular entre los
15 polímeros de iPP y EP.

Se llevó a cabo un fraccionamiento analítico por elución por temperatura, TREF, y mostró dos picos, se observó el 72,5% del área en un pico de 56,7°C, que se atribuye al copolímero de etileno/propileno con alta cristalinidad de etileno, y se observó un 19,1% de área a 108,4°C, que se atribuye a polipropileno isotáctico. No se observó fracción soluble, lo que sugiere que todas las cadenas de esta mezcla del reactor contenían al menos algo de cristalinidad.

20 Se llevó a cabo un fraccionamiento preparativo de elución por temperatura y se recogieron cuatro fracciones: 334,4 mg de material a temperaturas inferiores a 22°C; 5513,4 mg entre las temperaturas de 22 y 67°C; 472,0 mg entre las temperaturas de 67 y 96°C; y 2485,6 mg entre 96 y 150°C. La gran fracción entre 22 y 67°C se atribuye a un copolímero de etileno/propileno con alto contenido de etileno, mientras que la gran fracción entre 96 y 150°C se atribuye al polipropileno isotáctico. Los espectros de TREF analíticos para estas cuatro fracciones y para la muestra
25 completa del polímero del Ejemplo 1 se representan gráficamente en la Figura 1, y todas están etiquetadas a – d, respectivamente.

Se recogieron los espectros de RMN de ¹³C para los espectros b – d, véase la Figura 2, y se analizaron para ver la presencia de ramificaciones de cadena larga. Se sabe que los tres carbonos metilénicos próximos al punto de ramificación absorben entre 44 y 45 ppm. Únicamente están presentes en la fracción d, recogida entre 96 y 150°C.
30 Se confirman los productos de cruce entre el polipropileno isotáctico y los copolímeros de etileno/propileno y se eluyen en el experimento TREF junto con el propileno isotáctico. Integrando el área bajo estos tres pequeños picos, dividiendo por tres, dividiendo por el área alifática total de los espectros de RMN de ¹³C, y multiplicando por 10.000, se pueden calcular las ramificaciones por cada 10.000 carbonos de la mezcla formada dentro del reactor en la fracción d como 0,42. Usando las fracciones medidas en el fraccionamiento TREF, el número total de puntos de ramificación confirmados es este Ejemplo es 0,12 por cada 10.000 carbonos. El número real de puntos de ramificación podrá ser mucho más alto dada la diversidad de posibles microestructuras en tales copolímeros.
35

Se recogieron las curvas tensión-deformación del producto del Ejemplo 1 y se presentan en la Figura 3. Para los resultados se promediaron cinco réplicas. El módulo medio (pendiente inicial a deformación cero) fue de 103,9 MPa. El límite elástico se calculó acoplando una línea recta a las curvas tensión-deformación en el intervalo entre 0,5 y 1,0 y extrapolando a la deformación cero (la intercepción de las líneas rectas). El límite elástico fue de 9,04 MPa para el
40 Ejemplo 1. La deformación media a rotura fue de 4,97, y la tensión media a rotura fue de 18,53 MPa. El índice de endurecimiento por deformación es el aumento en las curvas tensión-deformación después de la fluencia. Se define como la tensión a rotura dividida por el límite elástico. Para el Ejemplo 1, el índice de endurecimiento por deformación fue de 2,05. Se cree que se observa el endurecimiento por deformación porque partes de las cadenas en la mezcla del reactor son inmovilizadas en cristálitos o por puntos ramificados. La mezcla formada dentro del reactor del Ejemplo 1 se comporta como un elastómero reticulado o un elastómero termoplástico. Como se ve en la
45 Figura 3, los valores del Ejemplo 1 son similares al elastómero termoplástico comercial Kraton G1650, un terpolímero de estireno-butadieno-estireno hidrogenado.

Se recogieron datos de cizalladura oscilatoria de ángulo pequeño para el Ejemplo 1 a 190°C. En la Figura 4 se presenta una representación gráfica del ángulo de pérdida frente a la frecuencia. En esta representación gráfica el ángulo de pérdida es el inverso de la tangente del módulo de almacenamiento dividido por el módulo de pérdida. Para cadenas poliméricas lineales la masa fundida del polímero se relaja completamente a pequeñas frecuencias o largos
50 tiempos de relajación; el módulo de almacenamiento es mucho más grande que el módulo de pérdida y los ángulos de pérdida son de 90 grados. Para la mezcla del Ejemplo 1 formada dentro del reactor, el módulo de pérdida es aún más grande que el módulo de almacenamiento incluso a 0,01 s⁻¹. Las cadenas son incapaces de relajarse debido a la presencia de cantidades significativas de ramificaciones entre las cadenas de polipropileno isotáctico y los copolímeros de etileno-propileno. Estos efectos se deben a la ramificación, debido a que el experimento se llevó a cabo a 190°C, por encima de los puntos de fusión de ambos polímeros en la mezcla.
55

Los ángulos de pérdida son bastante independientes de la frecuencia, lo que sugiere la presencia de geles en la masa fundida. La curva para el producto del Ejemplo 1 es casi plana a un valor de 28,2 grados a las frecuencias más bajas medidas, que hace el módulo de relajación crítico igual a 0,31. Este bajo módulo de relajación crítico es también indicativo de los productos de cruce o de las ramificaciones de cadena larga del Ejemplo 1.

