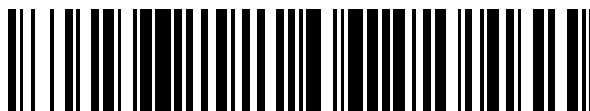


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 965**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2009 E 09835429 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2376569**

54 Título: **Composiciones de olefinas termoplásticas**

30 Prioridad:

03.02.2009 EP 09151916
15.12.2008 US 335252

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2013

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520-2101, US

72 Inventor/es:

JIANG, PEIJUN;
DEKMEZIAN, ARMENAG;
SQUIRE, KEVIN, R.;
DE GRACIA, CARLOS, U.;
JOLIBOIS, KEITH, E.;
GARCIA-FRANCO, CESAR, A. y
THACKSTON, RONALD, R.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 432 965 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

Composiciones de olefinas termoplásticas

Campo de la invención

5 **[0001]** Esta invención se refiere a composiciones de olefinas termoplásticas, a su producción y su utilización en la formación de componentes moldeados.

Antecedentes de la invención

10 **[0002]** Las olefinas termoplásticas (OTP), los copolímeros de impacto (CPI) y los vulcanizados termoplásticos (VTP), denominados en conjunto en la presente memoria "mezclas de polímeros heterogéneos", comprenden una fase termoplástica de polipropileno isotáctico y un peso molecular alto o fase elastomérica reticulada. Estas mezclas de polímeros heterogéneos incluyen frecuentemente también componentes no poliméricos, tales como cargas y otros ingredientes de composición. Las mezclas de polímeros heterogéneos tienen morfología multifase donde un termoplástico tal como polipropileno isotáctico (denominado con frecuencia la fase dura) forma una fase de matriz continua y el componente elastomérico (denominado con frecuencia la fase blanda), generalmente procedente de un copolímero que contiene etileno, es el componente dispersado. La matriz de polipropileno comunica resistencia a la tracción y resistencia química a las OTP, mientras que el copolímero de etileno comunica flexibilidad y resistencia al impacto.

15 **[0003]** Las OTP y los CPI se preparan por lo general durante el proceso de polimerización por polimerización diferencial de los componentes poliméricos, aunque algunos también se puede preparar por mezcla mecánica. Los VTP también son mezclas de termoplástico y elastómero, como las OTP, excepto que el componente elastomérico dispersado se reticula o vulcaniza en un extrusor de reactivo durante la composición. La reticulación de la fase elastomérica generalmente permite la dispersión de cantidades más altas de caucho en la matriz polimérica, estabiliza la morfología obtenida evitando la coalescencia de las partículas de caucho, y mejora las propiedades mecánicas de la mezcla.

20 **[0004]** Tradicionalmente, el componente elastomérico en mezclas de polímeros heterogéneos ha sido proporcionada por copolímeros muy amorfos, de etileno-propileno (EP) de muy baja densidad y terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) que tienen un peso molecular elevado. Recientemente, otros copolímeros de etileno-alfa olefina se han utilizado, especialmente copolímeros de etileno-buteno, etileno-hexeno y etileno-octeno de muy baja densidad, que generalmente tienen un peso molecular inferior. La densidad de estos últimos polímeros es generalmente inferior a $0,900 \text{ g/cm}^3$, indicativo de alguna cristalinidad residual en el polímero.

25 **[0005]** El principal mercado para las OTP es en la fabricación de piezas de automóviles, especialmente para choques. Otras aplicaciones incluyen componentes de interiores de automóviles, tales como revestimientos de puertas, cubiertas de air bag, pilares y similares. Estas piezas se fabrican generalmente utilizando procedimientos de moldeo por inyección. Para aumentar la eficiencia y reducir los costes es necesario disminuir los tiempos de moldeo y reducir el espesor de la pared en los moldes. Para lograr estos objetivos, los fabricantes han recurrido a polipropilenos fundidos de alta fluidez (Índice de fluidez $> 35 \text{ dg/min.}$). Estas resinas de alto índice de fluidez (MFR) son de bajo peso molecular y, por consiguiente difíciles de endurecer, dando como resultado productos que tienen baja resistencia al impacto. Sería deseable disponer de una mezcla de polímeros con mayor alargamiento a la rotura y más dureza, mejor capacidad de procesamiento y/o una combinación de las mismas.

30 **[0006]** Además, se han buscado mezclas en el reactor como alternativa a la mezcla física ya que las mezclas en el reactor ofrecen la posibilidad de mejora de las propiedades mecánicas mediante el mezclado más íntimo entre las fases duras y blandas, mediante la generación de productos de mezcla dura/blanda, así como menores costos de producción. El uso de compatibilizador es otra manera de mejorar la tensión interfacial entre las fases dura y blanda en la mezcla heterogénea, mejorando así las propiedades mecánicas.

35 **[0007]** Por lo tanto, las composiciones conocidas tienen bajo peso molecular y poca dureza o pueden tener un peso molecular mayor (bajo índice de fluidez de fusión) a fin de cumplir con la resistencia mecánica requerida para aplicaciones específicas, pero no son mecanizables. Mezclas tanto con buenas propiedades mecánicas como con alto índice de fluidez de fusión, así como los procesos para su producción serían útiles en la técnica, especialmente para aplicaciones tales como moldeo por inyección.

Sumario de la invención

40 **[0008]** Por consiguiente, las realizaciones de la invención proporcionan una mezcla de polímeros, y un proceso en el reactor para la producción de la misma, en donde la mezcla presenta una combinación única de un alto índice de flujo de fusión combinado con alta resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y el alargamiento a la rotura, por lo que es atractiva para aplicaciones de moldeo por inyección y en particular para los componentes de moldeo por inyección que tienen un revestimiento resistente a los arañazos.

55

- 5 **[0009]** La presente invención se basa en una mezcla de polímeros en reactor que comprende (a) un copolímero del primer polímero que contiene propileno; y (b) un segundo polímero propileno que contiene que tiene una cristalinidad diferente del primer polímero, en donde mezcla polimérica tiene una temperatura de fusión, T_f , de al menos 135°C, un índice de fluidez por fusión de al menos 70 dg/min, una resistencia a la tracción de al menos 8 MPa, un alargamiento a la rotura de al menos 300%, y comprende un producto de bloque ramificado que tiene picos entre 44 y 45 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C .
- [0010]** Dichas mezclas específicas de polímeros tienen una temperatura de fusión, T_f , de al menos 140°C.
- [0011]** Algunas de estas mezclas tienen una viscosidad compleja a 190°C inferior a 4.000 Pa.s y pueden presentar comportamiento casi de flujo newtoniano.
- 10 **[0012]** De manera conveniente, la diferencia en cristalinidad entre dichos primer y segundo polímeros es al menos del 5%, tal como al menos 10%, por ejemplo al menos 15%. En general, el primer polímero tiene una cristalinidad de al menos el 5% y dicho segundo polímero tiene una cristalinidad inferior al 50%.
- [0013]** En una realización, la mezcla de polímeros comprende al menos 20% en peso, preferentemente al menos el 30% en peso del componente polimérico de baja cristalinidad.
- 15 **[0014]** Convenientemente, el primer polímero comprende un homopolímero de propileno y el segundo polímero comprende un copolímero de propileno con etileno o una α -olefina C_4 a C_{20} , especialmente una α -olefina C_4 a C_8 . En una realización, dicho segundo polímero es un copolímero de etileno con propileno.
- [0015]** En algunas realizaciones, el primer polímero que contiene propileno tiene una cristalinidad mayor que el segundo polímero de propileno y tiene un peso molecular medio ponderado que oscila entre aproximadamente 20.000 g/mol y aproximadamente 150.000 g/mol, especialmente entre aproximadamente 50.000 g/mol y aproximadamente 110.000 g/mol, más especialmente entre aproximadamente 80.000 g/mol y aproximadamente 100.000 g/mol.
- 20 **[0016]** En un aspecto adicional, la presente invención se basa en un procedimiento para producir la mezcla de polímero en el reactor descrita en la presente memoria, comprendiendo el procedimiento:
- 25 (i) la polimerización de al menos una primera composición monomérica que comprende propileno en una primera zona de polimerización en condiciones suficientes para producir un primer polímero que contiene propileno que comprende al menos el 50% de insaturación de vinilo referida a los extremos de la cadena de olefinas insaturadas totales; y
- 30 (ii) la puesta en contacto de al menos parte de dicho primer polímero con una segunda composición monomérica que comprende propileno en una segunda zona de polimerización separada de dicha primera zona de polimerización en condiciones suficientes para polimerizar dicho monómero para producir un segundo polímero de diferente cristalinidad a partir de dicho primer polímero en al menos un 5%.
- [0017]** Convenientemente, las condiciones empleadas en dicha polimerización de (i) comprenden una primera temperatura y las condiciones empleadas en dicha puesta en contacto (ii) incluyen una segunda temperatura más alta que dicha primera temperatura. En una realización, dicha primera temperatura está comprendida entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 180°C y dicha segunda temperatura está comprendida entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 200°C.

Breve descripción de los dibujos

- 40 **[0018]** La figura 1 es una ilustración gráfica de la relación entre la viscosidad compleja y la frecuencia para las mezclas de polímeros en el reactor producidas en los ejemplos 1 a 3 (medidas a una temperatura de 190°C) y en los ejemplos 8 a 10 (medidas a una temperatura de 170°C).
- [0019]** La figura 2 son curvas carga-deformación para mezclas de polímeros en el reactor producidas en los ejemplos 1, 3 y 9, así como para las mezclas físicas PP2/EP1 y PP2/EP2 en los ejemplos comparativos 4 a 7.
- 45 **[0020]** La figura 3 muestra vestigios en TREF de dw/dt frente a la temperatura de elución para las mezclas de polímeros en el reactor producidas en los ejemplos 1 y 3.
- [0021]** Las figuras 4 (a) a (c) muestran microfotografías de fuerza atómica (MFA) de las mezclas poliméricas producidas en el ejemplo 1 (campo de visión = 40x40 μm), ejemplo 2 (campo de visión = 10x10 μm) y ejemplo 3 (campo de visión = 5x5 μm), respectivamente.
- 50 **[0022]** La figura 5 es un gráfico de fraccionamiento del análisis de cristalización (CRYSTAF) para la mezcla de polímeros en el reactor producida en el ejemplo 9.

Descripción detallada de las realizaciones

- 5 **[0023]** Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "comportamiento de flujo newtoniano" tiene la finalidad de designar una mezcla de polímeros caracterizada por una viscosidad compleja, medido a 190°C en un intervalo de frecuencia de 0,01 a 20 rad/s que es esencialmente independiente de la frecuencia (en otras palabras, la viscosidad que es independiente de la velocidad de cizallamiento). A diferencia de la mayoría de sistemas poliméricos muestran el comportamiento de disminución por cizalladura en donde la viscosidad compleja disminuye con el aumento de frecuencia en un experimento de cizallamiento oscilatorio.
- 10 **[0024]** Tal como se utiliza aquí, la expresión "mezcla de polímero en reactor" se pretende que signifique una mezcla de polímeros producidos en un gran número de zonas de polimerización en el mismo proceso/sistema de polimerización sin necesidad de mezcla de polimerización posterior (aunque el copolímero resultante puede someterse a la mezcla de polimerización posterior, por ejemplo, para incorporar modificadores y aditivos). Cada componente polimérico en la mezcla posee una estructura molecular única, tal como el contenido de comonomero por ciento, el peso molecular y la estructura molecular tales como copolímeros en bloque ramificados.
- 15 **[0025]** Una zona de polimerización se define como un área donde se ponen en contacto catalizadores activados y monómeros y tiene lugar una reacción de polimerización. Cuando se utilizan varios reactores en serie o en configuración en paralelo, cada reactor se considera como una zona de polimerización independiente. Para una polimerización de varias etapas, tanto en un reactor discontinuo como en un reactor continuo, cada etapa de polimerización se considera como una zona de polimerización por separado.
- 20 **[0026]** Tal como se utiliza aquí, la expresión "copolímero en bloque ramificado" se define como el producto cruzado obtenido cuando una primera cadena de polímero (conocida también como macromonomero) con extremos reactivos de la cadena polimerizable se incorpora en una segunda cadena de polímero durante la polimerización de este último. El producto resultante comprende un esqueleto definido por una de las cadenas de polímero con las ramificaciones de las demás cadenas de polímero extendiéndose desde el eje central, en donde el eje central y las ramificaciones poseen estructuras moleculares diferentes y únicas, tales como en composición química y cristalinidad. Por ejemplo, un homopolímero de polipropileno con extremos de cadena de vinilo puede incorporarse en una cadena de copolímero de propileno para formar un producto cruzado ramificado con una cadena principal de copolímero de propileno y ramificaciones laterales de polipropileno. Dado que la estructura molecular/composición en el eje central y las ramificaciones son diferentes, la composición en bloque ramificada tiene características tanto del eje central como de las ramificaciones. Los copolímeros en bloque ramificados se conocen también como productos cruzados ramificados. En una realización, las ramificaciones se componen de homopolipropileno y el eje central se compone de copolímeros de propileno con al menos un monómero seleccionado de etileno o alfa-olefina C₄ a C₁₂. En otra realización, tanto el eje central como las ramificaciones en el copolímero en bloque ramificado se componen de copolímeros de propileno, en los que la diferencia en cristalinidad entre los copolímeros en el eje central y las ramificaciones es de al menos 5%, preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 20%.
- 25 **[0027]** Para incorporar de manera eficaz una cadena de polímero reactivo en otras cadenas de polímero en crecimiento, es preferible que la primera etapa de polimerización produzca macromonomeros con extremos reactivos, tales como grupos vinilo terminales. Por macromonomeros con extremos 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 vinilo, vinilideno, vinileno u otro grupo terminal que pueda polimerizarse en una cadena de polímero en crecimiento. Las cadenas terminadas en vinilo son generalmente más reactivas que las cadenas terminadas en vinileno o vinilideno. En general, es deseable que la primera etapa de polimerización produzca un primer polímero que tiene al menos 50%, tal como al menos 60%, por ejemplo al menos 70%, incluso al menos 80% de insaturación terminal de vinilo referida al total de los extremos de la cadena de olefina insaturada. Los extremos de cadena insaturada se pueden determinar utilizando RMN de protón.
- 30 **[0027]** Para incorporar de manera eficaz una cadena de polímero reactivo en otras cadenas de polímero en crecimiento, es preferible que la primera etapa de polimerización produzca macromonomeros con extremos reactivos, tales como grupos vinilo terminales. Por macromonomeros con extremos 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 vinilo, vinilideno, vinileno u otro grupo terminal que pueda polimerizarse en una cadena de polímero en crecimiento. Las cadenas terminadas en vinilo son generalmente más reactivas que las cadenas terminadas en vinileno o vinilideno. En general, es deseable que la primera etapa de polimerización produzca un primer polímero que tiene al menos 50%, tal como al menos 60%, por ejemplo al menos 70%, incluso al menos 80% de insaturación terminal de vinilo referida al total de los extremos de la cadena de olefina insaturada. Los extremos de cadena insaturada se pueden determinar utilizando RMN de protón.
- 35 **[0027]** Para incorporar de manera eficaz una cadena de polímero reactivo en otras cadenas de polímero en crecimiento, es preferible que la primera etapa de polimerización produzca macromonomeros con extremos reactivos, tales como grupos vinilo terminales. Por macromonomeros con extremos 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 vinilo, vinilideno, vinileno u otro grupo terminal que pueda polimerizarse en una cadena de polímero en crecimiento. Las cadenas terminadas en vinilo son generalmente más reactivas que las cadenas terminadas en vinileno o vinilideno. En general, es deseable que la primera etapa de polimerización produzca un primer polímero que tiene al menos 50%, tal como al menos 60%, por ejemplo al menos 70%, incluso al menos 80% de insaturación terminal de vinilo referida al total de los extremos de la cadena de olefina insaturada. Los extremos de cadena insaturada se pueden determinar utilizando RMN de protón.
- 40 **[0027]** Para incorporar de manera eficaz una cadena de polímero reactivo en otras cadenas de polímero en crecimiento, es preferible que la primera etapa de polimerización produzca macromonomeros con extremos reactivos, tales como grupos vinilo terminales. Por macromonomeros con extremos 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 vinilo, vinilideno, vinileno u otro grupo terminal que pueda polimerizarse en una cadena de polímero en crecimiento. Las cadenas terminadas en vinilo son generalmente más reactivas que las cadenas terminadas en vinileno o vinilideno. En general, es deseable que la primera etapa de polimerización produzca un primer polímero que tiene al menos 50%, tal como al menos 60%, por ejemplo al menos 70%, incluso al menos 80% de insaturación terminal de vinilo referida al total de los extremos de la cadena de olefina insaturada. Los extremos de cadena insaturada se pueden determinar utilizando RMN de protón.
- 45 **[0027]** Para incorporar de manera eficaz una cadena de polímero reactivo en otras cadenas de polímero en crecimiento, es preferible que la primera etapa de polimerización produzca macromonomeros con extremos reactivos, tales como grupos vinilo terminales. Por macromonomeros con extremos 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 vinilo, vinilideno, vinileno u otro grupo terminal que pueda polimerizarse en una cadena de polímero en crecimiento. Las cadenas terminadas en vinilo son generalmente más reactivas que las cadenas terminadas en vinileno o vinilideno. En general, es deseable que la primera etapa de polimerización produzca un primer polímero que tiene al menos 50%, tal como al menos 60%, por ejemplo al menos 70%, incluso al menos 80% de insaturación terminal de vinilo referida al total de los extremos de la cadena de olefina insaturada. Los extremos de cadena insaturada se pueden determinar utilizando RMN de protón.
- Mezcla de Polímeros**
- 50 **[0028]** La mezcla de polímeros en el reactor descrita en la presente memoria tiene una combinación única de flujo fácil (alto índice de flujo de fusión) y propiedades mecánicas fuertes, tales como alargamiento y resistencia a la tracción y comprende un primer polímero que contiene propileno; un segundo polímero diferente que contiene propileno en la cristalinidad del primer polímero en al menos un 5%, por lo general al menos 10%. Preferiblemente, el material más cristalino se emplea como primer polímero y por lo tanto, como ramificaciones laterales del copolímero en bloque ramificado. El término "cristalino", como se usa en la presente memoria, caracteriza a los polímeros que poseen un alto grado de orden inter- e intra-molecular en el estado sólido. Alternativamente, un material menos cristalino se emplea como primer polímero y por consiguiente, como ramificaciones laterales de un copolímero en bloques ramificado que tiene un eje central más cristalino.
- 55 **[0029]** Las mezclas incluyen al menos una pequeña cantidad de producto cruzado, cuya cantidad deseable dependerá de la aplicación deseada. En particular, cuando la cantidad producto cruzado es pequeña, se considera que es una parte del segundo polímero que contiene propileno. Dicha producto cruzado, se conoce también como copolímero en bloques ramificado que tiene un eje central que comprende el segundo polímero y ramificaciones que comprenden el primer polímero.

[0030] Alternativamente, el producto cruzado puede considerarse como un tercer componente que contribuye a las propiedades del segundo polímero que contiene propileno y de la mezcla en general. En mezclas donde el producto cruzado está presente y se considera por separado del segundo polímero que contiene propileno, las mezclas se pueden describir como que tiene más de 0% en peso a aproximadamente 60% en peso de producto cruzado. Dependiendo de la aplicación, algunas realizaciones incluyen desde aproximadamente 2% en peso hasta aproximadamente 10 a 20% en peso. Algunas otras aplicaciones pueden incluir desde aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 30% en peso. Todavía otras aplicaciones incluirán convenientemente desde aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 60% en peso de producto cruzado en la mezcla. La cantidad de producto cruzado se basa en el peso total de producto cruzado, del componente del primer polímero que contiene propileno y del segundo polímero que contiene propileno.

[0031] El primer y segundo polímeros para la mezcla de polímeros en el reactor pueden seleccionarse cada uno a partir de un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno semicristalino y un elastómero termoplástico amorfo de propileno. Cualquiera de entre el homopolímero, copolímero de propileno semicristalino y elastómero amorfo se puede utilizar ya sea las ramificaciones o el eje central en la composición en bloque ramificada.

