

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 993**

51 Int. Cl.:

C08F 212/08 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2009 E 09767819 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2291419**

54 Título: **Polimacromonomero y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

20.06.2008 US 143663

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

18.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BRANT, PATRIC;
NARVAEZ, ANDREW G. y
CROWTHER, DONNA J.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 434 993 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

Polimacromonomero y procedimiento para su producción

Campo de la invención

Esta invención se refiere a polimacromonomeros que tienen cantidades más bajas de monómeros de olefina de C_2 a C_{18} y a procedimientos para producir tales polimacromonomeros.

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas son de gran interés en la industria ya que tienen muchos usos en muchas áreas diferentes. Por ejemplo, las poliolefinas, tales como polietileno y polipropileno, se usan a menudo en todo desde ceras hasta plastificantes para películas y componentes estructurales. Recientemente muchos han estado interesados en modificar la arquitectura de tales poliolefinas con la esperanza de obtener nuevas y mejores combinaciones de propiedades. Un método de controlar la arquitectura de la poliolefina es seleccionar monómeros que impartirán características específicas o prepararán a medida los monómeros usados. Por ejemplo, varios han tratado de producir grandes "monómeros" denominados "macromonomeros" o "macrómeros" que tienen cantidades de terminación vinilo, vinilideno o vinileno que se pueden polimerizar con olefinas menores tales como etileno o propileno para impartir ramificación de cadena larga, propiedades estructurales, etc. a una poliolefina. Típicamente, se encuentra que los macromonomeros de vinilo son más útiles o fáciles de usar que los macromonomeros de vinileno o vinilideno. Los ejemplos de métodos para producir varios macromonomeros terminados en vinilo se describen en los documentos US 6.117.962; US 6.556.653; Small, Brookhart, Bennett, J. Am. Chem. Soc, 120, 1998, 4049; y Britovsek, et al., Chem. Comm. 1998, 849; Su, et al., Organomet. 25, 2006, 666. Véase también, B.L. Small and M. Brookhart, "Polymerization of Propylene by a New Generation of Iron Catalysts: Mechanisms of Chain Initiation, Propagation, and Termination" Macromol. 32, 1999, 2322; "Metallocene-Based Banch-Block Thermoplastic Elastomers", E.J. Markel, W. Weng, A.J. Peacock, and A.H. Dekmezina, Macromol, 33, 2.000, 8541-8548; y A.E. Cherian, E.B. Lobkowski, and G.W. Coates, Macromol 38, 2005, 6259-6268.

Otros han intentado procedimientos que producen un macromonomero a continuación polimerizarlo con otra olefina más pequeña, tal como etileno o propileno. Los ejemplos incluyen los documentos US 6.573.350, US 2004-0138392 A1, US 2004-0127614 A1, US 7.223.822, y Lutz et al., Polymer 47, 2006, 1063-1072. Ejemplos similares de polimerizaciones del tipo de re-inserción de macromonomero incluyen el documento US 6.225.432 y T. Shiono et al., Macromolecules 32, 1999, 3723. Típicamente estas polimerizaciones dan como resultado una cantidad bastante baja del macromonomero insertado en la cadena polimérica creciente. Por ejemplo, Shiono et al., publican incorporar hasta 3,8% en moles de macromonomero de polipropileno atáctico (M_n 630) en polipropileno isotáctico que tiene un M_n de aproximadamente 213.000.

Otros han sugerido variaciones in situ en las que el macromonomero se produce en el mismo reactor que ocurre la polimerización, de tal modo que el macromonomero se consume a medida que se produce. Los ejemplos incluyen los documentos US 7.294.681, US 2004-0127614, y US 7.223.822, así como catalizadores de polimerización en tándem tales como los discutidos por Bazan y colaboradores (Chemical Rev 2005, 105, 1001-1020 y las presentes referencias). En muchos casos, se pueden producir in situ poliolefinas ramificadas de cadena larga en condiciones que favorecen la producción de macromonomero y su consumo en cadenas subsecuentemente crecientes (Véase Chemical Rev. 2005, 105, 1001-1020 y las presentes referencias).