5 La viscosidad con cizalladura dinámica del producto del Ejemplo 1 se presenta en la Figura 5. Este polímero es muy fluidificable por cizalladura. La viscosidad dinámica a bajas velocidades de cizalladura es muy sensible para aquellas cadenas de la masa fundida que se relajan lentamente. Para cuantificar cuántas cadenas con largos tiempos de están presentes en la masa fundida, los módulos dinámicos, G' y G'' , se ajustan con un modelo de Maxwell. Usando la cantidad de las cadenas con tiempos de relajación de 100 segundos dividido por la viscosidad con cizalladura
10 cero, se calcula una fracción de viscosidad 0,91 para las cadenas con relajaciones de 100 segundos para la mezcla formada dentro del reactor del Ejemplo 1.

Otra medida sencilla de la fluidificación de la viscosidad por cizalladura en la Figura 5 es la pendiente de la representación gráfica de $\log(\text{viscosidad dinámica})$ frente a $\log(\text{frecuencia})$ desde una frecuencia de $0,01 \text{ s}^{-1}$ a una frecuencia de 100 s^{-1} . Para el Ejemplo 1, la pendiente de la fluidificación por cizalladura es de -0,66. Cuanto más
15 negativa es esta pendiente, más fluidificación por cizalladura hay presente en la masa fundida, y más grande es la concentración de cadenas que se relajan lentamente.

Ejemplo 2

Se limpió un reactor ZipperClave de Autoclave Engineers de 2 litros lavándolo con tolueno durante 15 minutos a
20 100°C , mientras que se agitaba a 300 rpm. Se volcó el reactor y se vertió el tolueno. Se cerró con seguridad la unidad y se comenzó a hacer pasar una purga uniforme de nitrógeno a través de la unidad, mientras que se calentaba hasta la temperatura máxima permitida por el sistema de vapor, a aproximadamente 120°C . La purga y el calentamiento de la unidad continuaron durante un mínimo de 1 hora.

Después de purgar y calentar durante 1 hora, la unidad se enfrió a temperatura ambiente mientras que se mantenía una purga uniforme de nitrógeno. Se introdujeron 2 ml de tri(n-octil)aluminio al 25% en la unidad usando un tubo de
25 0,16 cm con una purga continua de nitrógeno. Se añadieron 600 ml de hexano usando un visor graduado. Se comenzó a agitar a 500 rpm. Se hizo una mezcla de una solución de 0,48 mg de dimetil-circonio-bis(2-metil-4-fenilindenilo) y 0,96 mg de tetraquis(heptafluoro-2-naftil)borato de dimetilnilinio y se puso en un tubo corto de acero inoxidable de 0,635 cm de sección, con válvulas de tres posiciones y uniones en ambos extremos, para hacer un tubo catalizador. Este tubo catalizador se roscó sobre la abertura del reactor y se usaron 200 ml de hexano para
30 empujar la solución catalizadora hacia el interior del reactor. A continuación, se añadieron al reactor 200 ml de propileno líquido usando un visor graduado. Se incrementó lentamente la temperatura del reactor a 90°C usando una camisa de vapor. Se dejó transcurrir la polimerización durante 10 minutos a una presión de 1177 kPa (156 psig). Se realizó una experiencia exotérmica a 7°C , pero controlada por un controlador Omega PID. La temperatura del reactor se redujo luego a 70°C . Se tardó aproximadamente 15 minutos en estabilizar la temperatura. La presión se redujo a
35 651 kPa (79,8 psig). Se añadió etileno al reactor hasta que su presión alcanzó 2991 kPa (419,2 psig). La segunda polimerización transcurrió durante 20 minutos. El reactor se enfrió a 40°C y se volcó el fondo. Se vertió tolueno/polímero en un vaso de precipitados que contenía aproximadamente 500 ml de metanol para calmar la reacción. La mezcla se filtró y los sólidos se secaron durante una noche en un horno a 60°C , a vacío. La producción fue de 83,16 g.