[0032] En una realización, el primero o el segundo componente de polímero es un homopolímero de propileno. Preferiblemente, el polipropileno es polipropileno isotáctico, muy isotáctico o muy sindiotáctico. Como se usa en la presente memoria, "isotáctico" se define como que tiene al menos 20% de pentadas isotácticas, teniendo preferiblemente al menos 40% de pentadas isotácticas de grupos metilo procedentes de propileno según análisis por ¹³C-RMN. Como se usa en la presente memoria, "muy isotáctico" se define como que tiene al menos 60% de pentadas isotácticas según el análisis por ¹³C RMN. El homopolímero de propileno puede utilizarse ya sea como primer o segundo polímero, o como ramificaciones laterales o eje central del copolímero en bloque ramificado, pero generalmente se utiliza como el primer polímero, es decir, como ramificaciones laterales del copolímero en bloque ramificado.

[0033] Los homopolímeros de propileno especialmente útiles tienen una cristalinidad de al menos 30%, generalmente al menos 40% determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se describe en la presente memoria. El calor de fusión es otra medida de la cristalinidad y los homopolímeros de propileno útiles por lo general tienen un calor de fusión mayor de 60 J/g, alternativamente al menos 70 J/g, alternativamente al menos 80 J/g, alternativamente al menos 90 J/g, determinados por análisis de DSC. Los homopolímeros de propileno adecuados tienen por lo general una temperatura de fusión de al menos 100°C, generalmente al menos 130°C, incluso de al menos 150°C.

[0034] Los homopolímeros útiles de propileno normalmente tienen un peso molecular medio ponderado inferior a 200.000 g/mol, tal como 150.000 g/mol o menos y un MFR de 10 dg/min o mayor, convenientemente 50 dg/min o mayor, especialmente 100 dg/min o mayor, particularmente 200 dg/min o mayor.

[0035] En otra realización, un copolímero de propileno semicristalino se emplea ya sea como primer o segundo polímero en la mezcla de polímeros y ya sea como eje central o ramificaciones laterales en la estructura en bloques ramificada. El copolímero de propileno se hace generalmente con un catalizador de polimerización que forma esencialmente o sustancialmente secuencias de propileno isotácticas, pero que introduce estéreo- y regio-errores en la incorporación de propileno en el copolímero. Los estéreo errores son aquellos en los que el propileno se inserta en la cadena con una tacticidad que no es isotáctica. Las moléculas de propileno se añaden generalmente cabeza a cola y no cola a cola o cabeza a cabeza. La adición cabeza a cola produce una cadena de polipropileno con grupos metilo colgantes unidos a carbonos alternos. Esta disposición alterna se interrumpe cuando se produce la adición cola a cola o cabeza a cabeza. Un regio-error es aquel donde el propileno se inserta con el grupo metileno o el grupo metino adyacente a un grupo similar en el propileno insertado inmediatamente antes del mismo. Dichos errores son más frecuentes después de la introducción de comonómero, tal como etileno o 1-hexeno, en el copolímero de propileno semicristalino. Si bien no se desea estar ligado por esta teoría, se cree que la introducción de estos errores en la introducción de propileno, en particular en presencia de comonómero, es importante en la utilización de estos copolímeros de propileno como el copolímero de propileno semicristalino. Pese a la presencia de estos errores, el copolímero de propileno semicristalino es estadísticamente aleatorio en la distribución de comonómero.

[0036] por lo general, el copolímero de propileno semicristalino se prepara con un catalizador de metaloceno de un solo centro que permite sólo un único modo estadístico de adición de propileno y comonómero en un reactor de polimerización con tanque agitado y alimentación continua de monómero, bien mezclada y que permite solamente un entorno de polimerización único para todas las cadenas poliméricas del copolímero de propileno semicristalino.

[0037] Los copolímeros de propileno semicristalino adecuados se forman por polimerización de propileno y al menos uno de los comonómeros se selecciona de etileno y α -olefinas C₄ a C₁₂, tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno y mezclas de los mismos. Los copolímeros de propileno con otra α -olefina, tal como 1-buteno, 1-penteno, 2-metil-penteno, 1,3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3,3-dimetil-1-buteno; metil-1-hexeno, dimetil-1-penteno; trimetil-1-buteno; etil-1-penteno; metil-1-penteno, dimetil-1-hexeno, trimetil-penteno; etil-1-hexeno; metiletil-1-penteno, dietil-1-buteno; propil-1-penteno; metil-1-noneno, 1-noneno; dimetil-1-octeno; trimetil-1-hepteno; etil-1-octeno, metiletil-1-buteno; dietil-1-hexeno y 1-dodeceno también pueden

utilizarse. Los copolímeros de etileno y propileno son los más preferidos.

[0038] Los copolímeros de propileno semicristalinos preferidos tienen una temperatura de fusión máxima de 10 a 150°C, por lo general de 30 a 140°C; un peso molecular medio ponderado de 200.000 g/mol o menos, tal como de 150.000 g/mol o menos, y una temperatura de cristalización de 0°C o más alta, por lo general 20°C o superior. Los niveles moderados (5 a 10%) de cristalinidad también son deseables para aplicaciones donde las propiedades elásticas son importantes.

[0039] En otra realización, el primero o el segundo polímero es un elastómero termoplástico amorfo. Como se usa en la presente memoria un polímero amorfo se define como un polímero olefínico que tiene una cristalinidad inferior al 5% según se determina por DSC. Generalmente, el polímero amorfo es un copolímero de propileno con al menos un monómero seleccionado de etileno o alfa-olefina C₄ a C₁₂, tal como 1-buteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno y mezclas de los mismos. También se pueden utilizar los copolímeros de etileno y propileno o etileno o propileno con otra α -olefina, tal como 1-buteno, 1-penteno, 2-metilpenteno, 1,3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3,3-dimetil-1-buteno; metil-1-hexeno, dimetil-1-penteno trimetil-1-buteno; etil-1-penteno; metil-1-penteno; dimetil-1-hexeno; trimetil-1-penteno; etil-1-hexeno; metiletil-1-penteno, dietil-1-buteno; propil-1-penteno; metil-1-noneno, 1-noneno; dimetil-1-octeno; trimetil-1-hepteno; etil-1-octeno, metiletil-1-buteno; dietil-1-hexeno y 1-dodeceno. Preferiblemente, el copolímero amorfo es el copolímero de propileno/etileno.

[0040] La naturaleza amorfa de este componente procede generalmente de la interrupción de las secuencias de propileno isotácticas por incorporación de comonómero y/o la presencia de estereo- o regio-errores. El porcentaje de la alfa-olefina copolimerizada en el copolímero amorfo está comprendido, en general, en un intervalo de 2% en peso a 50% en peso, alternativamente del 5% en peso a 30% en peso. Una, dos o más alfa-olefinas pueden copolimerizarse con el propileno. En otra realización, el polímero amorfo es un homopolímero tal como el polipropileno atáctico.

[0041] Los polímeros de propileno amorfos útiles tienen un peso molecular promedio de 200.000 g/mol o menos, tales como 150.000 g/mol o menos, por ejemplo 120.000 g/mol o menos.

[0042] Cualquier combinación de los componentes del primer y segundo polímeros descritos anteriormente se puede utilizar para formar una composición de bloque ramificada con una estructura molecular diferente para el eje central de la de las ramificaciones laterales.

[0043] La proporción del primer componente polimérico al segundo componente polimérico en la mezcla de reactor depende de los requisitos de la aplicación de uso final. Las propiedades térmicas de la mezcla final del polímero en el reactor dependen de las propiedades de cada componente y de la proporción de cada componente en la mezcla. Generalmente, la mezcla en el reactor tiene una cristalinidad de 80% o menos, por lo general 50% o menos, calculada utilizando el calor de fusión obtenido del análisis de DSC. Una suma del calor de fusión de todos los picos de fusión se utiliza cuando múltiples picos de fusión están presentes. El calor de fusión para cristalinidad de 100% se selecciona del homopolímero de la composición primaria en la mezcla de polímero en el reactor. Por ejemplo, cuando la mezcla de polímeros se prepara de un homopolímero de propileno y copolímero de propileno/etileno, el propileno es la composición principal, y se utiliza calor de fusión de polipropileno de 100% de cristalinidad. En una realización, la mezcla polimérica producida en el reactor tiene un calor de fusión entre aproximadamente 10 y aproximadamente 70 J/g, por ejemplo, entre aproximadamente 10 y aproximadamente 60 J/g, tal como entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50 J/g.

[0044] Convenientemente, la mezcla en el reactor tiene una temperatura de fusión de 120°C o más, y en general 130°C o más, tal como 140°C o más, por ejemplo 150°C o más. La expresión "punto de fusión", como se usa en la presente memoria, para la mezcla polimérica en el reactor, es el pico más alto de temperatura entre los picos de fusión principales y secundarios determinados por DSC. En una realización de la presente invención, el polímero tiene un único pico de fusión. Por lo general, una muestra de mezcla de polímero en el reactor mostrará picos de fusión secundarios adyacentes al pico principal, picos que se consideran juntos como un único pico de fusión. El más alto de estos picos se considera el punto de fusión. La mezcla de polímero en el reactor tiene preferiblemente un punto de fusión por DSC que van desde un límite superior de 170°C, 160°C, 140°C, 120°C o 90°C, a un límite inferior de 20°C, 30°C, 40°C, o 50°C.

[0045] Por lo general, la mezcla en el reactor tiene temperatura de cristalización de 130°C o menos. La expresión "temperatura máxima de cristalización", como se usa en la presente memoria, para la mezcla polimérica en el reactor, es el pico más alto de temperatura entre los picos de cristalización principales y secundarios, determinados por DSC. En una realización de la presente invención, el polímero tiene un único pico de cristalización. Cuando la cristalinidad del primer y segundo componentes de los polímeros en la mezcla en el reactor está cerca, la mezcla de polímeros presentará picos de cristalización secundarios adyacentes al pico principal, cuyos picos se consideran juntos como un único pico de cristalización. El más alto de estos picos se considera la temperatura máxima de cristalización. Cuando la cristalinidad del primer y segundo componentes de los polímeros en la mezcla en el reactor están muy separadas, la mezcla de polímeros presentará dos picos individuales para cada componente. La mezcla de polímeros en el reactor tiene preferiblemente una temperatura de cristalización por DSC que van desde un límite

superior de 120°C, 100°C, 90°C, 70°C o 40°C, a un límite inferior de 0°C, 10°C, 30°C, 40°C, o 70°C.

[0046] Convenientemente, la mezcla en el reactor tiene un peso molecular medio ponderado de entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol, tal como entre 10.000 g/mol y 150.000 g/mol con un índice de dispersión (IPD) en el intervalo de 1,5 a 40. El índice de polidispersión se determina parcialmente por los catalizadores y las condiciones de proceso empleadas en el proceso de polimerización. Por ejemplo, la polimerización que implica varios catalizadores puede producir un copolímero con la distribución más amplia o multimodal del peso molecular. Varios reactores con diferentes condiciones de polimerización pueden producir mezcla de polímeros con distribuciones multimodales de peso molecular. En una realización, la mezcla de polímero producido puede tener una distribución de peso molecular unimodal, bimodal o multimodal. Por bimodal o multimodal se entiende que la traza de SEC tiene más de un pico o puntos de inflexión. Un punto de inflexión es el punto donde la segunda derivada de la curva cambia de signo (p. ej., de negativo a positivo o viceversa).

[0047] El peso molecular de cada componente en la mezcla en el reactor puede optimizarse para una aplicación específica. Generalmente, el peso molecular del componente cristalino debe ser mayor que la longitud molecular de enmarañamiento, mientras que el peso molecular del componente menos cristalino o amorfo debe ser lo suficientemente grande para que el componente cristalino pueda unir los segmentos de polímero en una red física en el sólido estado. Cuando el peso molecular del primero polímero es bajo, el segundo polímero debería tener mayor peso molecular para alcanzar una buena resistencia mecánica.

[0048] La cantidad del primer polímero con relación al segundo componente polimérico puede variar ampliamente dependiendo de la naturaleza de los componentes poliméricos y de la utilización final pretendida de la mezcla de polímeros. En particular, sin embargo, una ventaja del presente procedimiento es la capacidad de poder producir una mezcla de polímeros en donde el copolímero de propileno cristalino inferior comprende más de 20%, tal como más de 50%, por ejemplo más de 70% de la mezcla total del polímero en el reactor.

[0049] Una mezcla de polímeros se puede separar en fracciones por extracción con disolvente (también conocida como fraccionamiento). Un disolvente típico es un hidrocarburo saturado tal como hexano, ciclohexano, heptano o xileno. La temperatura de extracción puede variar desde la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente. Los polímeros son más fáciles de disolver si se presionan en una película fina y luego se corta en trozos pequeños. También se pueden moler en gránulos o en polvo antes de la disolución. Para mezclas de polímeros que contienen homo-polipropileno, el componente polipropileno puede separarse utilizando ciclohexano a reflujo durante 24 horas. La fracción insoluble comprende polipropileno y parte de los productos en bloque ramificados. Para las mezclas en el reactor que contienen componente amorfo, el componente amorfo se puede aislar poniendo en contacto la mezcla con ciclohexano a 25°C durante 48 horas. La fracción soluble comprende el componente amorfo. Alternativamente, un fraccionamiento con disolventes diferencial de la mezcla en el reactor con varios disolventes de solubilidad y punto de ebullición progresivamente crecientes puede proporcionar varias fracciones. Nominalmente aproximadamente 10 gramos de la mezcla en el reactor se pone en contacto con aproximadamente 500 ml de ciclohexano en una botella de vidrio de paredes gruesas con un cierre de tapón de rosca. La botella sellada se mantiene a 25°C durante 48 horas. Al final de este período, la solución se decanta/filtra y se evapora para producir un residuo del polímero soluble en ciclohexano a 25°C. Al residuo insoluble se añade ciclohexano suficiente para llevar el volumen a aproximadamente 500 ml y la botella se mantiene a continuación a 30°C durante 48 horas. El polímero soluble se decanta/filtra y se evapora para producir un residuo del polímero soluble en ciclohexano a 30°C. De esta manera, fracciones de las mezclas solubles en el reactor de a una temperatura de 40°C a 60°C se obtienen a incrementos de temperatura de aproximadamente 5°C entre etapas. Los aumentos en la temperatura a más de 100°C se pueden acomodar si se utiliza como disolvente xileno, en lugar de ciclohexano. La temperatura y el intervalo de temperatura pueden variarse según la distribución de las mezclas en el reactor.

[0050] Convenientemente, la mezcla presente en el reactor tiene una fracción insoluble a reflujo en ciclohexano de 70% en peso o menos, por lo general 60% en peso o menos. Alternativamente, la mezcla en el reactor tiene una fracción soluble en ciclohexano a temperatura ambiente de 20% en peso o más, tal como 30% en peso o más, por ejemplo 40% en peso o más.

[0051] En una realización, la presente mezcla de polímeros en el reactor tiene una fracción que eluye entre 80°C y 115°C y una fracción soluble que eluye por debajo de 5°C cuando se fracciona utilizando fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) utilizando el procedimiento descrito en los ejemplos. La fracción correspondiente al pico más alto de temperatura se conoce como fracción alta cristalina. Por consiguiente, la fracción soluble se conoce como el componente elastómero amorfo. Dependiendo de la cristalinidad de los polímeros primero y segundo, así como de la composición en bloque ramificado, la temperatura máxima puede desplazarse o puede haber picos adicionales. Alternativamente, una fracción eluye a una temperatura entre 0°C y 80°C cuando un copolímero de propileno semicristalino está presente en la mezcla.

[0052] La presencia de estructuras en bloques ramificados en las presentes mezclas de polímeros en el reactor se puede detectar utilizando espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). En la ¹³C RMN, los polímeros se disuelven en tetracloroetano-d₂ a 140°C y los espectros se recogen a 125°C. Los picos correspondientes a metilenos adyacentes a puntos de ramificación se encuentran entre 44 y 45 ppm. Weng, Hu, Dekmezian y Ruff

(*Macromolecules* 2002, 35, 3838-3843) exponen asignaciones a ramificaciones de cadena larga de las cadenas iPP. Las ramificaciones de propileno entre propilenos en el eje central de los metilenos se encuentran a 44,88, 44,74 y 44,08 ppm. El metino de la ramificación se encuentra a 31,84 ppm. Para las mezclas de polímeros en el reactor con bajo contenido de la composición en bloque ramificado, las mezclas deben fraccionarse en primer lugar utilizando ciclohexano a temperatura ambiente, como se describió anteriormente. Las señales para los componentes en bloque ramificado se encuentran en las mismas fracciones que los componentes de homopolipropileno.

[0053] En general, la presente mezcla en el reactor tiene una viscosidad compleja de 4.000 Pa.s o menos, preferiblemente de 2.000 Pa.s o menos, aún más preferiblemente 1.000 Pa. s o menos. La viscosidad compleja se mide a 190°C a una frecuencia angular que va de 0,01 a 100 rad/s utilizando el procedimiento descrito en los ejemplos. La mayoría de las OTP presentan un comportamiento de flujo pseudo-plástico y su viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento (denominada también disminución por cizallamiento). Este comportamiento de disminución por cizallamiento puede demostrarse por la disminución de la viscosidad compleja al aumentar la velocidad de cizallamiento. Sin embargo, la viscosidad compleja de la presente mezcla polimérica es insensible a la frecuencia en todo un intervalo de frecuencia de 0,01 a 100 rad/s (es decir, disminución insignificante de cizallamiento). En una realización, la relación de la viscosidad a una frecuencia de 100 rad/s a la viscosidad de cizallamiento cero es 0,25 o mayor, preferentemente 0,30 o mayor, más preferiblemente 0,40 o mayor.

[0054] La mezcla presente en el reactor tiene una combinación de propiedades única y ventajosa que incluye:

(a) un índice de fluidez (MFR) mayor de 70 dg/min, tal como mayor de 100 dg/min, por ejemplo mayor de 150 dg/min;

(b) una resistencia a la tracción (medida por la norma ASTM D638 a 23°C) de 8 MPa o más, tal como 10 MPa o más, por ejemplo 12 MPa o más. La resistencia a la tracción se define como el esfuerzo máximo en la curva de esfuerzo-deformación;

(c) una resistencia a la rotura por tracción (medida por la norma ASTM D638 a 23°C) de 10 MPa o más, alternativamente 12 MPa o más, alternativamente 15 MPa o más;

(d) un alargamiento final (medido por la norma ASTM D638) de 300% o más, por lo general 350% o más, especialmente 400% o más; y

(e) una dureza Shore de 15A a 90D, tal como 30A a 90D (medida por la norma ASTM D2240).

[0055] La composición en bloque ramificado en la presente mezcla en el reactor puede comprender una amplia variedad de composiciones estructurales que permitan que las propiedades de tracción se puede ajustar en un amplio intervalo. Si bien no se desea estar limitado por ninguna teoría, se cree que, además de la composición estructural en bloque ramificado, los polímeros cristalinos forman inclusiones duras (o cristalitas) dentro de una matriz blanda, de manera que se forman reticulaciones físicas en la mezcla de polímeros. La presencia de reticulación física favorece las propiedades de tracción. Para ser eficaces, las inclusiones duras cristalinas altas deben ser multibloques con segmentos de cadena cristalina o amorfa baja. Los segmentos de cadena de cristalina o amorfa baja debe lo suficientemente largos para abarcar la distancia entre dos inclusiones duras o entrelazarse con otros segmentos de la cadena de otras inclusiones duras.