La composición de RMN de protones se analizó para el Ejemplo 2 ajustando la estadística de Markov, para un polipropileno isotáctico más la estadística de Markov para un copolímero de etileno/propileno, al área medida para los seis picos en la región alifática del espectro. La composición era de 8,7% en moles de polipropileno isotáctico y 91,3% de copolímero de etileno/propileno que contenía 17,7% en moles de propileno y 82,3% en moles de etileno. Para el copolímero de etileno/propileno, la probabilidad, a lo largo de la cadena, de ir desde un etileno a un propileno era de 0,172, y la probabilidad de ir de un propileno a un etileno era de 0,798. Estas probabilidades de transición se pueden usar para calcular también las probabilidades de las triadas. En particular, la probabilidad de la triada o de las secuencias de etileno-etileno-etileno es de 0,564, lo que sugiere que este copolímero de etileno/propileno tiene muchos tramos largos de polietileno en él. Esto está confirmado por el gran pico observado en los datos de la calorimetría diferencial de barrido a $68,84^\circ\text{C}$. El análisis del extremo de cadena por RMN de protones mostró 0,07
40 vinileno, 0,11 olefinas trisustituidas, 0,12 vinilos, y 0,00 vinilidenos por cada 1000 carbonos.

La colorimetría diferencial de barrido mostró tres puntos de fusión en la segunda masa fundida. El pico a $68,84^\circ\text{C}$ tenía un calor de fusión de 58,10 J/g, el pico a $127,39^\circ\text{C}$ tenía un calor de fusión de 0,92 J/g, y el pico de $156,03^\circ\text{C}$ tenía un calor de fusión de 5,75 J/g. El primer pico se atribuye a la cristalinidad del polietileno debido a los largos tramos de metileno en el copolímero de etileno/propileno, y el tercer pico se atribuye a la cristalinidad del polipropileno isotáctico. El segundo pico muy pequeño se produce donde se ve normalmente polietileno puro en los espectros de DSC.
55

Se llevó también a cabo una cromatografía de exclusión de tamaños usando detectores de índice de difracción diferencial, de dispersión de luz, y de viscosidad sobre este Ejemplo. Los M_n , M_w , y M_z procedentes del detector de dispersión de luz fueron 88K, 183K, y 386K, respectivamente. La representación gráfica de la viscosidad intrínseca

frente al peso molecular era ligeramente curvada hacia abajo a pesos moleculares altos. Se observó un pequeño pico de peso molecular alto en los cromatogramas con detector de dispersión de luz y de viscosidad, lo que sugiere la presencia de una pequeña cantidad de producto de cruce de alto peso molecular entre los polímeros de iPP y EP.

5 Se llevó a cabo un fraccionamiento analítico de elución por temperatura, TREF, y mostró tres picos, se observó el 83,0% del área en un pico de 47,4°C, que se atribuye al copolímero de etileno/propileno con alta cristalinidad de etileno, y se observó un 11,1% de área a 108,0°C, que se atribuye a polipropileno isotáctico. La fracción soluble era el 6,0% del área y es probablemente debida al copolímero de etileno/propileno que era esencialmente amorfo.

10 Se llevó a cabo un fraccionamiento preparativo de elución por temperatura y se recogieron cuatro fracciones: 1956,4 mg de material a temperaturas inferiores a 15°C; 6357,8 mg entre las temperaturas de 15 y 55°C; 308,6 mg entre las temperaturas de 55 y 100°C; y 855,1 mg entre 100 y 150°C. La gran fracción entre 15 y 55°C se atribuye a copolímero de etileno/propileno con alto contenido de etileno, mientras que la gran fracción entre 100 y 150°C se atribuye a polipropileno isotáctico. Los espectros de TREF analíticos para estas cuatro fracciones y para la muestra completa del polímero del Ejemplo 2 se representan gráficamente en la Figura 6, y todas están etiquetadas a – d, respectivamente.

15 Se recogieron los espectros de RMN de ^{13}C para los espectros b – d, y se analizaron para ver la presencia de ramificaciones de cadena larga. Se sabe que los tres carbonos de metileno próximos al punto de ramificación absorben entre 44 y 45 ppm. Únicamente están presentes en la fracción d, recogida entre 100 y 150°C. (Puede haber picos en la fracción c, pero no se podrán integrar). Se confirman los productos de cruce entre el polipropileno isotáctico y los copolímeros de etileno/propileno y se eluyen en el experimento TREF junto con el propileno isotáctico. Integrando el área bajo estos tres pequeños picos, dividiendo por tres, dividiendo por el área alifática total de los espectros de RMN de ^{13}C , y multiplicando por 10.000, se pueden calcular las ramificaciones por cada 10.000 carbonos en la fracción d como 0,68. Usando las fracciones medidas en el fraccionamiento TREF, el número total de puntos de ramificación confirmados es este Ejemplo es 0,061 por cada 10.000 carbonos.

25 Se recogieron las curvas tensión-deformación del producto del Ejemplo 2 y se presentan en la Figura 3. Para los resultados se promediaron cinco réplicas. El módulo medio (pendiente inicial a deformación cero) fue de 25,74 MPa. El límite elástico se calculó acoplado una línea recta a las curvas tensión-deformación en el intervalo entre 0,5 y 1,0 y extrapolando a la deformación cero (la intersección de las líneas rectas). El límite elástico fue de 3,38 MPa para el Ejemplo 2. La deformación media a rotura fue de 9,64 y la tensión media a rotura fue de 15,32 MPa. El índice de endurecimiento por deformación es el aumento en las curvas tensión-deformación después de la fluencia. Se define como la tensión a rotura dividida por el límite elástico. Para el Ejemplo 2, el índice de endurecimiento por deformación fue de 4,53. Se cree que se observa el endurecimiento por deformación porque partes de las cadenas en la mezcla del reactor son inmovilizadas en cristalitas o por puntos ramificados. La mezcla formada dentro del reactor del Ejemplo 2 se comporta como un elastómero reticulado o un elastómero termoplástico. Como se ve en la Figura 3, los valores del Ejemplo 2 son similares al elastómero termoplástico comercial Kraton G1650, un terpolímero de estireno-butadieno-estireno hidrogenado.

40 Se recogieron datos de cizalladura oscilatoria de ángulo pequeño para el Ejemplo 2 a 190°C. En la Figura 4 se presenta una representación gráfica del ángulo de pérdida frente a la frecuencia. En esta representación gráfica el ángulo de pérdida es el inverso de la tangente del módulo de almacenamiento dividido por el módulo de pérdida. Para cadenas poliméricas lineales, la masa fundida del polímero se relaja completamente a pequeñas frecuencias o largos tiempos de relajación; el módulo de almacenamiento es mucho más grande que el módulo de pérdida y los ángulos de pérdida son de 90 grados. Para la mezcla del Ejemplo 2 formada dentro del reactor, el módulo de pérdida es aún más grande que el módulo de almacenamiento incluso a $0,01\text{ s}^{-1}$. Las cadenas son incapaces de relajarse debido a la presencia de cantidades significativas de ramificaciones entre las cadenas de polipropileno isotáctico y los copolímeros de etileno-propileno. Estos efectos se deben a la ramificación, debido a que el experimento se llevó a cabo a 190°C, por encima de los puntos de fusión de ambos polímeros en la mezcla.

45 Los ángulos de pérdida son bastante independientes de la frecuencia, los que sugiere la presencia de geles en la masa fundida. La curva para el producto del Ejemplo 2 es plana a un valor de 42,6 grados y a las frecuencias más bajas medidas, que hace el módulo de relajación crítico igual a 0,47. Este bajo módulo de relajación crítico es también indicativo de los productos de cruce o de las ramificaciones de cadena larga del Ejemplo 2

50 La viscosidad con cizalladura dinámica del producto del Ejemplo 2 se presenta en la Figura 5. Este polímero es muy fluidificable por cizalladura. La viscosidad dinámica a bajas velocidades de cizalladura es muy sensible para aquellas cadenas de la masa fundida que se relajan lentamente. Para cuantificar cuántas cadenas con largos tiempos de están presentes en la masa fundida, los módulos dinámicos, G' y G'' , se ajustan con un modelo de Maxwell. Usando la cantidad de las cadenas con tiempos de relajación de 100 segundos dividido por la viscosidad con cizalladura cero, se calcula una fracción de viscosidad 0,84 para las cadenas con relajaciones de 100 segundos para la mezcla formada dentro del reactor del Ejemplo 2.

Otra medida sencilla de la fluidificación de la viscosidad por cizalladura en la Figura 5 es la pendiente de la representación gráfica de $\log(\text{viscosidad dinámica})$ frente a $\log(\text{frecuencia})$, desde un frecuencia de $0,01\text{ s}^{-1}$ a una frecuencia de 100 s^{-1} . Para el Ejemplo 2, la pendiente de la fluidificación por cizalladura es de -0,55. Cuanto más