[0056] En una realización, la ramificación lateral y los componentes del eje central son inmiscibles de manera que la mezcla tiene una morfología heterogénea. Una mezcla heterogénea ventajosa comprende el componente de polímero de menor cristalinidad en la fase dispersa y el polímero de mayor cristalinidad en la fase continua. Para algunas aplicaciones, las mezclas tienen una amplia gama en la morfología ya que los componentes de mayor y menor cristalinidad también pueden ser continuos. Alternativamente, la mezcla en el reactor puede tener una morfología heterogénea con el componente cristalino mayor en una fase dispersa y el componente cristalino menor en una fase continua. En cualquier caso, los tamaños de los dominios individuales de la fase dispersa son muy pequeños siendo la dimensión de longitud más pequeña de la fase dispersa por lo general inferior a 5 μm , tal como inferior a 2 μm , incluso inferior a 1 μm sin añadir compatibilizador externo. Si bien no se desea estar limitado por ninguna teoría, los inventores creen que la razón de la pequeña dimensión del dominio es la presencia de la composición en bloque ramificado que tiene los atributos de tanto del primer polímero como del segundo componente de polímero. En particular, los inventores creen que dicha molécula que contiene segmentos de cada uno de los componentes poliméricos actúa como compatibilizador en la mezcla en el reactor. La presencia de la composición en bloque ramificado permite que los componentes inmiscibles en la mezcla sean compatibles en la medida en que no se necesita compatibilizador para alcanzar y conservar esta morfología fina. La presencia de partículas finas de la fase dispersa generalmente permite la dispersión de cantidades mayores de la fase dispersa en una matriz de polímero, estabiliza la morfología obtenida evitando la coalescencia de las partículas dispersas, y mejora las propiedades mecánicas de la mezcla. Esto permite también la producción de mezclas de polímeros más suaves en el reactor.

[0057] Alternativamente, son miscibles los componentes en las ramificaciones laterales y el eje central, así como los componentes individuales en la mezcla en el reactor. La mezcla de polímeros producida en el reactor tiene entonces morfología homogénea. Cuando todos los componentes individuales son capaces de cristalizar en una

medida limitada, están al menos parcialmente co-cristalizados.

[0058] En una realización práctica, la presente mezcla en el reactor incluye un copolímero en bloque ramificado en donde las ramificaciones están compuestas de un homopolímero de propileno y el eje central se compone de un copolímero de propileno con al menos un monómero seleccionado de etileno o alfa olefina C_4 a C_{12} . En otra realización, tanto el eje central como las ramificaciones en los polímeros de bloques ramificados se componen de copolímeros de propileno, en donde la diferencia en cristalinidad entre los copolímeros en el eje central y las ramificaciones es de al menos del 5%, tal como al menos 10%, por ejemplo al menos de 20%.

Procedimiento para producir la mezcla de polímeros

[0059] La mezcla de polímeros en el reactor descrita en la presente memoria se puede producir poniendo en contacto inicialmente propileno solo en una primera zona de reacción con un catalizador de polimerización capaz de producir un polipropileno cristalino que tiene una cristalinidad de 20% o más. Al menos parte de los contenidos de la primera zona de reacción se transfiere a continuación, en una segunda zona de reacción separada junto con uno o más monómeros seleccionados de etileno o alfa-olefinas C_4 a C_{12} y mezclas de los mismos y, opcionalmente, con propileno adicional a fin de producir copolímeros de propileno amorfos o semicristalinos en presencia de polipropileno producido.

[0060] En una realización, la segunda zona de reacción emplea el mismo sistema catalítico transferido desde la primera zona de reacción, sin que se suministre catalizador adicional a la segunda zona de reacción. Alternativamente, una cantidad adicional del mismo sistema catalítico como el utilizado en la primera zona de reacción se alimenta en la segunda reacción. Por lo general entre aproximadamente 10% y aproximadamente el 90%, tal como entre aproximadamente 20% y aproximadamente 80%, por ejemplo entre aproximadamente 30% y aproximadamente 70% del catalizador total se suministra a la primera zona de reacción, y el resto se suministra a la segunda zona de reacción. La relación molar del catalizador suministrado a la primera zona de reacción al catalizador suministrado a la segunda zona de reacción depende de los requisitos de uso final de la mezcla de polímero en el reactor.

[0061] En otra realización, el sistema catalítico incluye un primer catalizador de polimerización alimentado a la primera zona de reacción, y un segundo catalizador de polimerización diferente del primer catalizador y capaz de producir una poli-alfa-olefina amorfa que tiene una cristalinidad del 5% o menos alimentada a la segunda zona de reacción. La relación molar del primer catalizador de polimerización al segundo catalizador de polimerización es generalmente de 5:95 a 95:5 en función de la aplicación y otras variables del proceso. La mezcla íntima resultante entre los diferentes componentes de la mezcla de polímeros producida en el reactor proporciona una interfaz de unión excelente y propiedades mecánicas mejoradas.

[0062] En una realización, todo el propileno se alimenta en la primera zona de reacción. Alternativamente, la alimentación de propileno se divide entre las primera y segunda zonas de reacción. Por lo general entre aproximadamente 30% y aproximadamente el 90%, tal como entre aproximadamente 40% y aproximadamente 80%, por ejemplo entre aproximadamente 50% y aproximadamente el 70%, tal como entre aproximadamente 45% y aproximadamente 55% de todo el propileno se suministra al primera zona de reacción, suministrándose el resto a la segunda zona de reacción.

[0063] En otra realización, la mezcla de polímero en el reactor se puede producir poniendo en contacto propileno y uno o más monómeros seleccionados de etileno o alfa-olefinas C_4 a C_{12} en una primera zona de reacción con un primer catalizador de polimerización capaz de producir un polipropileno cristalino que tiene una cristalinidad de 20% o más y, a continuación, suministrar al menos parte de los contenidos de la primera zona de reacción junto con opcionalmente propileno adicional en una segunda zona de reacción separada en donde el copolímero de propileno semicristalino se produce en presencia de copolímero de propileno producido. La cristalinidad del copolímero de propileno producido tanto en las primeras como en las segundas zonas de reacción se controla principalmente mediante la incorporación de monómeros. Preferiblemente, el copolímero de propileno producido en la primera zona de reacción tiene menor cristalinidad. La diferencia en cristalinidad entre los dos copolímeros es preferiblemente más de 5%, incluso más preferiblemente más de 10%. La segunda zona de reacción puede emplear el mismo sistema catalítico lleva a cabo a partir de la primera zona de reacción. Alternativamente, puede alimentarse catalizador adicional en la segunda zona de reacción. Por lo general entre aproximadamente 30% y aproximadamente el 90%, tal como entre aproximadamente 40% y aproximadamente 80%, por ejemplo entre aproximadamente 50% y aproximadamente el 70%, tal como entre aproximadamente 45% y aproximadamente 55% del total de propileno se suministra a la primera zona de reacción, siendo el resto suministrado a la segunda zona de reacción. Todo el etileno o alfa-olefinas C_4 a C_{12} se suministra a la primera zona de reacción. En una realización, la conversión de etileno o una o más alfa-olefinas C_4 a C_{12} en la primera zona de reacción se controla para que estén por encima de 90% en peso, preferiblemente por encima de 95% en peso, de modo que un copolímero de propileno con una mayor cristalinidad puede ser producido en la segunda zona de reacción en la polimerización en reactor en serie sin eliminación de los monómeros que no han reaccionado entre las zonas de reacción. Convenientemente, la temperatura de fusión del segundo polímero es al menos 100°C, tal como al menos 110°C, por ejemplo al menos 120°C.

5 **[0064]** En una realización, el catalizador empleado para producir el segundo componente polimérico es el mismo que, o es compatible con, el catalizador utilizado para producir un primer componente de polímero termoplástico. En tal caso, las primera y segunda zonas de polimerización pueden estar en un reactor de múltiples zonas, o en reactores separados, conectados en serie, transfiriéndose todo el efluente de la primera zona de polimerización, incluyendo cualquier catalizador activo, a la segunda zona de polimerización. Se puede añadir a continuación catalizador adicional, si es necesario a la segunda zona de polimerización. En una realización particularmente preferida, el presente procedimiento se lleva a cabo en dos o más depósitos agitados o reactores tubulares conectados en serie de flujo, de flujo continuo, utilizando catalizadores de metaloceno.

10 **[0065]** En una realización alternativa, la mezcla de polímeros en el reactor se puede producir poniendo en contacto propileno y uno o más monómeros seleccionados de etileno o alfa-olefinas C₄ a C₁₂ en una primera zona de reacción con un primer catalizador de polimerización capaz de producir un copolímero de propileno amorfo que tiene una cristalinidad de 5% o menos y, a continuación, suministrar los contenidos de la primera zona de reacción junto con opcionalmente propileno adicional en una segunda zona de reacción por separado en donde los copolímeros de propileno semicristalino se producen en presencia del copolímero de propileno amorfo producido. La segunda zona
15 de reacción emplea un sistema catalítico que incluye el primer catalizador de polimerización, y un segundo catalizador de polimerización capaz de producir un polímero cristalino que tiene una cristalinidad de 20% o más. Para aumentar la cristalinidad del polímero producido en la segunda zona de reacción, la conversión de etileno o de otra alfa-olefina C₄ a C₁₂ debe ser alta en la primera zona de reacción. Preferiblemente, la conversión de monómeros es del 85% o superior, más preferiblemente, 90% o superior, incluso más preferiblemente 95% o superior. La temperatura de fusión preferida del polímero producido en la segunda zona de reacción es mayor de 100°C, más preferiblemente mayor que 120°C. Todo el propileno puede alimentarse en la primera zona de reacción. Alternativamente, parte del propileno se alimenta en la primera zona de reacción, suministrándose el resto a la segunda zona de reacción.

25 **[0066]** Como se describió anteriormente, el contenido de la primera zona del reactor se transfiere a la segunda zona del reactor, y se convierten en una parte del medio de reacción en la segunda zona del reactor. El sistema catalítico empleado en la primera zona del reactor es todavía activo para continuar la reacción de polimerización en la segunda zona del reactor. Alternativamente, una parte o la totalidad del disolvente y los monómeros sin reaccionar se eliminan del efluente de polimerización en la primera zona del reactor, y el polímero, y el resto de disolvente y los monómeros se transfieren a la segunda zona del reactor. Esto puede realizarse en un sistema con dos reactores en serie y un separador primario entre los dos reactores. Este esquema de proceso también permite el control independiente de la temperatura de polimerización en las primera y segunda zonas de polimerización.

30 **[0067]** Debe apreciarse que, aunque la exposición anterior se refiere sólo a las zonas primera y segunda de polimerización, más zonas de reacción podrían emplearse, dividiendo la alimentación a la segunda zona de reacción entre las zonas de reacción adicionales. Sin embargo, desde un punto de vista económico, no se prefieren actualmente dichas zonas de reacción adicionales.

35 **[0068]** Los polímeros con distribuciones bimodales de peso molecular y composición se pueden producir por el presente proceso de polimerización, por ejemplo, controlando las condiciones de polimerización en la primera y la segunda zonas de polimerización y/o seleccionando los catalizadores para la primera y la segunda polimerizaciones, tal como mediante el uso de catalizadores múltiples en cada zona de polimerización. Las distribuciones bimodales de peso molecular y composición del segundo polímero también se pueden obtener cuando se utilizan diferentes catalizadores en las primera y segunda zonas de polimerización y el catalizador empleado en la primera zona de polimerización se transfiere a la segunda zona de polimerización para la producción de los polímeros en bloques ramificados .

40 **[0069]** La cantidad del segundo polímero en relación con el primer polímero puede variar ampliamente dependiendo de la naturaleza de los polímeros y el uso previsto de la mezcla de polímero final. En particular, sin embargo, una ventaja del presente procedimiento es la capacidad de poder producir una mezcla de polímeros en donde el segundo polímero comprende más de 50% en peso, tal como más de 60% en peso, por ejemplo más de 70% en peso de la mezcla total del polímero. Para aplicaciones de TPE, la relación en peso del segundo polímero al primer polímero es generalmente de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 50:50, tal como de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 60:40, por ejemplo de aproximadamente 75:25 a aproximadamente 65:35. Para aplicaciones de OTP o de copolímero de impacto, la relación en peso del segundo polímero al primer polímero es generalmente de aproximadamente 49:51 a aproximadamente 10:90, tal como de 35:65 a aproximadamente 15:85.

45 **[0070]** En una realización alternativa, la primera etapa de polimerización se sustituye por el uso de un polímero preparado previamente, al menos, parte de los cuales tienen extremos de cadena polimerizables reactivos. El polímero preparado previamente se puede producir en un sistema independiente o puede ser un producto disponible en el mercado. El polímero termoplástico cristalino se puede disolver en un disolvente y a continuación añadirse en un medio de reacción para la segunda etapa de polimerización. El polímero termoplástico cristalino puede también molerse en polvo fino y a continuación añadirse al medio de reacción para la segunda etapa de polimerización.

[0071] Para producir la presente mezcla de polímeros puede utilizarse cualquier procedimiento de polimerización conocido. Los procedimientos de polimerización incluyen alta presión, lechada, gaseosa, en masa, suspensión, supercrítico, o en fase de solución, o una combinación de los mismos, utilizando un sistema catalítico de metaloceno de solo centro. Los catalizadores pueden estar en forma de una solución homogénea, con soporte, o una combinación de los mismos. La polimerización puede llevarse a cabo por un proceso continuo, semicontinuo o por lotes y puede incluir el uso de agentes de transferencia de cadena, antioxidantes, u otros aditivos según se considere aplicable. Por proceso continuo se entiende que hay adición continua de los reactantes al sistema de reactor y retirada de los productos del mismo. Los procesos continuos pueden ser operados en estado estacionario, es decir, la composición de los efluentes permanece fija con el tiempo si el caudal, la temperatura/presión y composición de la alimentación permanecen invariantes. Por ejemplo, un proceso continuo para producir un polímero sería aquel en donde los reactivos se introducen de forma continua en uno o más reactores y el producto polimérico se retira continuamente.

[0072] Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado, en continuo,. También se pueden utilizar reactores tubulares equipados con el equipo informático para introducir alimentos, catalizadores y antioxidantes por etapas. En general, los reactores de polimerización se agitan (remueven) para reducir o evitar gradientes de concentración. Los medios de reacción incluyen el caso en donde el/los monómero(s) actúa(n) como diluyente o disolvente, así como el caso en donde se utiliza un hidrocarburo líquido como diluyente o disolvente. Los hidrocarbonados líquidos preferidos incluyen tanto fluidos alifáticos como aromáticos, tales como nafta virgen ligera desulfurada y alcanos, tales como propano, isobutano, butanos mixtos, hexano, pentano, isopentano, isohexano, ciclohexano, isooctano y octano. En una realización alternativa se utiliza como disolvente o diluyente un perfluorocarbono o hidrofluorocarbono.

[0073] Más preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo por un proceso de solución continua. La concentración de monómero puede variarse en un amplio intervalo en un proceso en solución. Para la mayoría de los catalizadores, la concentración alta de monómero implica alta productividad y alto peso molecular del polímero formado. La solubilidad del polímero en el medio de reacción varía con la composición del medio de polimerización. La temperatura y/o la presión de polimerización se pueden ajustar para asegurar una polimerización en fase homogénea en condiciones de alto monómero. También es deseable tener un buen equilibrio entre la concentración de polímero, la viscosidad del medio de polimerización y el consumo de energía. En general, la concentración de monómero es del 5% en peso o más, tales como 10% en peso o más, por ejemplo 15% en peso o más, incluso 20% en peso o más, o 30% en peso o más, referido al peso total del medio de polimerización que incluye disolventes, monómeros y el polímero producido.

[0074] Las condiciones del proceso de polimerización se seleccionan generalmente para favorecer la producción de macromonómeros reactivos en la primera etapa de polimerización y la incorporación de las ramificaciones laterales en el eje central en la segunda etapa de polimerización. Para algunos catalizadores de metaloceno, las temperaturas de polimerización elevadas aumentan la población de polipropilenos macromonómeros reactivos. Los macromonómeros reactivos también necesitan ser solubles en el medio de reacción de modo que puedan volver a incorporarse en cadenas en crecimiento cuando se emplea un proceso en solución. Una mezcla adecuada también es importante para asegurar un contacto adecuado de los macromonómeros reactivos con las moléculas del eje central en crecimiento. La conversión mayor del monómero o la concentración baja del monómero en la segunda zona de polimerización, se prefiere para estimular la incorporación de macromonómero reactivo sobre la inserción de monómeros. En una realización, la conversión de monómeros en la segunda zona de polimerización es del 50% o más, tal como del 70% o más. En otra realización, la concentración de monómeros en la segunda zona de polimerización es de 5 moles/litro o menos, tales como 2 moles/litro o menos, tal como 1 mol/litro o menos, por ejemplo 0,5 moles/litro o menos.

[0075] Otro procedimiento de mejora de las composiciones en bloques de ramificación que provienen de la reacción del macromonómero con el eje central en crecimiento, conocido también como productos cruzados, es añadir un agente de transferencia de cadena que transfiere un grupo vinilo al final de la cadena de polímero, mientras que desactiva el catalizador. Dichos agentes de transferencia de cadena incluyen, pero no se limitan a, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, bromuro de vinilo. En el proceso, el catalizador se reactiva por la presencia de un activador de alquil aluminio, tal como un alumoxano (por lo general metilalumoxano).

[0076] Las condiciones adecuadas para la polimerización en cada zona de reacción incluyen una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 250°C, tal como de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C, por ejemplo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 150°C y una presión de 0,1 MPa o más, tal como 2 MPa o más. El límite de presión superior no está limitado críticamente pero por lo general es 200 MPa o menos, tal como 120 MPa o menos, excepto cuando se opera en fase supercrítica entonces la presión y la temperatura están por encima del punto crítico de los medios de reacción en cuestión (por lo general más de 95°C y 4,6 MPa para polimerizaciones de propileno). Para obtener más información sobre la ejecución de polimerizaciones supercríticas, véase la publicación de patente internacional n° WO 2004/026921. El control de temperatura en el reactor se obtiene generalmente equilibrando el calor de polimerización con el enfriamiento del reactor mediante el encamisado del reactor o serpentines de enfriamiento, auto-refrigeración, alimentos preenfriados, vaporización del medio líquido (diluyente, monómeros o disolventes) o combinaciones de los tres. También se pueden utilizar reactores adiabáticos con alimentaciones preenfriadas.

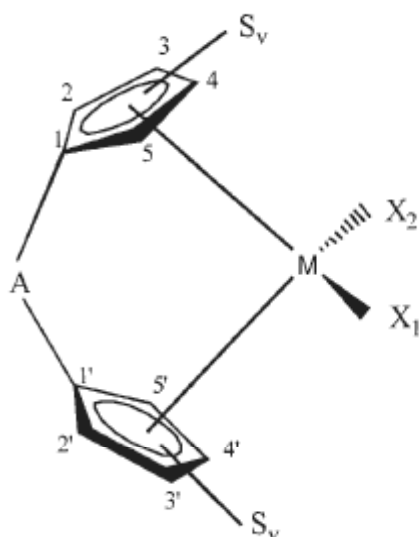
[0077] Cuando la polimerización se lleva a cabo en al menos dos zonas de reacción, la temperatura empleada en la primera zona de reacción es preferiblemente inferior a la temperatura empleada en la segunda zona de reacción, por lo general al menos 10°C, tal como al menos 20°C. En una realización, la temperatura empleada en la primera zona de reacción está comprendida entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 180°C y la temperatura empleada en la segunda zona de reacción está comprendida entre aproximadamente 80°C y alrededor de 200°C.

[0078] Un polímero se puede recuperar del efluente de cualquiera de la primera etapa de polimerización o de la segunda etapa de polimerización por separación del polímero de otros constituyentes del efluente utilizando medios de separación convencionales. Por ejemplo, el polímero se puede recuperar del efluente por coagulación con un producto no disolvente tal como alcohol isopropílico, acetona o alcohol n-butílico, o el polímero se puede recuperar por arrastre del disolvente u otro medio con calor o vapor. Uno o más aditivos convencionales tales como antioxidantes se pueden incorporar en el polímero durante el procedimiento de recuperación. También están previstos otros métodos de recuperación, tal como mediante la utilización de la temperatura inferior de solución crítica (LCST) seguido de desvolatilización. El catalizador puede desactivarse como parte del procedimiento de separación para reducir o eliminar más polimerización incontrolada aguas abajo de los procesos de recuperación de polímero. La desactivación puede efectuarse mezclando con sustancias polares adecuadas tal como agua, cuyo efecto residual después del reciclaje puede contrarrestarse con tamices adecuados o sistemas de barrido.

[0079] Los catalizadores adecuados son los que son capaces de polimerizar una olefina C₂ a C₂₀ para producir un copolímero de propileno. Los catalizadores empleados en la primera zona de reacción deben poder producir polímeros con extremos reactivos de las cadenas insaturadas, preferiblemente al menos 50% de insaturación de vinilo referido a la totalidad de extremos de las cadena olefínicas insaturadas, mientras que el catalizador utilizado en la segunda zona de reacción debe poder incorporar el macromonomero polimerizable en una cadena en crecimiento para formar polímeros en bloque ramificados. Los catalizadores pueden estar en forma de una solución homogénea, con soporte, o una combinación de los mismos. 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 ya sea polímeros cristalinos o polímeros amorfos. Para una exposición completa de dichos compuestos se hace referencia a la publicación de patente internacional nº WO 2004/046214, publicada el 3 de junio de 2004.

[0080] Preferiblemente, el homopolímero de propileno y el copolímero semicristalino se preparan con un catalizador de polimerización, tal como un catalizador de metalloceno activado, que forma esencialmente o sustancialmente secuencias de propileno isotácticas.

[0081] Los catalizadores de metalloceno adecuados capaces de producir poli-alfa-olefinas cristalinas, tales como homopolímeros de propileno cristalinos y copolímeros de propileno semicristalinos, incluyen los que obedecen a la siguiente fórmula general (1):



Fórmula (1)

en donde

M es un átomo de metal de transición del grupo de 3, 4, 5 o 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 entre titanio, circonio o hafnio; cada anillo de 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, pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido o radical halógeno, a condición de que

dos grupos S_v adyacentes pueden estar unidos para formar un anillo C_4 a C_{20} para dar un ligando policíclico saturado o insaturado, en donde el subíndice "v" indica el átomo de carbono en el anillo comprimido al que está unido 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 halocarbilo, radicales con pnictógeno sustituidos, o radicales con calcógeno sustituidos; o X_1 y X_2 se junta y se unen al átomo de metal para formar un anillo de ciclo con metal que contiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o X_1 y X_2 juntos pueden ser una olefina, diolefina o ligando arino; o cuando se utilizan activadores con ácido de Lewis, dichos metilalumoxanos, que son capaces de donar un ligando X_i como se describió anteriormente al componente de metal de transición, X_1 y X_2 pueden ser independientemente un halógeno, alcóxido, arilóxido, amida, fosfuro o cualquier otro ligando aniónico monovalente o tanto X_1 como X_2 también pueden estar unidos para formar un ligando quelante aniónico y con la condición de que X_1 y X_2 no sean un anillo de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido.

[0082] Convenientemente, A es un grupo puente que contiene boro o un grupo de 14, 15 o 16 elementos. Los ejemplos de grupos puente adecuados incluyen R'_2C , R'_2Si , R'_2Ge , $R'_2CCR'_2$, $R'_2CCR'_2CR'_2$, $R'_2CCR'_2CR'_2CR'_2$, $R'C=CR'$, $R'C=CR'CR'_2$, $R'_2CCR'=CR'CR'_2$, $R'C=CR'CR'=CR'$, $R'C=CR'CR'_2CR'_2$, $R'_2CSiR'_2$, $R'_2SiSiR'_2$, $R'_2CSiR'_2CR'_2$, $R'_2SiCR'_2SiR'_2$, $R'C=CR'SiR'_2$, $R'_2CGeR'_2$, $R'_2GeGeR'_2$, $R'_2CGeR'_2CR'_2$, $R'_2GeCR'_2GeR'_2$, $R'_2SiGeR'_2$, $R'C=CR'GeR'_2$, $R'B$, R'_2C-BR' , $R'_2C-BR'-CR'_2$, $R'N$, $R'P$, O , S , Se , $R'_2C-O-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-O-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-O-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-O-CR'=CR'$, $R'_2C-S-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-S-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-S-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-S-CR'=CR'$, $R'_2C-Se-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-Se-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-Se-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-Se-CR'=CR'$, $R'_2C-N=CR'$, $R'_2C-NR'-CR'_2$, $R'_2C-NR'-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-NR'-CR'=CR'$, $R'_2CR'_2C-NR'-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-P=CR'$ y $R'_2C-PR'-CR'_2$ donde R' es hidrógeno o un hidrocarbilo que contiene C_1 - C_{20} , hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, sustituyente de sililcarbilo o germilcarbilo y, opcionalmente, dos o más R' adyacentes pueden unirse para formar un sustituyente cíclico o policíclico, saturado, parcialmente insaturado o aromático, sustituido o no sustituido. Los ejemplos preferidos para el grupo Y en puente incluyen CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)_2$, O , S , $SiMe_2$, $SiPh_2$, $SiMePh$, $Si(CH_2)_3$ y $Si(CH_2)_4$.

[0083] Los compuestos de metales de transición preferidos para la producción de poli-alfa-olefinas que tienen carácter isotáctico aumentado son los de la fórmula 1 donde los grupos S_v se seleccionan independientemente de tal manera que la estructura de metaloceno 1) no tiene ningún plano de simetría que contiene el centro de metal, y 2) tiene un eje C_2 de simetría a través del centro de metal. Estos complejos, tales como $rac-Me_2Si(indenil)_2ZrMe_2$ y $rac-Me_2Si(indenil)_2HfMe_2$, son bien conocidos en la técnica y generalmente producen polímeros isotácticos con altos grados de estereoregularidad. Del mismo modo otra clase preferida de compuestos de metales de transición que pueden producir polímeros isotácticos útiles en la presente memoria son los catalizadores de monociclopentadienilo descritos en la patente de EE.UU. n° 5.026.798. Una descripción detallada de los compuestos catalizadores adecuados y las selecciones de catalizador se puede encontrar en la solicitud de patente de EE.UU. publicada n° 2004/0217614, publicada el 1 de julio de 2004.

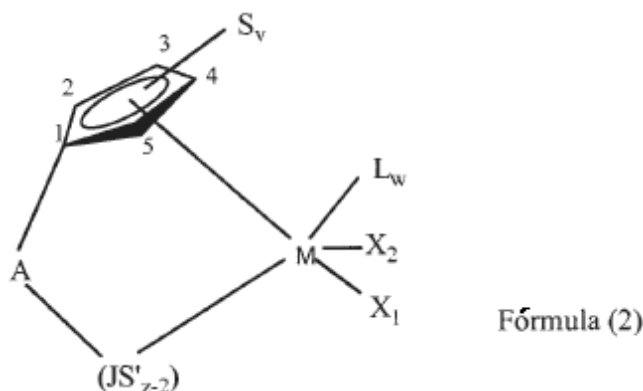
[0084] Del mismo modo, existen compuestos de metales de transición que proporcionan control de tacticidad donde los sustituyentes S_v de suficiente volumen estérico para restringir la rotación de los ligandos de ciclopentadienilo de modo que se cumplan las condiciones de simetría anteriormente mencionados. Los metalocenos racémicos quirales preferibles de este tipo incluyen bis(triciclo[5.2.1.0²⁶]deca-2,5-dienil) circonio y dimetilhafnio, bis((1R)-9,9-dimetiltriciclo [6.1.1.0²⁶]-2,5-dienil) dimetilcirconio, bis(triciclo[5.2.1.0²⁶]deca-2,5,8-trienil) dimetilcirconio, bis(triciclo[5.2.2.0²⁶]undeca-2,5,8-trienil)circonio y dimetilhafnio y bis((1R,8R)-7,7,9,9-tetrametil[6.1.1.0²⁶]deca-2,5-dienil)circonio y dimetil- hafnio.

[0085] Los compuestos de metales de transición particularmente preferidos para la producción de poli-alfa-olefinas cristalinas son metalocenos racémicos, tales como dicloruro de rac -dimetilsiladiil(2-isopropil,4-fenilindenil)₂ circonio; dicloruro de rac -dimetilsiladiil(2-isopropil,4-[1-naftil]indenil)₂ circonio; dicloruro de rac -dimetilsiladiil(2-isopropil,4-[3,5-dimetilfenil]indenil)₂ circonio; dicloruro de rac -dimetilsiladiil(2-isopropil,4-[orto-metil-fenil] indenil)₂ circonio; dicloruro de rac -dimetilsilil-bis-(2-metil,4-fenilindenil) circonio, dicloruro de rac -dimetilsiladiil bis-(2-metil,4-naftilindenil) circonio, dicloruro de rac -dimetilsiladiil(2-isopropil,4-[3,5 di-t-butil-fenil]indenil)₂ circonio; dicloruro de rac -dimetil siladiil(2-isopropil, 4-[ortofenil-fenil]indenil)₂ circonio, dicloruro de rac -difenisiladiil(2-metil-4-[1-naftil]indenil)₂ circonio y dicloruro de rac -bifenisiladiil(2-isopropil,4-[3,5 di-t-butil-fenil]indenil)₂ circonio. También se contemplan variantes alquiladas de estos metalocenos (p. ej., di-metilo en lugar de dicloruro), impuestas por la elección del sistema de activación del catalizador. Estas y otras composiciones de metaloceno se describen con detalle en las patentes de EE.UU. n° 6.376.407, n° 6.376.408, n° 6.376.409, n° 6.376.410, n° 6.376.411, n° 6.376.412, n° 6.376.413, n° 6.376.627, n° 6.380.120, n° 6.380.121, n° 6.380.122, n° 6.380.123, n° 6.380.124, n° 6.380.330, n° 6.380.331, n° 6.380.334, n° 6.399.723 y n° 6.825.372.

[0086] Los compuestos de metales de transición adecuados para la producción de poli-alfa-olefinas que tienen carácter sindiotáctico mejorado son los de la fórmula 1 donde los sustituyentes S_v se seleccionan independientemente de tal manera que los ligandos Cp tienen sustancialmente diferente volumen estérico. Para producir un polímero sindiotáctico es importante el patrón de los grupos sustituidos en los anillos Cp. Por lo tanto, por diferencia estérica o estéricamente diferente como se utiliza aquí, se pretende dar a entender una diferencia entre las características estéricas de los ligandos A y E que hace que cada uno sea simétrico con respecto al grupo Y en puente pero diferente con respecto al otro controlando de este modo la aproximación de cada unidad

monomérica sucesiva que se añade a la cadena de polímero. Las diferencias estéricas entre los ligandos A y E actúan para bloquear el monómero que se acerca desde una aproximación al azar de tal manera que el monómero se añade a la cadena polimérica en la configuración sindiotáctica.

- 5 **[0087]** Los compuestos de metales de transición preferidos para la producción de polímeros sindiotácticos son los de la fórmula 1 donde los sustituyentes S_v se seleccionan independientemente de tal manera que 1) la diferencia estérica entre los ligandos A y E se maximiza y 2) se mantiene un plano de simetría a través del centro de metal y los átomos de carbono C_1 y C_1' de los anillos Cp en la fórmula 1. Por lo tanto, se prefieren los complejos tales como $Me_2C(\eta^5-C_5H_4)(1\text{-fluorenil})MMe_2$ (donde $M = Ti, Zr, \text{ o } Hf$) que poseen esta simetría, y generalmente producen el polímero sindiotáctico con mayores grados de estereorregularidad que sistemas similares, pero menos simétricos. Además, en la ecuación anterior, 1-fluorenilo puede estar sustituido 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 precatalizadores de este tipo a menudo pierden su capacidad para controlar la estereorregularidad del polímero en condiciones de reacción de alta temperatura, para asegurar una mayor cristalinidad en el material requiere utilizar estos catalizadores a temperaturas más bajas del reactor, preferiblemente a temperaturas inferiores a $80^\circ C$.
- 10 **[0088]** La elección preferida de los compuestos de metales de transición para producir la fracción de polímero amorfo son compuestos de metales de transición de mono-ciclopentadienilo que obedecen a la fórmula (2):



- 20 en donde M es un átomo de metal de transición del grupo de 3, 4, 5 o 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 entre titanio, circonio o hafnio; S_v es el mismo que en la fórmula 1 donde el subíndice "v" indica el átomo de carbono en el anillo de ciclopentadienilo al que está unido el sustituyente y donde puede haber cero, dos o cuatro sustituyentes, S_v , en el anillo de ciclopentadienilo a condición de que el anillo de ciclopentadienilo esté simétricamente sustituido (como se define a continuación); (JS'_{z-2}) es un ligando de heteroátomo en el que J es un elemento del grupo 15 de la Tabla Periódica de 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 en puente como se definió anteriormente; X_1 y X_2 son los mismos que en la fórmula 1; L es un ligando de olefina, diolefina, arino, amina, fosfina, éter, o sulfuro, o cualquier otra base de Lewis neutra; con tal que L también puede ser un segundo compuesto de metal de transición del mismo tipo de manera que los dos centros metálicos M y M^* estén puenteados por X_1 y X'_1 , en donde 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.
- 25
- 30

- 35 **[0089]** "Simétricamente sustituido" en relación con los ligandos de S en la fórmula (2) se define en el sentido de que el anillo de ciclopentadienilo está sustituido en las posiciones 2 y 5 y/o posiciones 3 y 4 con grupos S_v que son de aproximadamente del mismo volumen estérico. Normalmente, el tamaño de estos grupos S_v está dentro de 2 carbonos de uno al otro. Así, un ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 2 y 5 con metilo y etilo, respectivamente, o sustituido en las posiciones 3 y 4 con hexilo y octilo, respectivamente, se considerarían simétricos. Del mismo modo, el anillo de ciclopentadienilo puede estar sustituido en los cuatro puntos con grupos S_v y se considera simétrico, siempre y cuando cada uno de los pares simétricos sea de volumen estérico similar. Además, dos grupos S_v adyacentes en las posiciones 3 y 4 pueden estar unidos para formar un anillo con tal que el nuevo anillo esté también simétricamente sustituido.
- 40

- 45 **[0090]** Los sistemas catalíticos que incluyen compuestos de metales de transición del tipo definido por la fórmula (2) son conocidos por comunicar errores en 2,1 al incorporar alfa-olefinas C3 y superiores. Los compuestos donde S' está unido a un ligando de nitrógeno (J) por un carbono terciario (por ejemplo, cuando S' es terc-butilo o 1-adamantilo) tienen menos errores en 2,1 entonces cuando S' está unido al ligando de nitrógeno (J) por un carbono primario (por ejemplo, cuando S' es n-butilo, metilo, o bencilo) o carbono secundario (por ejemplo, cuando S' es ciclododecilo, ciclohexilo, o sec-butilo). Los errores en 2,1 en la cadena principal del polímero comunican unidades $(CH_2)_2$ que pueden ser útiles para las propiedades de los polímeros. Polímeros de este tipo, la caracterización de

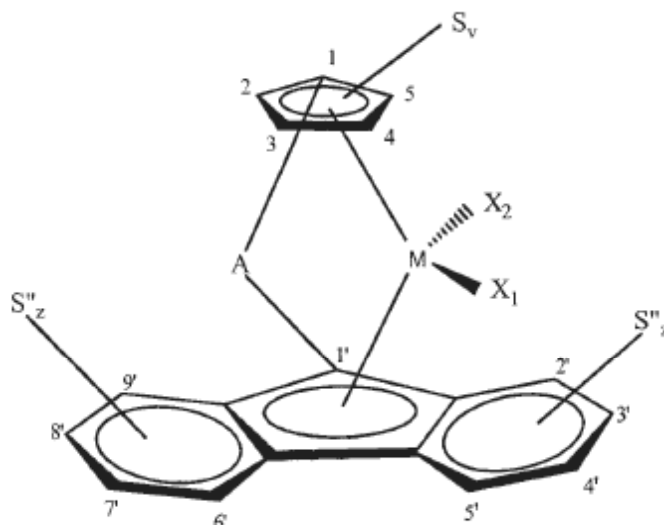
dichos polímeros y los sistemas catalíticos utilizados para producir dichos polímeros se describen en la patente de EE.UU. n° 5.723.560. Se pueden producir versiones de menor Pm de dichos polímeros cambiando las condiciones de proceso, por ejemplo, aumentando la temperatura del reactor.

5 **[0091]** Ejemplos ilustrativos, pero no restrictivos, de metallocenos de monociclopentadienilo preferidos del tipo descrito en la fórmula (2) anterior son:



en donde M se selecciona de un grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf y en donde R se selecciona de Cl y CH₃.

15 **[0092]** Además, algunos catalizadores que producen poli-alfa-olefinas sindiotácticas a temperaturas más bajas, van a producir poli-alfa-olefinas prácticamente no cristalinas a temperaturas más altas. Compuestos de metales de transición preferidos de este tipo se ilustran en la fórmula (3):



Fórmula (3)

20 en donde M es un átomo de metal de transición del grupo de 3, 4, 5 o 6, o un átomo de metal lantánido, o un átomo de metal actínido, especialmente un átomo de metal de transición del grupo 4 seleccionado de entre titanio, circonio o hafnio; S_v es el mismo que en la fórmula 1 donde el subíndice "v" indica el átomo de carbono en el anillo de ciclopentadienilo al que está unido el sustituyente y donde puede ser cero, dos o cuatro sustituyentes, S_v, en el anillo de ciclopentadienilo a condición de que el anillo de ciclopentadienilo esté simétricamente sustituido (como se define a continuación); cada grupo sustituyente S" es, independientemente, un radical hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido o halógeno, con tal que dos grupos S" adyacentes pueden unirse para formar un anillo C₄ a C₂₀ para dar un ligando policíclico saturado o no saturado; el subíndice "z" indica el átomo de carbono en el anillo de fluorenilo al que está unido el sustituyente y donde puede haber cero a siete sustituyentes, S", en el anillo de fluorenilo, y A es un grupo en puente como se ha definido anteriormente.

25 **[0093]** "Simétricamente sustituido" en relación con los ligandos S_v en la fórmula (3) significa que el anillo de ciclopentadienilo está sustituido en las posiciones 2 y 5 y/o posiciones 3 y 4 con grupos S_v que son de aproximadamente de la mismo volumen estérico. Normalmente, los tamaños de estos grupos S_v están dentro de 2 carbonos de uno al otro. Así, un ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 2 y 5 con metilo y etilo, respectivamente, o sustituido en las posiciones 3 y 4 con hexilo y octilo, respectivamente, se considerarían simétricos. Del mismo modo, el anillo de ciclopentadienilo puede estar sustituido en los cuatro sitios con grupos S_v y

se considera simétrico, siempre y cuando cada uno de los pares simétricos sean de volumen estérico similar. Además, dos grupos S_v adyacentes en la posición 3 y 4 pueden estar unidos para formar un anillo siempre que el nuevo anillo esté también simétricamente sustituido.

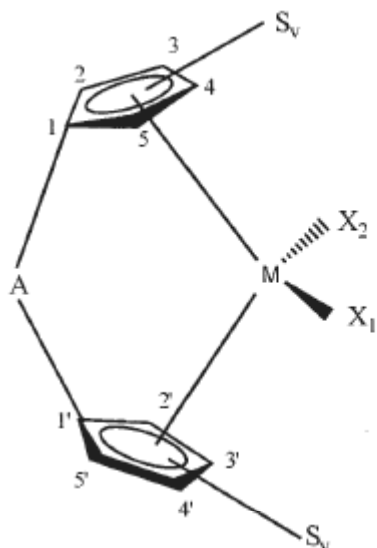
5 **[0094]** Preferiblemente los precursores de metalloceno para la producción de poli-alfa-olefinas que tienen carácter amorfo en gran medida (cuando se utilizan como catalizadores en condiciones de temperatura del reactor más elevadas) son los de la fórmula (3) donde los S_v se seleccionan independientemente de tal manera que la estructura de metalloceno tiene un plano de simetría que contiene el centro del metal y divide en dos los anillos Flu y Cp. El ligando A no necesita ser simétrico - por ejemplo dimetilsililo o metilfenilsililo no afectarán la estereoquímica del polímero producido. Debido a la colocación distante de los sustituyentes S'' en el anillo de fluorenilo, estos sustituyentes no necesitan estar colocados simétricamente en el anillo de fluorenilo. Por lo tanto, el anillo de fluorenilo puede estar sustituido con hasta 7 sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes.