negativa es esta pendiente, más fluidificación por cizalladura hay presente en la masa fundida, y más grande es la concentración de cadenas que se relajan lentamente.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros formada dentro del reactor que comprende (a) un primer polímero que contiene propileno; y (b) un segundo polímero que contiene etileno, de manera que la mezcla de polímeros comprende entre 50% en peso y 80% en peso de unidades derivadas del etileno y entre 50% en peso y 20% en peso de unidades derivadas del propileno, y que está sustancialmente exenta de dienos, hallándose el contenido de etileno en el segundo polímero en forma de triadas de etileno-etileno-etileno que son al menos el 40%, y conteniendo la mezcla formada dentro del reactor al menos 0,1 ramificaciones, que tienen 8 átomos de carbono o más, por cada 10.000 carbonos de dicha mezcla formada dentro del reactor, en la que la mezcla tiene las siguientes propiedades:
- 5 (a) al menos dos picos cuando es sometida a calorimetría diferencial de barrido, que corresponden a un primer punto de fusión de al menos 150°C, y a un segundo punto de fusión de al menos 40°C, de manera que la diferencia entre la primera y la segunda temperatura de fusión sea de al menos 20°C,
- 10 (b) un índice de endurecimiento por deformación de al menos 1,8; y
- (c) una pendiente de la fluidificación por cizalladura, para la curva de log(viscosidad dinámica) frente a log(frecuencia), inferior a -0,2.
- 15 2. La mezcla de la reivindicación 1, y que tiene un peso molecular medio ponderado de al menos 150.000 g/mol.
3. La mezcla de la reivindicación 1 ó 2, y que tiene un calor de fusión, ΔH_f , de 80 J/g o menos.
4. La mezcla de las reivindicaciones 1 a 3, en la que al menos el 90% en peso de la mezcla es soluble en xileno a reflujo.
- 20 5. La mezcla de las reivindicaciones 1 a 4, y que tiene una fracción de viscosidad, de cadenas con un tiempo de relajación de 100 segundos, de al menos 0,7.
6. La mezcla de las reivindicaciones 1 a 5, y que tiene una tensión a rotura de al menos 14 MPa.
7. La mezcla de las reivindicaciones 1 a 6, y que tiene una deformación a rotura de al menos 4.
8. La mezcla de las reivindicaciones 1 a 7, en la que cuando se fracciona mediante fraccionamiento por elución al aumentar la temperatura (TREF), dicha mezcla produce a) ninguna fracción, o una primera fracción que tiene un calor de fusión ΔH_f , medido mediante DSC, de 5 J/g o menos, eluyendo por debajo de 100°C, b) una segunda fracción que tiene un calor de fusión ΔH_f , medido mediante DSC, de 5 a 80 J/g, eluyendo entre 100°C y 90°C y c) una tercera fracción que tiene una temperatura de fusión, medida mediante DSC, superior a 140°C eluyendo por encima de 90°C.
- 25 9. La mezcla de la reivindicación 8, en la que la relación del volumen de dicha segunda fracción respecto al volumen de dicha tercera fracción es al menos de 1,5:1.
10. Un procedimiento para producir la mezcla de polímeros dentro del reactor de las reivindicaciones 1 a 9, procedimiento que comprende:
- 35 (i) poner en contacto al menos una primera composición monómera que comprende propileno con un primer catalizador capaz de producir un polímero que tenga una cristalinidad del 20%, o más, en una primera etapa de polimerización bajo condiciones que incluyen una primera temperatura suficiente para producir el primer polímero que contiene propileno, que comprende al menos 40% de extremos de cadena vinílicos; y
- (ii) poner en contacto al menos parte de dicho primer polímero con una segunda composición monómera que comprende etileno y propileno, y con un segundo catalizador capaz de producir un polímero que tenga una cristalinidad del 5%, o más, en una segunda etapa de polimerización, bajo condiciones que incluyen una segunda temperatura suficiente para polimerizar dicha segunda composición monómera con el fin de producir el segundo polímero que contiene etileno, en el que la segunda temperatura es inferior a la primera temperatura en al menos 10°C.
- 40 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicha primera temperatura está entre 80°C y 140°C.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 10 ó 11, en el que el contacto (i) se realiza mediante polimerización en suspensión.
13. El procedimiento de la reivindicación 10, 11 ó 12, en el que el contacto (ii) se realiza mediante polimerización en solución.
- 50 14. El procedimiento de la reivindicación 10, 11, 12 ó 13, en el que la relación molar de propileno respecto a etileno en el contacto (ii) es de 1:1 o menos

15. El procedimiento de la reivindicación 10, 11, 12, 13 ó 14, en el que dicho primer catalizador y dicho segundo catalizador en cada uno de los contactos (i) y (ii), es un catalizador de sitio único que comprende al menos un catalizador metalocénico y al menos un activador.