[0095] Ejemplos ilustrativos, pero no restrictivos, de metallocenos de ciclopentadienilo asimétricos preferidos del tipo descrito en la fórmula (3) anterior para la invención son:

- 15 $\mu-(C_6H_5)_2 C(\text{ciclopentadienil})(\text{fluorenil})M(R)_2$
- $\mu-(C_6H_5)_2 C(3\text{-metilciclopentadienil})(\text{fluorenil})M(R)_2$
- $\mu-(CH_3)_2 C(\text{ciclopentadienil})(\text{fluorenil})M(R)_2$
- $\mu-(C_6H_5)_2 C(\text{ciclopentadienil})(2\text{-metilindenil})M(CH_3)_2$
- $\mu-(C_6H_5)_2 C(3\text{-metilciclopentadienil})(2\text{-metilindenil})M(Cl)_2$
- 20 $\mu-(p\text{-trietilsililfenil})_2 C(\text{ciclopentadienil})(3,8\text{-di-t-butilfluorenil})M(R)_2$
- $\mu-(C_6H_5)_2 C(\text{ciclopentadienil})(2,7\text{-dimetilindenil})M(R)_2$
- $\mu-(CH_3)_2 C(\text{ciclopentadienil})(2,7\text{-dimetilindenil})M(R)_2$.

en donde M se selecciona de entre el grupo que consiste en Zr y Hf y R se selecciona de entre el grupo que consiste en Cl y CH_3 .

[0096] Además, los compuestos de fórmula (4) se puede utilizar para producir el componente de polímero amorfo:



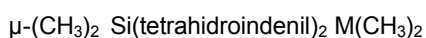
Fórmula (4)

25 en donde M es un átomo de metal de transición del grupo 3, 4, 5 o 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 entre titanio, circonio o hafnio; S_v es el mismo que en la fórmula 1 donde el subíndice "v" indica el átomo de carbono en cada anillo de ciclopentadienilo al que está unido el sustituyente y donde puede haber cero a cuatro sustituyentes, S_v , en cada anillo de ciclopentadienilo a condición de que los anillos de ciclopentadienilo están simétricamente sustituidos (como se define a continuación), y A, X_1 y X_2 son los mismos que se han definido en la fórmula 1.

30 **[0097]** "Simétricamente sustituido" en relación con los ligandos S_v en la fórmula (4) se define en el sentido de que la estructura de metalloceno tiene un plano de simetría que bisecciona M y A. Por lo tanto, cuando los anillos de ciclopentadienilo incluyen sustituyentes, deberían estar sustituidos en las posiciones 2 y 2' y/o en las posiciones 3 y

3' y/o en las posiciones 4 y 4' y/o en las posiciones 5 y 5' con grupos S que son de aproximadamente el mismo volumen estérico. Normalmente, los tamaños de estos grupos S_v están dentro de 2 carbonos del uno al otro. Por lo tanto anillos de ciclopentadienilo sustituidos en las posiciones 2 y 2' con metilo y etilo, respectivamente, o sustituidos en las posiciones 3 y la 3' con hexilo y octilo, respectivamente, se considerarían simétricos. Del mismo modo, los anillos de ciclopentadienilo pueden estar sustituidos en los cuatro sitios con grupos S_v y considerarse simétricos, siempre y cuando cada uno de los pares simétricos sean de semejante volumen estérico. Además, dos grupos S_v adyacentes pueden estar unidos para formar un anillo siempre que el nuevo anillo esté también simétricamente sustituido.

[0098] Ejemplos ilustrativos, pero no restrictivos, de compuestos de metales de transición preferidos de la fórmula (4) son los isómeros racémicos de:



en donde M se selecciona de un grupo que consiste en Zr y Hf.

[0099] Los compuestos de metales de transición descritos anteriormente por lo general se activan de diversas maneras para producir compuestos que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará olefina(s). Para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas, los términos "cocatalizador" y "activador" se utilizan en la presente memoria indistintamente y se definen como cualquier compuesto que puede activar cualquiera de los compuestos catalizadores descritos anteriormente convirtiendo el compuesto catalizador neutro en un compuesto catiónico del catalizador catalíticamente activo. Los activadores no restrictivos, por ejemplo, incluyen alumoxanos, alquilos de aluminio, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores de tipo convencional. Los activadores preferidos incluyen por lo general compuestos de alumoxano, compuestos de alumoxano modificados y compuestos precursores de aniones ionizantes que extraen un ligando metálico, reactivo, con enlace σ , preparando el complejo metálico catiónico y proporcionando un anión con equilibrio carga sin coordinación o con débil coordinación.

[00100] Los alumoxanos son generalmente compuestos oligómeros que contienen subunidades $\text{-Al(R}^1\text{)-O-}$, en las que R¹ es un grupo alquilo. Ejemplos de alumoxanos son metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MAMM), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores del catalizador, especialmente cuando el ligando extraíble es un haluro, alcóxido o amida. Se pueden utilizar también mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados.

[00101] Los alumoxanos se pueden producir por la hidrólisis del compuesto de trialquilaluminio respectivo. MAMM puede producirse por hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior tal como tri-iso-butilaluminio. Los MAMM son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de procedimientos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no restrictivos se describen en las patentes de EE.UU. n° 4.665.208, n° 4.952.540, n° 5.091.352, n° 5.206.199, n° 5.204.419, n° 4.874.734, n° 4.924.018, n° 4.908.463, n° 4.968.827, n° 5.308.815, n° 5.329.032, n° 5.248.801, n° 5.235.081, n° 5.157.137, n° 5.103.031, n° 5.391.793, n° 5.391.529, n° 5.693.838, n° 5.731.253, n° 5.731.451, n° 5.744.656, n° 5.847.177, n° 5.854.166, n° 5.856.256 y n° 5.939.346 y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B-0 279 586, EP-A-0 594 a 218 y EP-B1-0 586 665, y las publicaciones PCT n° WO 94/10180 y n° WO 99/15534. Puede ser preferible utilizar un metilalumoxano visualmente transparente. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una solución transparente o el alumoxano transparente se puede decantar de la solución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador tipo 3 A de metil alumoxano modificado (MAMM) (disponible en el mercado en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial de metilalumoxano modificado tipo 3A, y está descrito en la patente de EE.UU. n° 5.041.584).

[00102] Además de o en lugar de alumoxanos, los compuestos de metales de transición descritos en la presente memoria se pueden activar utilizando activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilo, aniones heteroborano polihalogenado (documento WO 98/43983), ácido bórico (patente de EE.UU. n° 5.942.459) o combinación de los mismos.

[00103] Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio tri-sustituidos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilos, alquenos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y

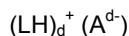
haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de entre halógenos, compuestos de arilo, alquilo y alquenilo mono o multicíclico (incluyendo halosustituidos) y mezclas de los mismos, los preferidos son los grupos alquenilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, los grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, los grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y los grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo los arilos sustituidos). Más preferiblemente, los tres grupos son alquilos que tienen de 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Aún más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Aún más preferiblemente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

[00104] Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio tri-sustituidos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilos, alquenos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de entre halógenos, compuestos de arilo, alquilo y alquenilo mono o multicíclico (incluyendo halosustituidos) y mezclas de los mismos, los preferidos son los grupos alquenilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, los grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, los grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y los grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo los arilos sustituidos). Más preferiblemente, los tres grupos son alquilos que tienen de 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Aún más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Aún más preferiblemente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

[00105] Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado al ión restante del compuesto ionizante, pero no coordinado con el mismo, o sólo débilmente coordinado con el mismo. Dichos compuestos y los similares se describen en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y las patentes de EE.UU. n° 5.153.157, n° 5.198.401, n° 5.066.741, n° 5.206.197, n° 5.241.025, n° 5.384.299 y n° 5.502.124. Los catalizadores iónicos se pueden preparar haciendo reaccionando 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 ligando hidrolizable (X) del compuesto del metal de transición forma un anión, tal como $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$, que estabiliza la especie de metal de transición catiónica generada por la reacción.

[00106] Los compuestos útiles como componentes activadores en la preparación de los sistemas catalíticos iónicos utilizados en el procedimiento de la presente invención comprenden un catión, que preferiblemente es un ácido de Brønsted capaz de donar un protón, y un anión compatible no coordinador, anión que es relativamente grande (voluminoso), capaz de estabilizar las especies catalíticas activas (el catión del Grupo 4) que se forma cuando se combinan los dos compuestos y dicho anión será suficientemente lábil para ser desplazado por sustratos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres, nitrilos y similares. Dos clases de aniones no coordinados compatibles se han descrito en los documentos EPA 277.003 y EPA 277.004 publicados en 1988: 1) complejos de coordinación aniónicos que comprenden un gran número de radicales lipofílicos coordinados por enlace covalente a un núcleo central de metal o metaloide protegiendo un que lleva la carga, y 2) aniones que comprenden un gran número de átomos de boro tales como carboranos, metalcarboranos y boranos.

[00107] En una realización preferida, los activadores estequiométricos incluyen un catión y un componente aniónico, y pueden representarse por la siguiente fórmula:



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

[00108] El componente catiónico, $(L-H)_d^+$ puede incluir ácidos de Brønsted tales como protones o bases de Lewis protonadas o ácidos de Lewis reducibles capaces de protonar o extraer un resto, tales como un alquilo o arilo, del ligando voluminoso metaloceno que contiene precursor de catalizador de metal de transición, lo que da como resultado una especie de metal de transición catiónico.

[00109] El componente aniónico, A^{d-} , puede incluir un anión que tiene la fórmula $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ en donde k es un número entero de 1 a 3; n es un número entero de 2 a 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, dialquilamido en puente o no, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbiló, halocarbiló sustituido, y radicales hidrocarbilo halosustituidos, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la condición de que en no más de 1 caso Q sea un haluro. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente cada Q es un grupo arilo fluorado, y aún más preferiblemente cada Q es un grupo arilo pentafluorado. Ejemplos de A^{d-} adecuados también incluyen compuestos diborados como se da a conocer en la patente de EE.UU. n° 5.447.895.

[00110] Ejemplos ilustrativos, pero no restrictivos, de activador iónico estequiométrico $(L-H)_d^+ (A^{d-})$ es el tetra

(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil) borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, o tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

5 **[00111]** En una realización, puede emplearse un procedimiento de activación utilizando compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero que son capaces de producir un catión de catalizador de metaloceno de ligando voluminoso y su anión no coordinado, tal como se describe en los documentos EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 y la patente de EE.UU. nº 5.387.568. La expresión "anión no coordinado" (ANC) significa un anión que o bien no se coordina con dicho catión o que sólo se coordina débilmente con dicho catión permaneciendo de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Aniones no coordinados "compatibles" son los que no se degradan a neutralidad cuando el complejo inicialmente formado se descompone. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión como para que forme un compuesto de metaloceno neutro de cuatro coordenadas y un subproducto neutro a partir del anión. Los aniones no coordinados útiles en el presente procedimiento son aquellos que son compatibles, estabilizan el catión de metaloceno en el sentido de equilibrar su carga iónica a +1, conservan todavía suficiente labilidad para permitir el desplazamiento por un monómero etilénicamente o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Estos tipos de cocatalizadores a veces utilizan tri-isobutil aluminio o tri-octil aluminio como antioxidante.

10 **[00112]** El procedimiento de polimerización puede emplear también compuestos cocatalizadores o compuestos activadores que son inicialmente ácidos de Lewis neutros pero forman un complejo metálico catiónico y un anión no coordinado, o un complejo iónico bipolar tras la reacción con los compuestos de la invención. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil) boro o aluminio actúa para extraer un ligando hidrocarbilo o hidruro para dar un complejo de metálico catiónico de la invención y estabilizar el anión no coordinado, véase los documentos EP-A-0 427 697 y EP-A-0 520 732 para las ilustraciones de compuestos de metaloceno análogos del grupo-4. También, véanse los procedimientos y compuestos del documento EP-A-0 495 375. Para la formación de complejos iónicos bipolares utilizando compuestos análogos del grupo 4, véanse las patentes de EE.UU. nº 5.624.878; nº 5.486.632 y nº5.527.929.

15 **[00113]** Cuando se utilizan dos catalizadores a base de compuestos de metales de transición en un reactor como un sistema catalítico mixto, los dos compuestos de metales de transición deben elegirse de tal manera que los dos sean compatibles. Un método de cribado simple, tal como por ^1H o ^{13}C RMN, conocida por cualquier experto en la técnica, se puede utilizar para determinar qué compuestos de metales de transición son compatibles.

20 **[00114]** Es preferible utilizar el mismo activador para los compuestos de metales de transición, sin embargo pueden utilizarse en combinación dos activadores diferentes, tales como un activador de anión no coordinado 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, o hidrocarbilo sustituido, entonces el alumoxano debe ponerse en contacto con los compuestos de metales de transición antes de la adición del activador de anión no coordinado.

25 **[00115]** Los sistemas catalíticos utilizados para producir el presente copolímero también pueden incluir un material o vehículo de soporte. Por ejemplo, uno o más componentes del catalizador y/o uno o más activadores pueden depositarse sobre, ponerse en contacto con, vaporizarse con, unirse a, o incorporarse en, adsorberse o absorberse en, o sobre, uno o más soportes o vehículos. El material de soporte puede ser cualquiera de los materiales de soporte convencionales. Preferiblemente, el material de soporte es un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

30 **[00116]** Los materiales de soporte típicos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos metálicos del grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14, tales como la sílice, que puede o no estar deshidratada, la sílice calcinada, la alúmina (documento WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, óxido de titanio, óxido de circonio, cloruro de magnesio (patente de EE.UU. nº 5.965.477), montmorillonita (patente europea EP-B1 0 511 665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (patente de EE.UU. nº 6.034.187) y similares. Además, pueden utilizarse combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-óxido de titanio y similares. Los materiales de soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en el documento EP 0 767 184 B1. Otros materiales de soporte incluyen nanocompuestos como se describe en el documento PCT WO 99/47598, aerogeles como se describe en el documento WO 99/48605, esferulitas como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.972.510 y perlas poliméricas como se describe en el documento WO 99/50311.

35 **[00117]** Cuando está presente, el material de soporte tiene por lo general un área superficial en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g , un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula en la intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 μm . Más preferiblemente, el área superficial del material de soporte está comprendida en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g , el volumen del poro de aproximadamente 0,5 a

aproximadamente 3,5 cc/g y el tamaño promedio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm . Aún más preferiblemente, el área superficial del material de soporte está comprendida en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g , el volumen del poro desde aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y el tamaño medio de partícula es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm . El tamaño medio de los poros del material de soporte está comprendido por lo general en el intervalo de 10 a 1000 Å , preferiblemente de 50 a aproximadamente 500 Å , y aún más preferiblemente de 75 a aproximadamente 350 Å .

[00118] Como es bien conocido en la técnica, los catalizadores también pueden estar sobre soporte juntos en un soporte inerte, o los catalizadores pueden estar colocados independientemente sobre dos soportes inertes y posteriormente mezclarse. De los dos procedimientos, se prefiere el primero.

10 Aditivos

[00119] La mezcla de polímeros en reactor descrita en la presente memoria puede opcionalmente combinarse con uno o más aditivos de polímeros conocidos en la técnica, tales como cargas de refuerzo y no de refuerzo, agentes resistentes al rayado, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes, aceites diluyentes, lubricantes, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, ceras, agentes espumantes, pigmentos, ignífugos y otros adyuvantes de procesamiento conocidos en la técnica de la composición del caucho. Dichos aditivos pueden comprender hasta aproximadamente 70 por ciento en peso, más preferiblemente hasta aproximadamente 65 por ciento en peso, de la composición total. Las cargas y extendedores que pueden utilizarse incluyen compuestos inorgánicos convencionales tales como carbonato de calcio, arcillas, sílice, talco, dióxido de titanio, negro de humo y similares. Los aceites de procesamiento del caucho son generalmente aceites parafínicos, nafténicos o aromáticos derivados de las fracciones del petróleo. Los aceites se seleccionan de entre los utilizados normalmente junto con el caucho específico o componente de caucho presente en la composición.

[00120] Los aditivos tales como cargas y aceites pueden introducirse en la mezcla de polímeros en el reactor durante la polimerización, ya sea en la primera zona de polimerización o en la segunda zona de polimerización. Los aditivos se pueden añadir en el efluente de la segunda zona de polimerización, pero se añaden preferiblemente en la mezcla de polímeros después de la eliminación del disolvente o diluyente por mezcla en estado fundido.

[00121] Pueden agregarse también polímeros adicionales para formar mezclas. En una o más realizaciones, los polímeros adicionales incluyen resinas termoplásticas o elastómeros termoplásticos. Las resinas termoplásticas ilustrativas incluyen poliolefinas cristalinas. Además, las resinas termoplásticas adecuadas pueden incluir copolímeros de poliolefinas con estireno, como por ejemplo un copolímero de estireno-etileno. En una o más realizaciones, las resinas termoplásticas se forman por polimerización de 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 mezclas de los mismos. También se contemplan copolímeros de etileno y propileno y de etileno y propileno con otra α -olefina tal como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno o mezclas de los mismos. Se incluyen específicamente el homopolipropileno, copolímeros de impacto y aleatorios de propileno con etileno o las α -olefinas superiores, descritos anteriormente. Preferiblemente, el homopolipropileno tiene un punto de fusión de al menos 130°C, por ejemplo al menos 140°C y preferiblemente menos de o igual a 170°C, un calor de fusión de al menos 75 J/g, alternativamente al menos 80 J/g, determinados por análisis de DSC, y peso molecular medio ponderado (P_m) de al menos 50.000 g/mol, alternativamente al menos 100.000 g/mol. Los contenidos de comonomero para estos copolímeros de propileno serán por lo general de 1 a aproximadamente 30% en peso del polímero (Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 6.268.438, n°6.288.171 y n° 6.245.856. Están específicamente incluidos los copolímeros disponibles con la denominación comercial de VISTAMAXX™ (ExxonMobil). Combinaciones o mezclas de dos o más poliolefinas termoplásticas tales como las descritas en la presente memoria, o con otros modificadores poliméricos, también son adecuadas según la presente invención. Estos homopolímeros y copolímeros pueden sintetizarse utilizando una técnica de polimerización apropiada conocida en la técnica, tales como, pero sin limitarse a, las polimerizaciones convencionales de Ziegler-Natta, y catálisis que emplean catalizadores organometálicos de un solo centro, incluyendo, pero sin limitarse a, catalizadores de metaloceno.

Usos de las mezclas de polímeros en el reactor

[00122] Las mezclas de polímeros en el reactor descritas en la presente memoria pueden ser en forma de artículos de uso final deseables por cualquier medio adecuado conocido en la técnica. Son particularmente útiles para la fabricación de artículos por técnicas de moldeo por inyección, moldeo por soplado, soplado de película, extrusión, termomoldeado, formación de espuma con gas, elasto-soldadura y moldeo por compresión.

[00123] La invención se describe más específicamente haciendo referencia a los ejemplos no restrictivos adjuntos.

[00124] En los ejemplos, el punto de fusión máximo (T_f) y la temperatura de cristalización máxima (T_c), temperatura de transición vítrea (T_g), y el calor de fusión se determinaron utilizando el siguiente procedimiento según la norma ASTM D3418-03. Los datos calorimétricos diferenciales de barrido (DSC) se consiguieron utilizando una máquina modelo Q100 de TA Instruments. Muestras, de aproximadamente 5 a 10 mg de peso se sellaron en un recipiente para muestras hermético de aluminio. Los datos de DSC se registraron en primer lugar calentando gradualmente la

muestra a 200°C a un ritmo de 10°C/minuto. La muestra se mantuvo a 200°C durante 2 minutos, después se enfrió a -90°C a un ritmo de 10°C/minuto. seguido de una isotérmica durante 2 minutos y calentamiento a 200°C a 10°C/minuto. Se registraron los episodios térmicos tanto del primer como del segundo ciclo. Se midieron las áreas bajo los picos endotérmicos y se utilizaron para determinar el calor de fusión y el grado de cristalinidad. El porcentaje de cristalinidad se calcula utilizando la fórmula, [área bajo el pico de fusión (Julios/gramo) / B (Julios/gramo)] x 100, donde B es el calor de fusión para el 100% de homopolímero cristalino del principal componente monomérico. Estos valores para B se consiguieron del Polymer Handbook, cuarta edición, publicado por John Wiley and Sons, Nueva York 1999. Se utilizó un valor de 189 J/g (B) como calor de fusión para polipropileno cristalino del 100%. Un valor de 290 J/g se utiliza para el calor de fusión de polietileno cristalino del 100%. Las temperaturas de fusión y cristalización publicadas en la presente memoria se obtuvieron durante el segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento.

[00125] Para los polímeros que presentan varios máximos endotérmicos y exotérmicos, se publicaron todas las temperaturas máximas de cristalización y las temperaturas máximas de fusión de pico. El calor de fusión para cada pico endotérmico se calculó individualmente. El porcentaje de cristalinidad se calcula utilizando la suma del calor de fusión de todos los picos endotérmicos. Algunos de mezclas de polímeros producidas presentan un pico secundario de fusión/enfriamiento solapándose con el pico principal, picos que se consideran en conjunto como un solo pico de fusión/enfriamiento. El más alto de estos picos se considera el punto de temperatura de fusión/cristalización máximo. Para los polímeros amorfos, que tienen niveles comparativamente bajos de cristalinidad, la temperatura de fusión se mide normalmente y se publica durante el primer ciclo de calentamiento. Antes de la medición por DSC, la muestra se envejeció (por lo general manteniéndola a temperatura ambiente durante un período de hasta aproximadamente 2 días) o se calcinó para maximizar el grado de cristalinidad.

[00126] Se obtuvieron datos de la morfología utilizando un microscopio de fuerza atómica (MFA) en fase de contacto intermitente. Todas las muestras se analizaron en las 8 horas después del revestimiento criogénico para evitar la relajación de la muestra. Durante el revestimiento criogénico, las muestras se enfriaron a -130°C y se cortaron con cuchillas de diamante en un microtomo Reichert criogénico. Se almacenaron a continuación en un desecador bajo una corriente de gas nitrógeno seco para calentar hasta la temperatura ambiente sin que se forme condensación. Por último, las muestras enfrentadas se montaron en un tornillo de banco de acero en miniatura para análisis por MFA. Las mediciones de MFA se realizaron en el aire en un microscopio de sonda de barrido NanoScope Dimension 3000 (Digital Instrument) utilizando un voladizo rectangular de 225 mm Si. La rigidez del voladizo era ~4 N/m con una frecuencia de resonancia de ~70 kHz. La amplitud de vibración libre era alta, en el intervalo de 80 nm a 100 nm, con un ajuste RMS de 3,8 voltios. Mientras se mantuvo la relación de punto de ajuste a un valor igual o inferior a 0,5, el punto de ajuste de contacto se ajustó rutinariamente para asegurar contactos repulsivos con desplazamientos de fase positivos. El voladizo se realizó a su frecuencia de resonancia o ligeramente por debajo de la misma.

[00127] El contenido de etileno de los copolímeros de etileno/propileno se determinó utilizando FTIR según la siguiente técnica. Una película fina y homogénea de polímero, prensada a una temperatura de alrededor de 150°C, se montó sobre un espectrofotómetro de infrarrojos Perkin Elmer Spectrum 2000. Se registró un espectro completo de la muestra desde 600 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ y se calculó el área bajo la banda de propileno a ~1165 cm⁻¹ y el área de la banda de etileno a -732 cm⁻¹ en el espectro. El intervalo para la integración de referencia de la banda oscilante de metileno varía nominalmente desde 695 cm⁻¹ hasta el mínimo entre 745 y 775 cm⁻¹. Para la banda de polipropileno el intervalo de referencia y de integración es nominalmente de 1195 a 1126 cm⁻¹. El contenido de etileno en % en peso se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{contenido en etileno (\% en peso)} = 72,698 - 86,495X + 13,696X^2$$

donde X = AR/(AR+1) y AR es la relación entre el área para el pico a ~ 1165 cm⁻¹ al área del pico a ~ 732 cm⁻¹.

[00128] Los pesos moleculares (peso molecular medio en número (Pn), el peso molecular medio ponderado (Pm), y el peso molecular medio z (Pz)) se determinaron utilizando un SEC a alta temperatura modelo 220 de Polymer Laboratories con índice de refracción diferencial (IRD) en línea, dispersión de la luz y detectores viscosímetros. Para la separación se utilizan tres columnas Mixed-B de 10 m de Polymer Laboratories PLgel, un caudal de 0,54 cm³/min, y un volumen nominal de inyección de 300 µl. Los detectores y columnas están contenidos en una estufa mantenida a 135°C. El detector de dispersión de luz es un miniDAWN de alta temperatura (Wyatt Technology, Inc.). Los componentes primarios son una celda óptica de flujo, una fuente de luz de diodo láser de 30 mW, 690 nm, y una matriz de tres fotodiodos colocados en ángulos de recogida de 45°C, 90°C y 135°C. La corriente emergente de las columnas de SEC se dirige a la celda de flujo óptico miniDAWN y luego al detector de IRD. El detector de IRD es una parte integral del SEC de Polymer Laboratories. El viscosímetro es un viscosímetro de alta temperatura adquirido en Viscotek Corporation y que comprende cuatro capilares dispuestos en una configuración en puente Wheatstone con dos transductores de presión. Un transductor mide la caída total de presión a través del detector, y el otro, colocado entre los dos lados del puente, mide una presión diferencial. El viscosímetro está dentro de la estufa SEC, colocado después del detector de IRD. Los detalles de estos detectores así como sus calibraciones han sido descritos, por ejemplo, por T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, en *Macromolecules*, volumen 34, número 19, 6812-6820, (2001).

5 **[00129]** El disolvente para el experimento en SEC se preparó añadiendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado (HTB) como antioxidante a una botella de 4 litros de 1,2,4 triclorobenceno (TCB) (calidad reactivo de Aldrich) y esperando que se disuelva el HTB. La mezcla de TCB se filtró a continuación a través de un prefiltro de vidrio de 0,7 micras y posteriormente a través de un filtro de teflón de 0,1 micras. Había un montaje adicional en línea de prefiltro de vidrio de 0,7 micras/filtro de teflón de 0,22 micras entre la bomba de alta presión y las columnas SEC. A continuación, se desgasificó el TCB con un desgasificador en línea (Phenomenex, modelo DG-4000) antes de entrar en la SEC. Se prepararon soluciones de polímero colocando el polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, a continuación calentando la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se midieron por gravimetría. Las densidades de TCB utilizadas para expresar la
10 concentración de polímero en unidades de masa/volumen fueron 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135°C. La concentración de inyección varió de 1,0 a 2,0 mg/ml, utilizándose concentraciones más bajas para las muestras de mayor peso molecular.

[00130] El índice de ramificación en los ejemplos se midió utilizando SEC con un viscosímetro en línea (SEC-VIS) y se presenta como g' en cada peso molecular en el seguimiento por SEC. El índice de ramificación g' se define como:

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

15 donde η_b es la viscosidad intrínseca del polímero ramificado y η_l es la viscosidad intrínseca de un polímero lineal del mismo peso molecular medio en viscosidad (M_v) como polímero ramificado. Se midieron valores de $\eta_l = KM_v^\alpha$, K y α para polímeros lineales y se deberían obtenerse en el mismo instrumento SEC-IRD-LS-VIS utilizado para la medición de índice de ramificación. Para las muestras de polipropileno presentadas en la presente invención, se utilizaron K = 0,0002288 y $\alpha = 0,705$. El procedimiento con SEC-IRD-LS-VIS obvia la necesidad de corregir polidispersiones, ya que la viscosidad intrínseca y el peso molecular se midieron en volúmenes de elución
20 individuales, que podría decirse que contienen polímero estrictamente dispersado. Los polímeros lineales seleccionados como patrones para comparación deben ser del mismo peso molecular promedio en viscosidad, contenido de monómeros y distribución de la composición. El carácter lineal para el polímero que contiene monómeros C₂ a C₁₀ se confirmó por RMN de carbono-13 utilizando el método de Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2 y 3), págs. 285-297). El carácter lineal para monómeros C₁₁ y anteriores se confirmó por análisis de GPC utilizando un detector MALLS. Por ejemplo, para un copolímero de propileno, la RMN no debe indicar ramificación mayor que la del comonómero (es decir, si el comonómero es buteno, no deberían estar presentes ramificaciones mayores de dos átomos de carbono). Para un homopolímero de propileno, la GPC no debería mostrar ramificaciones de más de un átomo de carbono. Cuando se desea un patrón lineal para un polímero donde el comonómero es C₉ o más, se puede hacer referencia a T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, *Macromolecules*, volumen 34, número 19, 6812-6820, (2001) para protocolos sobre la determinación de patrones para esos polímeros. En el caso de polímeros sindiotácticos, el patrón debería tener una cantidad comparable de sindiotacticidad, medida por RMN de carbono 13. El g' promediado por viscosidad se calculó utilizando la siguiente
30 ecuación:

$$g'_{vis} = \frac{\sum C_i [\eta_i]_b}{\sum C_i KM_i^\alpha}$$

35 donde C_i es la concentración de polímero en la loncha i en el pico de polímero, y $[\eta]_b$ es la viscosidad del polímero ramificado en la loncha i del pico de polímero, y M_i es el peso molecular medio ponderado en la loncha i del pico de polímero medido por dispersión de la luz, K y α son como se definieron anteriormente.

40 **[00131]** En la realización de las investigaciones por RMN de C13, las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 0,4 g de muestra a aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150°C. Los datos se recogen utilizando un espectrómetro Varian Unity Plus® de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia 13C de 100,5 MHz. Los datos se adquieren utilizando 4000
45 transitorios por archivo de datos con un retardo de repetición de pulsaciones de 6 segundos. Para conseguir señal a ruido mínima para el análisis cuantitativo, se añaden juntos varios archivos de datos. El ancho espectral es de 25.000 Hz, con un tamaño de archivo mínimo de 32K puntos de datos. Las muestras se analizan a 130°C en una sonda de banda ancha de 10 mm. La incorporación de comonómero se determina utilizando el método de la tríada de Randall (Randall, J. C; *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, 201-317 (1989).

50 **[00132]** El análisis de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) se lleva a cabo utilizando Polymer Char TREF 200 (PolymerChar, Valencia, España) equipado con un detector de infrarrojos según el método descrito por Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, 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 disuelve en primer lugar en 1,2 diclorobenceno con 400 ppm de hidroxitolueno butilado (HTB) a 160°C durante
55 aproximadamente 60 minutos a una concentración de polímero de 2 a 6 mg/ml. La solución resultante se introduce

luego en una columna de relleno y se estabilizó en 140°C durante aproximadamente 45 minutos. Se deja cristalizar a continuación la muestra de polímero en la columna de relleno reduciendo lentamente la temperatura a 30°C o 0°C a un ritmo de enfriamiento de 1°C/min. La muestra se eluye entonces en primer lugar de la columna bombeando el disolvente a través de la columna a un caudal de 1,0 ml/min durante 10 minutos a 0°C o 30°C. Se genera entonces una curva de cromatograma de TREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución desde 0°C o 30°C a 140°C a una velocidad de 2°C/min y el caudal de disolvente de elución de 1,0 ml/min. La concentración de polímero eluido se mide utilizando el detector de infrarrojos.

[00133] El análisis de fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF) se llevó a cabo utilizando una unidad CRYSTAF 200 disponible en el mercado de PolymerChar, Valencia, España. La muestra se disuelve en 1,2-diclorobenceno a 160°C a una concentración de polímero de aproximadamente 0,2 a 1,0 mg/ml durante aproximadamente 1 hora y se estabiliza a 95°C durante aproximadamente 45 minutos. El intervalo de temperaturas de muestreo de 95°C a 30°C o 95°C a 0°C a un ritmo de enfriamiento de 0,2°C/min. Se utiliza un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de la solución de polímero. Se mide la concentración soluble acumulada a medida que cristaliza el polímero, mientras que disminuye la temperatura. El derivado analítico del perfil acumulativo refleja la distribución de cristalinidad de cada uno de los componentes poliméricos de las mezclas de polímero en el reactor. La temperatura máxima de CRYSTAF y el área se identifican por el módulo de análisis de picos incluido en el equipo informático CRYSTAF. La rutina para encontrar picos de CRYSTAF identifica un pico de temperatura como máximo en la curva dW/dT y el área entre las inflexiones positivas mayores a ambos lados del pico identificado en la curva derivada.

[00134] La dureza Shore se determinó según la norma ASTM D2240.

[00135] La viscosidad Brookfield se midió según la norma ASTM D3236 utilizando un viscosímetro digital de Brookfield a 190°C.

[00136] Las propiedades de deformación bajo carga, incluyendo la resistencia máxima a la tracción, el máximo alargamiento, y el 100% del módulo, se determinaron a temperatura ambiente según la norma ASTM D638 y ASTM D 1708 para muestras de microtracción. Las muestras se cortaron en placas moldeadas por compresión utilizando un molde de mango de mazo. Las dimensiones de la muestra fueron las especificadas en la norma ASTM D 638 y ASTM D 1708. Las propiedades de tracción se midieron en un Instron™ modelo 4502 equipado con una celda de carga de 10,20 kg (22,48 lb.) y mordazas neumáticas equipadas con caras de agarre dentadas. La deformación se realizó a una velocidad de la cruceta constante de 12,7 cm/min (5,0 in/min) con una velocidad de muestreo de datos de 25 puntos/segundo. Se calcularon el módulo inicial, la carga y la deformación en el rendimiento (cuando era evidente), la carga máxima, resistencia a la tracción de rotura, y la deformación y el alargamiento a la rotura. Se probaron un mínimo de cinco muestras de cada placa, presentándose los resultados como el valor medio. Todas las tensiones citadas se calcularon basándose en la zona de la sección transversal original de la muestra, sin tener en cuenta la sección transversal reducida como una función de la creciente deformación. La resistencia a la tracción se define como la carga de tracción máxima. La tenacidad se define como la capacidad del polímero para absorber la energía aplicada. El área bajo la curva de carga-deformación se utiliza como una medida de la tenacidad.

[00137] El índice de fluidez (MFR) se determinó según la norma ASTM D 1238 utilizando una carga de 2,16 kg a 230°C.

[00138] El análisis termomecánico dinámico (DMTA) examina el comportamiento de los materiales viscoelásticos según la temperatura y el comportamiento dependiente de la frecuencia. La aplicación de una pequeña carga produce una deformación (deformación bajo carga) en el material. La cantidad de deformación resultante de la carga aplicada proporciona información relativa a los módulos del material; de su rigidez y propiedades de amortiguación. El DMTA es un instrumento de carga controlada aplicada de una manera sinusoidal y da una respuesta sinusoidal en función del tiempo. Como consecuencia de la carga sinusoidal aplicada el material responde de manera elástica (almacena energía) y viscosa (disipa energía). DMTA separa estas respuestas en dos valores de módulos diferentes: Módulo elástico (E') y el módulo de pérdida (E'') y en un barrido de temperatura estos módulos se miden desde la región vítrea, la región estable hasta la región terminal. La respuesta de los materiales viscoelásticos está fuera de fase con la señal de entrada por un ángulo delta (δ). La tangente de este ángulo es igual a la relación E''/E' y es un valioso indicador de la capacidad de amortiguación relativa del material. Cualquier pico en la $\tan \delta$ bronceado corresponde a una región en donde las propiedades del material están cambiando muy rápidamente; el material está experimentando una transición o relajación, tal como Tg (temperatura de transición vítrea) y otras relajaciones.

[00139] Se midieron datos reológicos del cizallamiento dinámico en estado fundido con un sistema avanzado de expansión reométrica (ARES) utilizando placas paralelas (diámetro = 25 mm) a varias temperaturas (150, 170, 190 y 210°C) utilizando una muestra moldeada de compresión prístina a cada temperatura. Las mediciones se realizaron sobre la frecuencia angular que va desde 0,01 hasta 100 rad/s. Dependiendo del peso molecular y la temperatura, se utilizaron deformaciones del 10% y 15% y se verificó la linealidad de la respuesta. Se circuló una corriente de N₂ por la estufa de las muestras para reducir al mínimo la extensión de la cadena o la reticulación durante los experimentos. Todas las muestras se moldearon por compresión a 190°C y no se añadieron estabilizantes. Se aplica

al material una deformación de cizallamiento sinusoidal si la amplitud de la deformación es suficientemente pequeña el material se comporta linealmente. Se puede demostrar que la carga resultante en estado estacionario también oscilará de modo sinusoidal con la misma frecuencia pero será desplazada en un ángulo de fase δ con respecto a la onda de deformación. La carga conduce a la deformación por δ . Para los materiales puramente elásticos $\delta = 0^\circ$ (la carga está en fase con la deformación) y para materiales puramente viscosos, $\delta = 90^\circ$ (la carga conduce a la deformación por 90° a pesar de la carga está en fase con la cantidad de deformación). Para materiales viscoelásticos $0 < \delta < 90$.

Ejemplos 1 a 3

5
10
15
[00140] Estos ejemplos demuestran el uso de una serie de reactores operados en el proceso continuo de solución en tanque agitado empleando catalizador de rac-dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil) dimetilcirconio (Catalizador A) para producir polipropileno en el primer reactor y copolímero de propileno/etileno en el segundo reactor. El primer reactor fue de 0,5 litros y el segundo reactor fue de 1 litro; ambos eran reactores autoclave de acero inoxidable y estaban equipados con un agitador, un elemento de enfriamiento con agua y calentamiento con vapor con un controlador de temperatura y un controlador de presión. Los disolventes, monómeros tales como etileno y propileno se purificaron en primer lugar pasando a través de un sistema de purificación de tres columnas. Las columnas de purificación se regeneraron periódicamente cada vez que había pruebas de una menor actividad de polimerización.

20
[00141] La alimentación de disolvente a los reactores se midió con un medidor de flujo de masa. Una bomba de alimentación Pulsa controlaba el caudal de disolvente y aumentaba la presión del disolvente a los reactores. La alimentación de propileno licuado y comprimido se midió con un medidor de flujo másico y el flujo se controló con una bomba de alimentación Pulsa. Los disolventes, monómeros se alimentaron en primer lugar a un colector. Se suministró etileno de la propia empresa en forma de gas disuelto en la mezcla enfriada de disolvente/monómero en el colector. La mezcla de disolvente y monómeros se enfrió a continuación a aproximadamente -15°C pasando a través de un enfriador antes de la alimentación en el reactor a través de un solo tubo. El caudal de etileno se dosificó mediante un controlador de flujo másico de Brookfield.

25
[00142] El catalizador A se preactivó con borato de tetraquis(heptafluoro-2-naftil) dimetilnilinio en una relación molar de 1:1 en 900 ml de tolueno. Todas las soluciones catalíticas se mantuvieron en una atmósfera inerte con $<1,5$ ppm de contenido de agua y se introducen en los reactores mediante bombas dosificadoras. Se utilizó solución de tri-n-octilaluminio (TNOA) como antioxidante.

30
35
40
[00143] Los reactores se limpiaron en primer lugar bombeando continuamente disolvente (p. ej. isohexano) y antioxidante a través del sistema del reactor durante al menos una hora a una temperatura máxima permitida (alrededor de 150°C). Después de la limpieza, los reactores se calentaron/enfriaron a la temperatura deseada utilizando una mezcla de agua/vapor de agua que circula a través de la camisa del reactor y controlada a una presión ajustada con circulación controlada de disolvente. Los monómeros y soluciones de catalizador se alimentaron entonces al reactor. Se utilizó un sistema de control automático de la temperatura para controlar y para mantener los reactores a temperaturas establecidas. El inicio de la actividad de polimerización se determinó por observaciones de un producto viscoso y de la temperatura más baja de la mezcla agua-vapor. Una vez establecida la actividad y alcanzado el estado estacionario del sistema, se alinearon los reactores continuando la operación del sistema en las condiciones establecidas durante un período de al menos cinco veces de tiempo medio de residencia antes de la recogida de muestras. La mezcla resultante del segundo reactor, que contiene principalmente disolvente, polímero y monómeros sin reaccionar, se recogió en una caja de recogida. Las muestras recogidas se secaron en primer lugar al aire en una campana para evaporar la mayor parte del disolvente, y a continuación se secaron en una estufa de vacío a una temperatura de aproximadamente 90°C durante aproximadamente 12 horas. Las muestras secadas en la estufa de vacío se pesaron para obtener los rendimientos. Todas las reacciones se llevaron a cabo a una presión de aproximadamente 2,41 MPa-g.