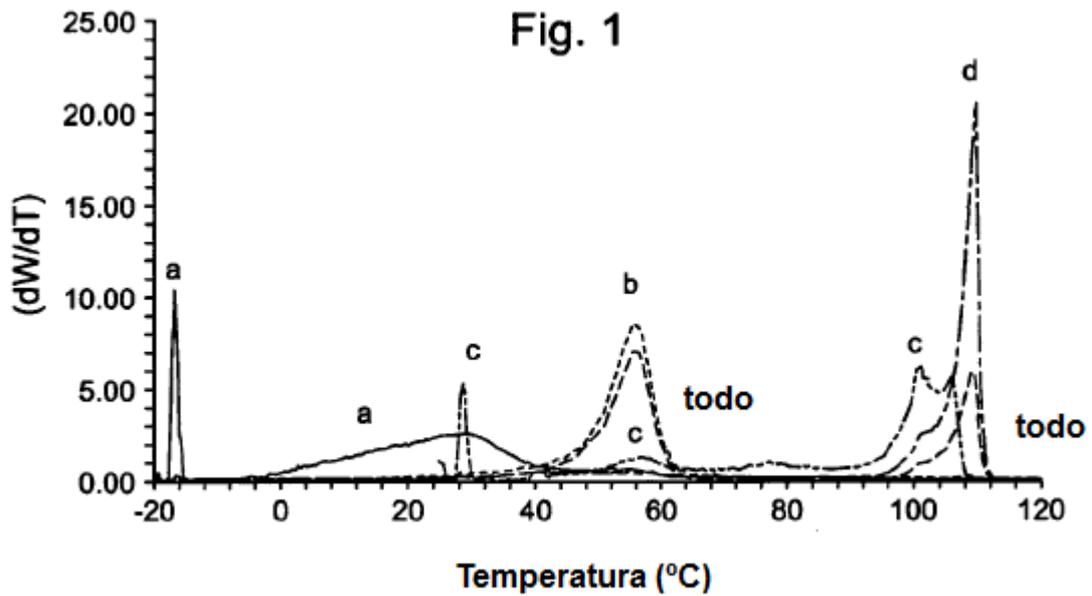


Fig. 2

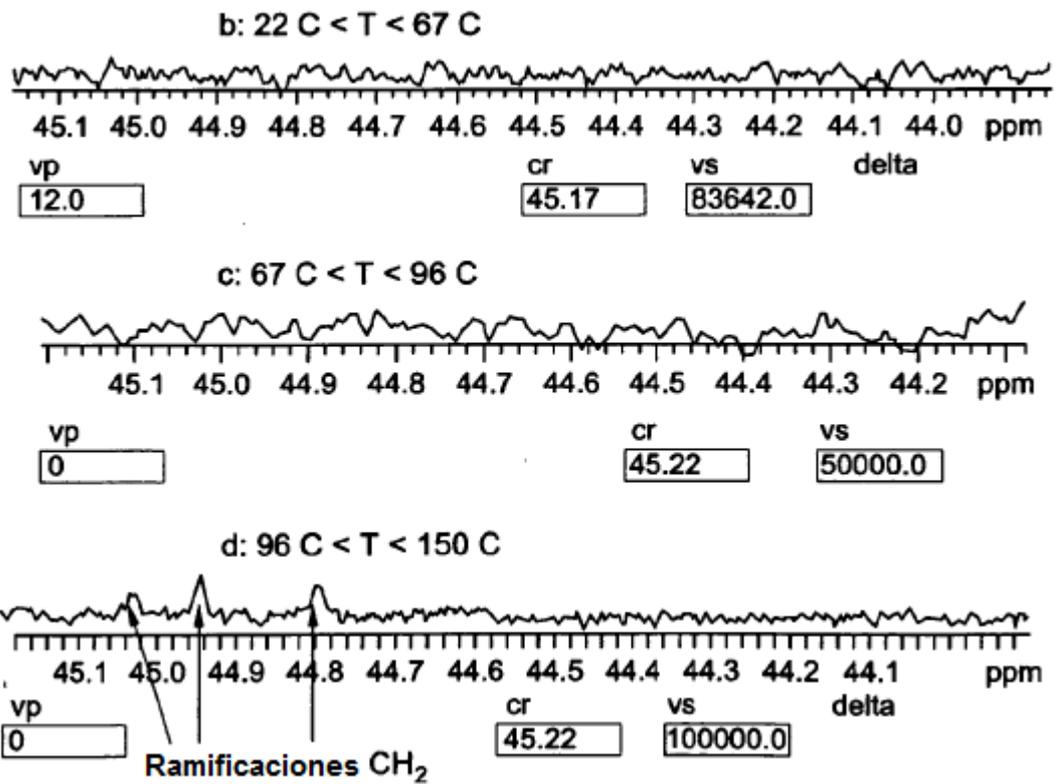


Fig. 3

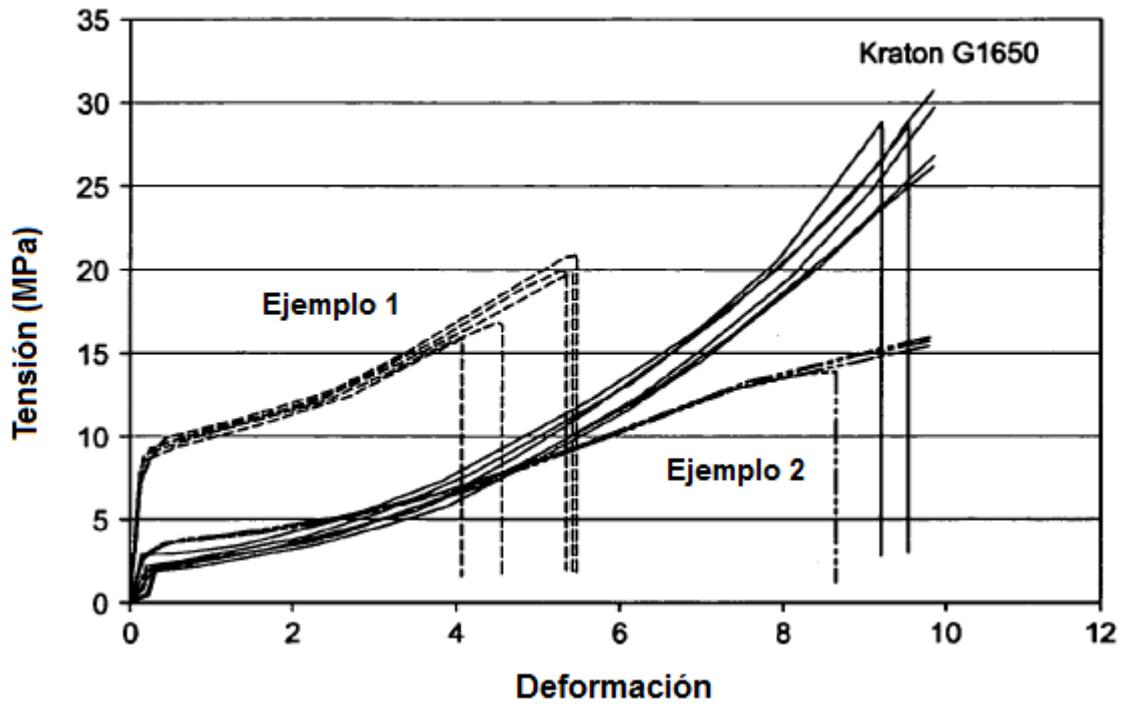


Fig. 4

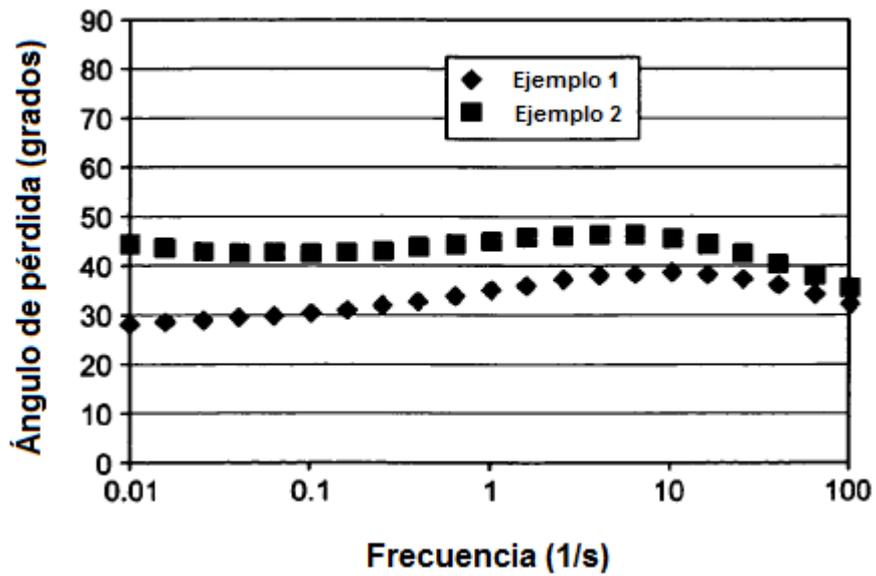