45
[00144] El propileno, el isohexano, la solución de catalizador A y la solución de antioxidante se alimentaron todos en el primer reactor. El contenido del primer reactor circula en el segundo reactor. Opcionalmente el propileno y el etileno adicionales se introducen en el segundo reactor. Las condiciones de reacción detalladas y las propiedades del polímero se muestran en la Tabla 1. Los pesos moleculares publicados en la Tabla 1 se obtuvieron a partir de un detector de dispersión de luz.

Tabla 1

Ejemplo nº	1	2	3
Temperatura de polimerización en el 1er. reactor (°C)	100	100	100
Caudal de alimentación de propileno al 1er. reactor (g/min)	14	14	14
Caudal de alimentación de isohexano al 1er. reactor (ml/min)	80	80	80
Caudal de alimentación de catalizador A al 1er. reactor (mol/min)	$2,83 \times 10^8$	$5,76 \times 10^8$	$2,83 \times 10^8$
Temperatura de polimerización en el 2º reactor (°C)	80	80	80
Caudal de alimentación de propileno al 2º reactor (g/min)	0	0	0
Caudal de alimentación de etileno al 2º reactor (SLPM)	2	2	0,5
Caudal de alimentación de catalizador A al 2º reactor (mol/min)	$1,70 \times 10^8$	$3,40 \times 10^8$	$1,70 \times 10^8$
Conversión (%)	20,96	96,02	87,57
Tc (°C)	106,3	104,4	104,3
Tf (°C)	154,9	154,6	153,9
Tg (°C)	-33,8	-38,9	-21,8
Calor de fusión (J/g)	50,5	48,4	24,8
Tf de un pico de fusión secundario (°C)			93,9
Calor de fusión de un pico secundario (J/g)			24,4
Contenido de etileno (% en peso)	10,02	10,54	5,9
Viscosidad cero de cizallamiento a 190°C (Pa.s)	508	117	153
MFR (dg/min)	76,2	354,8	247,4
Pn LS (kg/mol)	54,5	39,2	47,9
Pm LS (kg/mol)	109,8	103,4	108,3
Pz LS (kg/mol)	182,8	205,7	198,7
Resistencia a la tracción (MPa)	15,27	16,28	29,08
Carga de rotura (MPa)	15,15	16,28	29,08
Alargamiento en la rotura (%)	668,8	936,2	918,7
Módulo al 100% de alargamiento (MPa)	11,0	10,19	15,04

[00145] Las viscosidades complejas de las mezclas de polímeros en reactor producidas en los ejemplos 1 a 3 se midieron a temperaturas de 170°C y 190°C en una frecuencia que va de 0,01 a 100 rad/s. La disminución del cizallamiento observada es insignificante en el intervalo de frecuencia angular de 0,01 a 100 rad/s. La relación de la viscosidad compleja a una frecuencia de 100 rad/s a la viscosidad de cizallamiento cero es de 0,56 y 0,65, para los materiales producidos en los ejemplos 1 y 2, respectivamente, cuando se mide a 190°C. Los perfiles de viscosidad compleja se muestran en la figura 1.

[00146] Se analizaron las mezclas de polímeros producidas en los ejemplos 1 y 2 para las estructuras de bloques ramificadas utilizando ¹³C RMN. Ambas muestras tenían pequeños picos entre 44 y 45 ppm. Los tres picos identificados por Weng, Hu, Dekmezian y Ruff (*Macromolecules* 2002, 35, 3838-3845) para ramificaciones de cadena larga en polipropileno isotáctico se observaron a 44,0, 44,7 y 44,8, pero eran ligeramente más anchos que en esta referencia debido a la presencia de algunos monómeros de etileno en estas muestras. Las áreas de estos tres picos se compararon con área total bajo los espectros para dar 0,030 ramificaciones por 1000 átomos de carbono para el ejemplo 1 y 0,058 ramificaciones por 1000 átomos de carbono para el ejemplo 2. Estos niveles de ramificación son similares a los niveles publicados por Weng, Hu, Dekmezian, y Ruff para iPP ramificado de cadena larga (0,072 a 0,296 por 1000 átomos de carbono). También podría haber carbonos adicionales cerca de las ramificaciones adsorbiendo en diferentes posiciones en los espectros de RMN, que o bien no están asignadas o están oscurecidas por otros picos. Estas ramificaciones de cadena larga por valores de 1000 átomos de carbono deben considerarse como las cantidades mínimas presentes en estos ejemplos.

[00147] Las mezclas de polímeros producidas en los ejemplos 1 a 3 se comprimieron en placas para el ensayo de tracción según el procedimiento descrito anteriormente. Las propiedades de la deformación por carga de los productos se enumeran en la Tabla 1. La resistencia a la tracción del material de la invención es comparable a la del bajo MFR CPI a pesar de que el MFR del presente material es muy alto. También se observó el inusitado largo alargamiento a la rotura para dicho material de alto MFR. En la figura 2 se muestran las curvas de carga-deformación para los ejemplos 1 y 3. El endurecimiento por deformación se observa después del límite de elasticidad. Las presentes mezclas de polímeros tienen alargamiento mucho más largo en comparación con la de material mezclado físico de composición similar (véanse ejemplos comparativos a continuación).

[00148] Los materiales producidos en los ejemplos 1 y 2 tienen una fracción eluida entre 80°C a 115°C y una fracción soluble que eluye por debajo de 5°C cuando se fracciona utilizando TREF según el procedimiento descrito anteriormente. La fracción correspondiente al pico más alto de temperatura se conoce como la fracción cristalina alta. Por consiguiente, la fracción soluble se conoce como componente elastómero amorfo. El material en el ejemplo 3 presentaba tres picos en la traza TREF de dw/dt frente a temperatura de elución. La primera fracción eluyó entre 80°C y 115°C, la segunda fracción eluyó entre 0°C y 80°C, y una fracción soluble eluyó a por debajo de 0°C. La fracción eluida entre 0°C y 80°C se debe parcialmente a la presencia de copolímero de propileno semicristalino en la mezcla y puede ser desplazada en función de la cristalinidad del copolímero de propileno. En la figura 3 se muestran vestigios de TREF de dw/dt frente a la temperatura de elución para el material producido en los ejemplos 1 y 3.

[00149] Los datos obtenidos en DSC para el material en el ejemplo 1 a 3 se enumeran en la Tabla 1. Para el material producido en el ejemplo 3, hay un pico de fusión secundario además del pico de fusión primario procedente del polipropileno producido en el primer reactor.

[00150] La morfología de cada una de las mezclas producidas en los ejemplos 1 a 3 se examinó utilizando MFA según el procedimiento descrito anteriormente y los resultados se muestran en la figura 4. Se observó una morfología heterogénea para los materiales producidos en los ejemplos 1 y 2. La mayoría de las partículas de la fase dispersa son menores de 3 µm. Se observó una morfología homogénea de material producido en el ejemplo 3, ya que el copolímero de propileno/etileno es compatible con el homo-polipropileno en la mezcla en el reactor.

[00151] El tamaño de partícula es una buena indicación del grado de mezclado íntimo de las mezclas de polímeros inmiscibles. Un tamaño de partícula pequeño implica gran área de contacto interfacial entre polímeros diferentes. La evidencia de un mezclado íntimo puede determinarse mediante un examen morfológico de la mezcla de polímero y es también evidente en la evaluación de las propiedades mecánicas de la mezcla. Las mezclas de polímeros muy dispersas proporcionan ventajas en resistencia al impacto, tenacidad, y depresión en la temperatura de transición dúctil a frágil de las mezclas. Otra característica novedosa del presente material es el alto grado de mezclado íntimo entre el primer y el segundo componentes de polímero. El mezclado íntimo se consigue sin ayuda de un compatibilizador.

Ejemplos 4 a 7 (Comparativos)

[00152] Se produjeron una serie de mezclas físicas de polipropileno y copolímeros de propileno/etileno. Los polímeros para las mezclas físicas se seleccionaron para que fueran réplicas aproximadas de los componentes de las mezclas en el reactor de los ejemplos 1 a 3. La proporción en peso de los componentes en las mezclas físicas es similar a la de las mezclas de polímeros producidos en reactor. Se prepararon dos muestras de homo-polipropileno y dos muestras de copolímero de propileno/etileno utilizando un procedimiento de polimerización similar al descrito en los ejemplos 1 a 3, excepto que se utilizó un sistema de un solo catalizador en un único reactor de

polimerización. La polimerización se llevó a cabo a la misma temperatura de reacción y concentración de monómeros similar con el mismo sistema catalítico para asegurar que la mezcla física tenía las mismas características de los componentes que las mezclas en reactor. Las propiedades de estos polímeros se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2. Peso molecular y composición de materiales para la mezcla física				
Polímero nº	EP1	EP2	PP1	PP2
Pn IRD (kg/mol)	25,1	22,1	35,2	55,9
Pm IRD (kg/mol)	75,6	54,4	81,6	137,1
Pz IRD (kg/mol)	144,5	97,7	145,1	258,7
g' vis	0,8	0,8	0,9	0,9
Tc (°C)	68,3	43,6	109,8	111,1
Tf (°C)	111,4	81,4	150,8	153,4
Tg (°C)	-13,4			
Calor de fusión (J/g)	60,3	34,2	106,7	107,1
Contenido de etileno (% en peso)	4,7	11,47	0	0
Viscosidad Brookfield @ 190°C (mPa.s)			12.350	77.500

5

[00153] Se prepararon mezclas físicas comparativas mezclando componentes poliméricos preformados de composición y peso molecular similar que en las mezclas en reactor en un Brabender (disponible en C. W. Brabender Instrument, Inc., South Hackensack, N. J.). Las muestras se mezclaron en primer lugar en un mezclador de fusión Brabender con cabezal mezclador de ~45 ml. El polímero se estabilizó con antioxidante IRGANOX B 225 (disponible en Ciba Corporation, Tarrytown, Nueva York) durante el mezclado en el Brabender. El Brabender se hizo funcionar a 60 rpm y a una temperatura de 230°C. El tiempo de mezclado a temperatura fue de aproximadamente 5 minutos, después de lo cual la muestra se retiró de la cámara de mezclado. Las muestras homogeneizadas se moldearon por compresión en placas en una prensa hidráulica Carver para análisis.

10

[00154] La mezcla del ejemplo PP1/EP1 era demasiado frágil y se rompió durante el ensayo de tracción. La muestra en los ejemplos PP1/EP1 y PP2/EP1 se rompió cuando las estructuras cristalinas en la fase de polipropileno se descomponen por lo que sus alargamientos a la rotura son menores del 15%. La mezcla de PP2/EP2 tiene un alargamiento a la rotura de 285% (todavía significativamente menor que el alargamiento de la mezcla de polímeros de la invención), sin embargo la carga se reduce rápidamente desde la carga máxima de 21,5 MPa en el límite elástico de 13,8 MPa a 100% de alargamiento. No se observó endurecimiento por deformación. Los datos de las propiedades de tracción de las mezclas físicas se enumeran en la Tabla 3. La curva deformación-carga para mezclas de PP2/EP1 y PP2/EP2 se muestra en la figura 2. La tenacidad, medida por el área bajo la curva deformación-carga, para estas mezclas físicas es mucho menor que la de los productos en reactor de la presente invención.

20

Tabla 3				
Ejemplo nº	PP1/EP1	PP1/EP2	PP2/EP1	PP2/EP2
PP1 (% en peso)	49,85	49,85	0	0
PP2 (% en peso)	0	0	49,85	49,85
EP1 (% en peso)	49,85	0	49,85	0
EP2 (% en peso)	0	49,85	0	49,85
B225 (% en peso)	0,3	0,3	0,3	0,3
Tc (°C)	106,2	113,9	108,8	108,2
Tf (°C)	155,3	151,4	157,5	157,4
Tg (°C)	-15,9	-26,7		-24,3
Calor de fusión (J/g)	78,9	48,5	79,9	50,4
Tf de un pico secundario (°C)	115,1		119	
Alargamiento en la rotura (%)		12,9	6,4	285
Resistencia a la tracción (MPa)		19,8	21,8	21,5
Módulo al 100% de alargamiento (MPa)				13,8

Ejemplos de 8 a 10

- 5 **[00155]** En estas tres mezclas de polímeros en reactor, se produjo copolímero de propileno/etileno poco cristalino en un primer reactor, y copolímero de propileno/etileno más cristalino se produjo en un segundo reactor. El catalizador de polimerización y el procedimiento fueron los mismos que los utilizados en los ejemplos 1 a 3, excepto que se alimentó etileno en el primer reactor y se alimentó propileno adicional en el segundo reactor. La cristalinidad del polímero producido en el segundo reactor se controló mediante ajuste de conversión de etileno en el primer reactor y adición de propileno en el segundo reactor. Condiciones detalladas y algunos datos de caracterización se
- 10 enumeran en la Tabla 4. Los pesos moleculares indicados en la Tabla 4 se obtuvieron de un detector de dispersión de la luz.

Tabla 4

Ejemplo nº	8	9	10
Temperatura de polimerización en el 1er. reactor (°C)	100	100	100
Caudal de alimentación de propileno al 1er. reactor (g/min)	14	14	14
Caudal de alimentación de etileno al 1er. reactor (SLPM)	2	2	2
Caudal de alimentación de isohexano al 1er. reactor (ml/min)	80	80	80
Caudal de alimentación de catalizador A al 1er. reactor (mol/min)	$8,5 \times 10^8$	$8,5 \times 10^8$	$8,5 \times 10^8$
Temperatura de polimerización en el 2º reactor (°C)	100	100	100
Caudal de alimentación de propileno al 2º reactor (g/min)	10,2	10,2	10,2
Caudal de alimentación de catalizador A al 2º reactor (mol/min)	$3,23 \times 10^8$	0	0
Conversión (%)	99	95,59	90,87
Tc (°C)	102,3	100,4	104,2
Tf (°C)	147,3	145,1	140,7
Tg (°C)	-25,6	-27,8	-25,9
Calor de fusión (J/g)	38,7	34,8	33,4
Tc del pico secundario (°C)	54,3	49,1	51,7
Tf del pico secundario (°C)	73,6	69,6	73,1
Calor de fusión del pico secundario (J/g)	6,6	8,2	10,6
Contenido de etileno (% en peso)	5,86	7,06	7,27
Viscosidad cero de cizallamiento a 190°C (Pa.s)	56,1	42,2	15,69
MFR (dg/min)	680,5	689	639,3
Pn LS (kg/mol)	35,3	41,9	28,9
Pm LS (kg/mol)	91,7	83,1	57,2
Pz LS (kg/mol)	188,3	150,6	106,9
Resistencia a la tracción (MPa)	18,14	16,06	14,55
Carga de rotura (MPa)	13,77	14,41	10,45
Alargamiento en la rotura (%)	548,08	652,87	454,95
Módulo al 100% de alargamiento (MPa)	12,56	11,64	10,14

5 **[00156]** La viscosidad compleja de las mezclas de polímeros en el reactor producidas en los ejemplos 8 a 10 se encuentran en el intervalo de 14 a 60 Pa.s cuando se mide a una temperatura de 170°C y una frecuencia angular de 0,01 rad/s. La disminución por cizallamiento medida por la viscosidad compleja es insignificante cuando la frecuencia angular variaba de 0,01 a 100 rad/s. La relación entre la viscosidad compleja a una frecuencia de 100 rad/s y la viscosidad de cizallamiento cero a 170°C es 0,81, 0,87 y 0,92 para los materiales producidos en los ejemplos 8 a 10, respectivamente. Los perfiles de viscosidad compleja se muestran en la figura 1.

10 **[00157]** Las mezclas de polímeros producidos en los ejemplos 8 a 10 se comprimieron en placas para el ensayo de tracción según el procedimiento descrito anteriormente. Las propiedades de carga por deformación de los productos se enumeran en la Tabla 4. Se observaron tanto alta resistencia a la tracción como alargamiento largo. Es sorprendente ver dichas propiedades de tracción y alargamiento de polímeros que tienen dicho MFR alto. La curva deformación-carga para el ejemplo 9 se muestra en la figura 2. Se observa endurecimiento por deformación después del límite de elasticidad. Las mezclas de polímeros de los ejemplos 8 a 10 tienen alargamiento mucho más largo en comparación con el del material físico mezclado de composición similar (Véanse ejemplos comparativos anteriormente).

15 **[00158]** Los materiales producidos en los ejemplos 8 y 9 tienen una fracción eluida entre 55°C y 80°C y una fracción comprendida en un amplio intervalo de temperatura desde aproximadamente 50°C a por debajo de -10°C con un máximo alrededor de 0°C cuando se fraccionan utilizando CRYSTAF según el procedimiento descrito anteriormente. El fraccionamiento puso de manifiesto que la mezcla de polímeros en el reactor consiste en al menos dos copolímeros de propileno con diferente cristalinidad. Las temperaturas máximas se desplazarán en función de la cristalinidad del copolímero de propileno. Un gráfico del CRYSTAF para el polímero producido en el ejemplo 9 se muestra en la figura 5.

20 **[00159]** Los datos obtenidos de DSC para el material en los ejemplos 8 a 10 se enumeran en la Tabla 4. Todos estos materiales muestran un pico de fusión secundario y un pico de cristalización secundario, además de un pico de fusión principal y un pico de cristalización principal procedente del copolímero de propileno de alta cristalinidad producido en el segundo reactor.

25 **[00160]** La mezcla de polímero en el reactor producido en el ejemplo 10 se fraccionó utilizando xileno a 82°C durante aproximadamente 48 horas según el procedimiento descrito anteriormente. La fracción soluble se separó por filtración utilizando papel de filtro nº 3 al vacío. Esta muestra tenía 43,4% en peso de la fracción soluble en xileno y 56,6% en peso de la fracción insoluble en xileno. Ambas fracciones se analizaron utilizando DSC y los resultados se enumeran en la Tabla 5.

30

Tabla 5. Datos de DSC para componentes fraccionados del ejemplo 10			
	Mezcla en reactor	Fracción insoluble en xileno	Fracción soluble en xileno
Fracción (% en peso)		56,6	43,4
Tc (°C)	104,2	101,6	48,2
Tf (°C)	140,7	141,2	82,2
Tg (°C)	-25,9		-27,3
Calor de fusión (J/g)	33,4	74,1	41,8
Tc de un pico secundario (°C)	51,7		
Tf de un pico secundario (°C)	73,1		
Calor de fusión de un pico secundario (J/g)	10,6		

35 **[00161]** Aunque se han descrito lo que actualmente se cree que son las realizaciones preferidas de la presente invención, los expertos en la técnica se darán cuenta de que otros y más realizaciones adicionales se pueden hacer sin apartarse del espíritu de la invención, y se pretende incluir todas estas modificaciones y cambios adicionales que caigan dentro del verdadero alcance de las reivindicaciones expuestas en la presente memoria. Las realizaciones

descritas expresamente incluyen las siguientes realizaciones.