Fig. 5

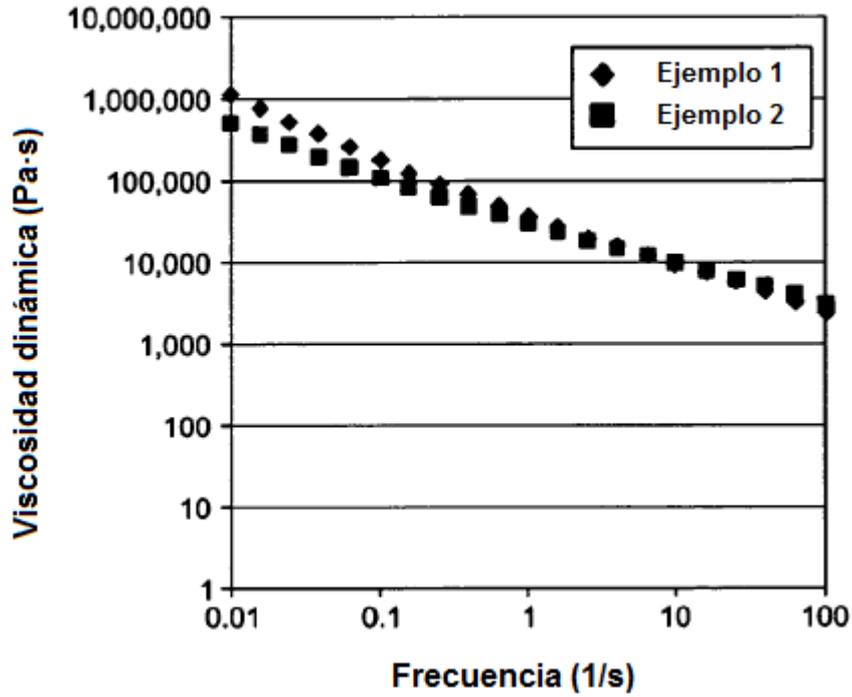


Fig. 6

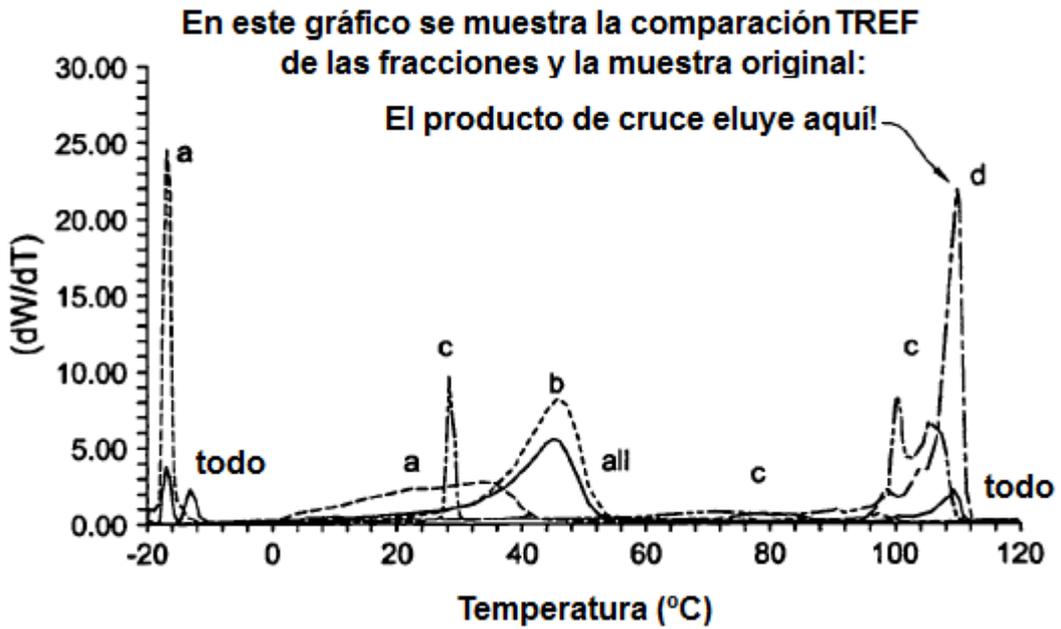
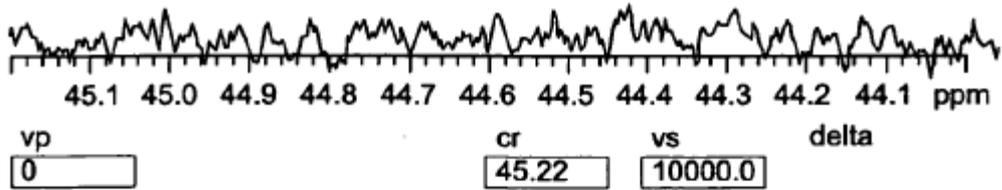


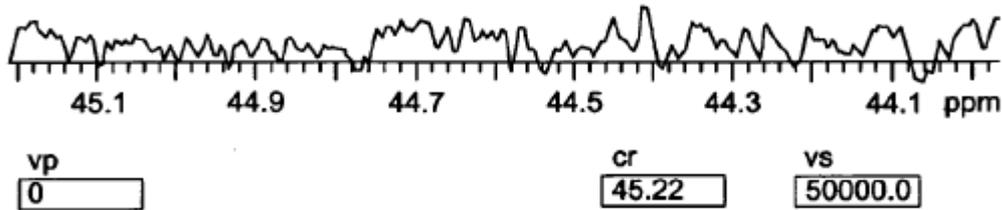
Fig. 7

todo



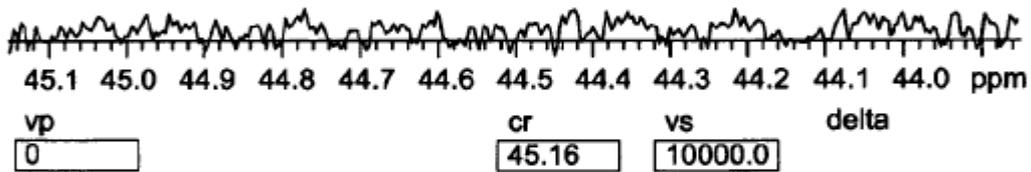
T < 22 C

a



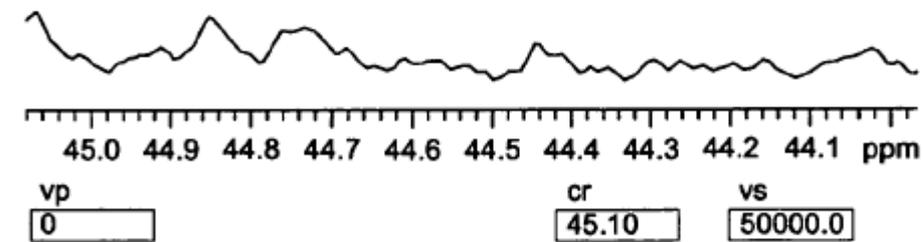
22 C < T < 67 C

b



67 C < T < 96 C

c



96 C < T < 150 C

d