[00162] PÁRRAFO ELIMINADO

- 5 **[00163]** Una mezcla de polímeros en reactor que comprende (a) un primer polímero que contiene propileno y (b) un segundo polímero que contiene propileno que tiene una cristalinidad diferente del primer polímero, en donde la mezcla de polímeros tiene una temperatura de fusión, T_f , de al menos 135°C, un índice de fluidez por fusión de al menos 70 dg/min, una resistencia a la tracción de al menos 8 MPa, un alargamiento a la rotura de al menos 300%, y un producto en bloque ramificado que tiene picos en el intervalo de 44 a 45 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C .
- 10 **[00164]** La mezcla tal como se describe en el párrafo [0161] o en el párrafo [0162], en donde el primer polímero que contiene propileno tiene un peso molecular medio ponderado que varía desde aproximadamente 20.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol y tiene una cristalinidad mayor que el segundo polímero que contiene propileno.
- [00165]** La mezcla tal como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] o [0163] y que tiene una temperatura de fusión, T_f , de al menos 140°C.
- [00166]** La mezcla tal como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0164] y que tiene un índice de fluidez de al menos 100 dg/min.
- 15 **[00167]** La mezcla tal como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0165] y que tiene una viscosidad compleja a 190°C inferior a o igual a 4.000 Pa.s.
- [00168]** La mezcla tal como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0166], en donde la relación de la viscosidad compleja de la mezcla a una frecuencia de 100 rad/s a la viscosidad de cizallamiento cero es de 0,25 o mayor cuando se mide a 190°C.
- 20 **[00169]** La mezcla de polímeros como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0167], en donde la diferencia en cristalinidad entre dichos primer y segundo polímeros es al menos del 5%.
- [00170]** La mezcla de polímeros como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0168], en donde la diferencia en cristalinidad entre dichos primer y segundo polímeros es al menos del 10%.
- 25 **[00171]** La mezcla de polímeros como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0169] y que comprende al menos 20% en peso del componente polimérico de cristalinidad inferior.
- [00172]** La mezcla de polímeros como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0170], en donde dicho primer polímero comprende un homopolímero de propileno.
- [00173]** La mezcla de polímeros como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0171], en donde dicho segundo polímero es un copolímero de propileno con etileno o una α -olefina C_4 a C_{20} .
- 30 **[00174]** La mezcla de polímeros como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0172], en donde dicho segundo polímero es un copolímero de propileno con etileno o una α -olefina C_4 a C_8 .
- [00175]** La mezcla de polímeros como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0173], en donde dicho segundo polímero es un copolímero de propileno con etileno.
- 35 **[00176]** Un procedimiento para producir la mezcla de polímeros como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0174], comprendiendo el procedimiento:
- (i) polimerización de al menos una primera composición monomérica que comprende propileno en una primera zona de polimerización en condiciones suficientes para producir un primer polímero que contiene propileno que comprende al menos 50% de extremos de la cadena de vinilo; y
 - (ii) poner en contacto al menos parte de dicho primer polímero con una segunda composición monomérica que comprende propileno en una segunda zona de polimerización separada de dicha primera zona de polimerización en condiciones suficientes para polimerizar dicho segundo monómero para producir un segundo polímero de diferente cristalinidad a partir de dicho primer polímero por al menos 5%.
- 40 **[00177]** El procedimiento como se describe en el párrafo [0175], en donde las condiciones empleadas en dicha polimerización (i) comprenden una primera temperatura y las condiciones empleadas en donde dicha puesta en contacto (ii) incluyen una segunda temperatura más alta que dicha primera temperatura.
- 45 **[00178]** El procedimiento como se describe en el párrafo [0175] o [0176], en donde el primer polímero que contiene propileno tiene una cristalinidad mayor que el segundo polímero.
- [00179]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0177], en donde el polímero que contiene propileno que tiene la cristalinidad superior tiene un peso molecular medio ponderado que varía desde aproximadamente 20.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol.
- 50

- [00180]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0178], en donde la temperatura en la zona de polimerización que hace que el polímero tenga la cristalinidad más alta está comprendida entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 180°C.
- 5 **[00181]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0179], en donde dicha segunda temperatura está comprendida entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 200°C.
- [00182]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0180], en donde al menos la etapa de polimerización (ii) se lleva a cabo por polimerización en solución.
- [00183]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0181], en donde al menos la segunda composición monomérica está sustancialmente exenta de polienos.
- 10 **[00184]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0182], en donde la primera composición monomérica comprende etileno.
- [00185]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0183], en donde la segunda composición monomérica comprende etileno.
- 15 **[00186]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0184], en donde la concentración monomérica en dicha puesta en contacto (ii) es inferior a 5 moles/litro.
- [00187]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0185], en donde cada polimerización (i) y puesta en contacto (ii) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de centrio único que comprende al menos un catalizador de metaloceno y al menos un activador.
- 20 **[00188]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0186], en particular el párrafo [00186], en donde al menos dicho catalizador de metaloceno comprende un catalizador de metaloceno con bis-indenilo en puente que tiene un sustituyente en una o ambas posiciones 2 y 4 de uno o más de los anillos de indenilo.
- [00189]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0187], en donde cada polimerización (i) y puesta en contacto (ii) se lleva a cabo por un proceso de polimerización en solución continua.
- 25 **[00190]** El procedimiento como se describe en cualquiera de los párrafos [0175] a [0188], en donde la puesta en contacto (ii) incluye la producción de un producto en bloque ramificado que tiene picos en el intervalo de 44 a 45 ppm en el espectro de RMN de ¹³C.
- [00191]** Un componente moldeado procedente del polímero en el reactor como se describe en cualquiera de los párrafos [0161] a [0174].

30

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros en reactor que comprende (a) un primer polímero que contiene propileno; y (b) un segundo polímero que contiene propileno que tiene una cristalinidad diferente del primer polímero, en donde mezcla polimérica tiene una temperatura de fusión, T_f , de al menos 135°C, un índice de fluidez por fusión de al menos 70 dg/min, una resistencia a la tracción de al menos 8 MPa, un alargamiento a la rotura de al menos 300%, y comprende un producto en bloque ramificado que tiene picos en el intervalo entre 44 y 45 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C .
2. La mezcla de la reivindicación 1 y que tiene un índice de fluidez por fusión de al menos 100 dg/min, y/o que tiene una viscosidad compleja a 190°C inferior o igual a 4000 Pa.s.
3. La mezcla de cualquier reivindicación anterior, en donde la relación de la viscosidad compleja de la mezcla a una frecuencia de 100 rad/s a su viscosidad de cizallamiento cero es de 0,25 o mayor cuando se mide a 190°C.
4. La mezcla de polímeros de cualquier reivindicación anterior, en donde la diferencia en cristalinidad entre dicho primer polímero y dicho segundo polímero es al menos del 5%.
5. La mezcla de polímeros de cualquier reivindicación anterior y que comprende al menos 20% en peso del componente de polímero de cristalinidad inferior.
6. La mezcla de polímeros de cualquier reivindicación anterior, en donde dicho primer polímero comprende un homopolímero de propileno, y/o, en donde dicho segundo polímero es un copolímero de propileno con etileno o una α -olefina C_4 a C_{20} .
7. Un procedimiento para producir dicha mezcla de polímeros en reactor de cualquier reivindicación anterior, comprendiendo el procedimiento:
- (i) polimerizar al menos una primera composición monomérica que comprende propileno en una primera zona de polimerización en condiciones suficientes para producir un primer polímero que contiene propileno que comprende al menos 50% de los extremos de la cadena de vinilo; y
- (ii) poner en contacto al menos parte de dicho primer polímero con un segunda composición monomérica que comprende propileno en una segunda zona de polimerización separada de dicha primera zona de polimerización en condiciones suficientes para polimerizar dicho segundo monómero para producir un segundo polímero diferente en cristalinidad de dicho primer polímero en al menos un 5%, en donde las condiciones empleadas en dicha polimerización (i) comprenden una primera temperatura y las condiciones empleadas en dicha puesta en contacto (ii) incluyen una segunda temperatura más alta que dicha primera temperatura.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde dicha primera temperatura está comprendida entre 70°C y 180°C.
9. El procedimiento de las reivindicaciones 7 u 8, en donde al menos la etapa de polimerización (ii), y cada una de las etapas de polimerización (i) y de puesta en contacto (ii), se lleva a cabo por polimerización en solución.
10. El procedimiento de las reivindicaciones 7 a 9, en donde al menos dicha segunda composición monomérica está sustancialmente exenta de polienos.
11. El procedimiento de las reivindicaciones 7 a 10, en donde dicha segunda concentración monomérica en dicha puesta en contacto (ii) es inferior a 5 moles/litro.
12. El procedimiento de las reivindicaciones 7 a 11, en donde cada una de dichas etapas de polimerización (i) y de puesta en contacto (ii) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de un solo centro que comprende al menos un catalizador de metaloceno y al menos un activador.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde al menos dicho catalizador de metaloceno comprende un catalizador de metaloceno con puente de bis-indenilo con un sustituyente en una o ambas posiciones 2 y 4 de cada anillo de indenilo.
14. Un componente moldeado a partir de dicha mezcla polimérica en reactor de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

Figura 1

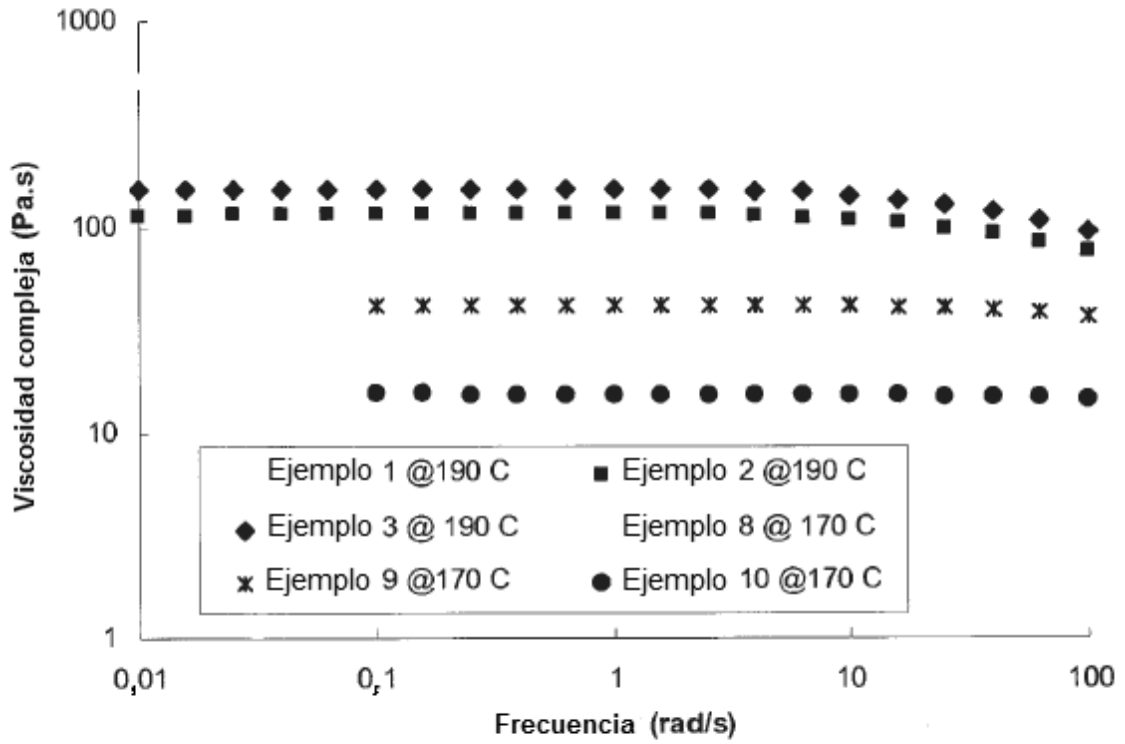


Figura 2

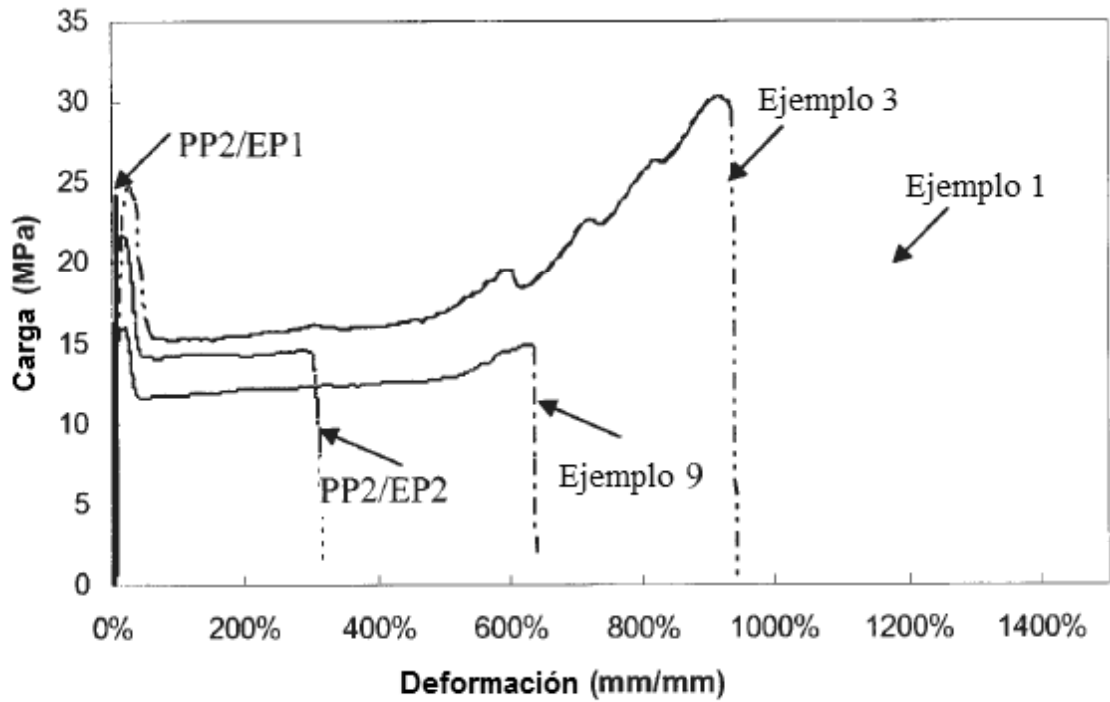


Figura 3

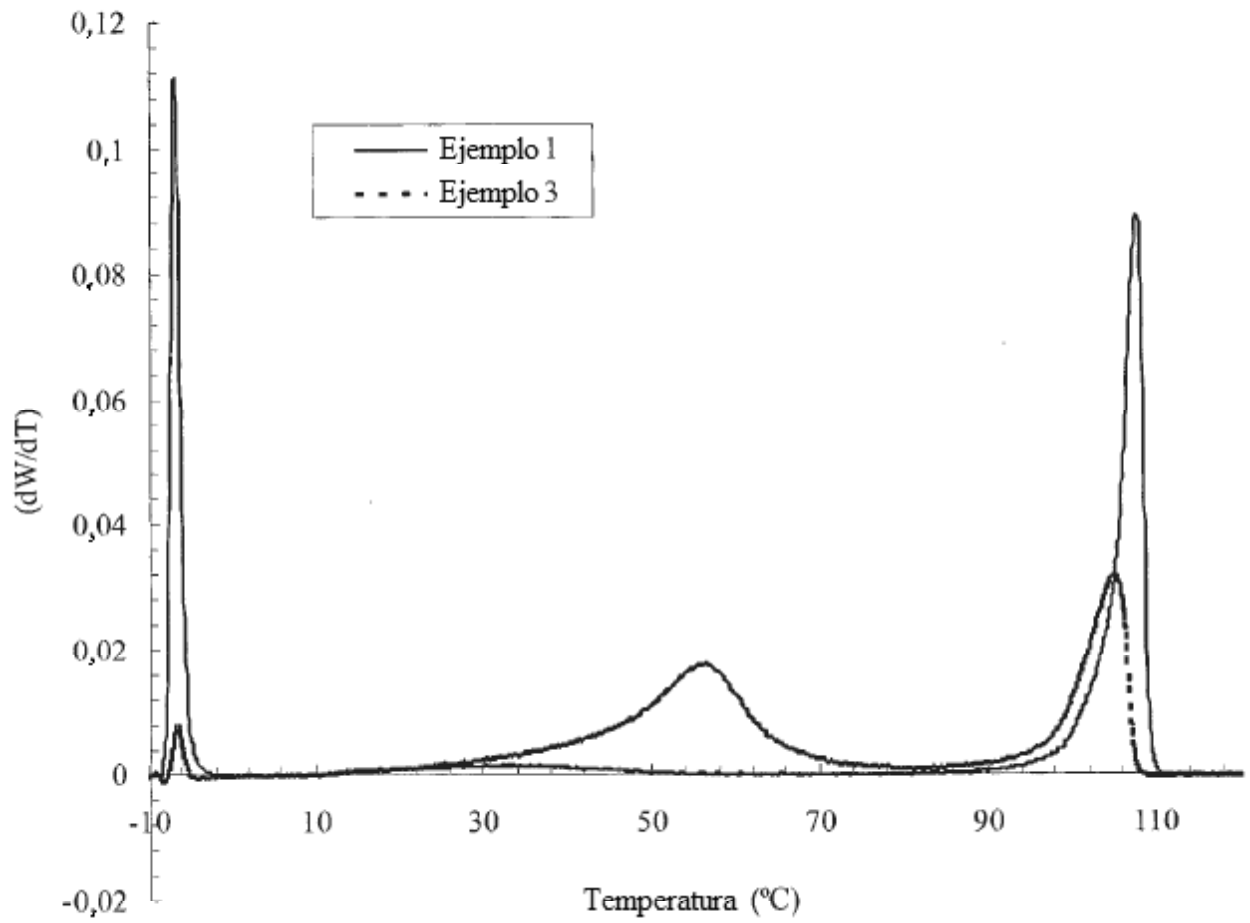


Figura 4(a)

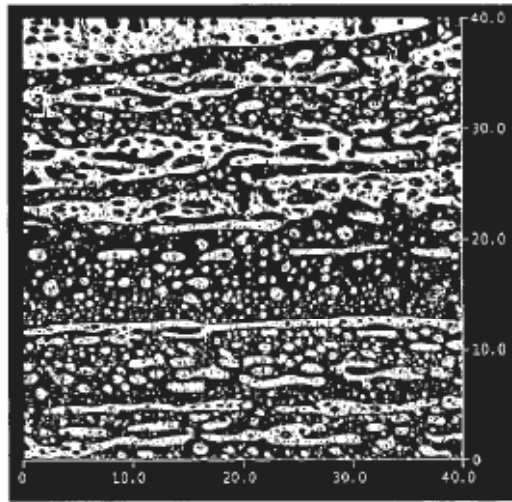


Figura 4(b)

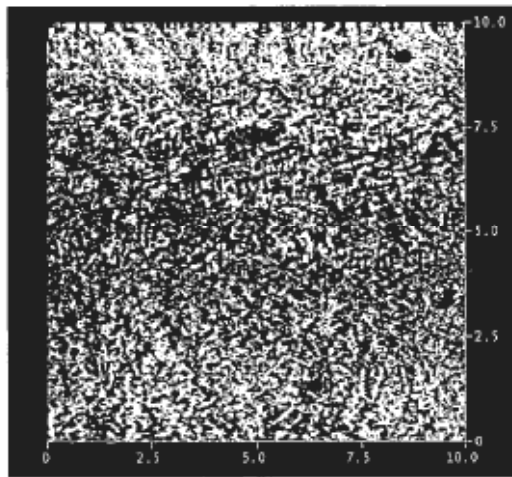


Figura 4(c)

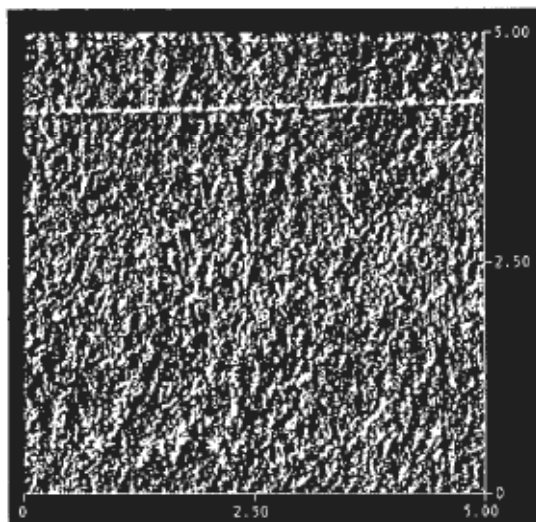


Figura 5