En otras áreas, se han producido para usos en lubricantes y aditivos polímeros de bajo peso molecular y oligómeros de monómeros mayores (denominados típicamente polialfaolefinas), tales como octeno, deceno y dodeceno. Para ejemplos, por favor, véase los documentos WO 2007/011459 A1 y US 6.706.828. Otros han preparado varias polialfaolefinas, tales como polideceno, usando varios catalizadores de metalloceno que típicamente no se sabe que producen polímeros u oligómeros con ninguna tacticidad específica. Los ejemplos incluyen los documentos WO 96/2375 1, EP 0 163 873, US 5.688.887, US 6.043.401, US 2003/0055184, US 6.548.724, US 5.087.788, US 6.414.090, US 6.414.091, US 4.704.491, US 6.133.209, y US 6.713.438. Muchas de estas moléculas de polialfaolefina tienen insaturación terminal que típicamente se hidrogena o funcionaliza previamente a su uso como lubricante o aditivo de combustibles.

Otros (VanderHart, et al., Macromol. Chem. Phys. 2004, 205, 1877-1885) han preparado poli(1-octadeceno) usando tetracloruro de titanio soportado sobre dicloruro de magnesio activado por trietilaluminio. Específicamente, VanderHart et al, homopolimerizan $C_{18}H_{36}$ ($M_w=252,3$; MWD 1,0) para obtener producto que tiene una amplia distribución de composición.

Otros se han centrado en producir polímeros peine por medio de polimerización aniónica. Los polímeros peine se pueden convertir en poliolefinas peine modelo por hidrogenación. Véase Hadjichristidis, Lohse et al., (véase, Anionic homo- and copolymerization of styrene triple-tailed polybutadiene macromonomers, Nikopoulou A, Iatrou H, Lohse DJ, Hadjichristidis, N Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry 45(16): 3513-3523 AUG 15 2007; y "Linear Rheology of Comb Polymers with Star-like Backbones: Melts and Solutions", Rheologica Acta, 2006, vol. 46, no. 2, pp. 273-286).

Similarmente, J.F. Lahitte, et al. Homopolymerization of Allyl or Udecenyl Polystyrene Macromonomers via Coordination Polymerization Catalyst System, Polym. Preprint, ACS, Div. Polym. Chem., 2003 44(2) 46-47, describen macromonómeros de poliestirilo que producen productos vítreos.

Otros (Lahitte, et al., Macromol Rap Comm. 25, 2004, 1010-1014) han preparado polímeros de macromonómeros que contienen poliestireno terminado en vinilo usando trifluoruro de ciclopentadieniltitanio en combinación con metilalumoxano en tolueno a 50°C. Véase también Lutz et al., Polymer, 47, 2006, 1063-1072 en la que se polimerizaron macromonómeros de w-alilpoliestireno, w-undecenilpoliestireno o α ,w-undecenilpoliestireno con etileno usando un catalizador de coordinación. Los macromonómeros se incorporaron en las cadenas de olefina en niveles de alrededor de 2,1 a 15,6% en peso.

Las referencias adicionales de interés incluyen: Chen et al., JPS, Part B Polym. Phys. 38, 2965-2975 (2.000); Schulze, et al., Macromolecules, 2003, 36, 4719-4726; Ciolino, et al., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 42, 2462-2473 (2001); Djalali, et al., Macromol. Rapid. Commun. 20, 444-449 (1999); US 6.197.910; WO 93/21242; y WO 93/12151 y US 2005/159299.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a un polimacromonómero que comprende (alternativamente que consiste esencialmente en, alternativamente que consiste en) por lo menos un macromonómero y de 0 a 20% en peso de un comonómero de C_2 a C_{18} , en el que el macromonómero hidrocarbonado tiene:

- 1) de 20 a 800 átomos de carbono (como se determina del M_n por GPC-DRI)
 - 2) un M_n de 280 g/mol o más (como se determina por 1H -RMN),
 - 3) un M_w de 400 g/mol o más (como se determina por GPC),
 - 4) un M_z de 600 g/mol o más (como se determina por GPC),
 - 5) una M_w/M_n de 1,5 o más (M_w determinado por GPC, M_n determinado por 1H -RMN)
 - 6) por lo menos 70% de terminaciones de vinilo (con relación a la insaturación total) (como se determina por 1H -RMN),
 - 7) un punto de fusión de 60°C o más o un H_m de 20 J/s o menos (DSC, segunda fusión), y
 - 8) menos de 10% en peso, preferentemente menos de 5% en peso de monómero que contiene grupo aromático (basado en el peso del macromonómero) como se determina por 1H -RMN; y
- en el que el polimacromonómero tiene:
- a) un valor de g de menos de 0,6 (como se determina por GPC),
 - b) un M_w mayor de 30.000 g/mol (como se determina por GPC),
 - c) un M_n mayor de 20.000 g/mol (como se determina por 1H -RMN),
 - d) un índice de ramificación (g'_{vis}) de menos de 0,5 (como se determina por GPC), y
 - e) un punto de fusión de 50°C o más o un H_m de 20 J/g o menos (DSC, segunda fusión),
 - f) menos de 25%, preferentemente menos de 20% de terminaciones de vinilo (con relación a la insaturación total) (como se determina por 1H -RMN),
 - g) y en el que el polimacromonómero comprende por lo menos 70% en peso de macromonómero, basado en el peso del polimacromonómero, y
 - h) menos de 20% en peso, preferentemente menos de 5% en peso de monómero que contiene grupo aromático (basado en el peso del polimacromonómero) como se determina por 1H -RMN.

En otra realización, esta invención se refiere a un polimacromonómero que comprende (alternativamente consiste esencialmente en, alternativamente consiste en) por lo menos un macromonómero y de 0 a 20% en peso de un comonómero de C_2 a C_{18} , en el que el polimacromonómero tiene:

- a) un valor de g de menos de 0,6,
- b) un M_w mayor de 30.000 g/mol,
- c) un M_n mayor de 20.000 g/mol,

d) un índice de ramificación $(g')_{vis}$ de menos de 0,5,

e) opcionalmente, un punto de fusión de 0°C o más,

f) menos de 25%, preferentemente menos de 20% de terminaciones de vinilo (con relación a la insaturación total),

5 g) y en el que el polimacromonomero comprende por lo menos 70% en peso de macromonomero, basado en el peso del polimacromonomero, y

h) menos de 20% en peso, preferentemente menos de 5% en peso de monómero que contiene grupo aromático (basado en el peso del polimacromonomero) en el que el macromonomero comprende uno o más de:

10 i) co-oligómero de propileno que tiene un M_n de 300 a 30.000 g/mol (como se mide por 1H -RMN) que comprende de 10 a 90% en moles de propileno y de 10 a 90% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene por lo menos X% de terminaciones de cadena de alilo (con relación a las insaturaciones totales), en el que X= (-0,94 (% en moles de etileno incorporado) + 100), cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2) X=45, cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3) X= (1,83* (% en moles de etileno incorporado) - 83), cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero; y/o

15 ii) oligómero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno y menos de 10% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos 93% de terminaciones de cadena de alilo, un M_n de alrededor de 500 a alrededor de 20.000 g/mol (como se mide por 1H -RMN), una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinílico alílicos de 0,8:1 a 1,35:1,0, y menos de 1.400 ppm de aluminio; y/o

20 iii) oligómero de propileno que comprende por lo menos 50% en moles de propileno y de 10 a 50% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos 90% de terminaciones de cadena de alilo, M_n de alrededor de 150 (preferentemente 250) a alrededor de 10.000 g/mol (como se mide por 1H -RMN), y una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,3:1,0, en el que los monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes de 0 a 3% en moles;

y/o

25 iv) oligómero de propileno que comprende por lo menos 50% en moles de propileno y de 0,1 a 45% en moles de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de olefina de C_4 a C_{12} , en el que el oligómero tiene: por lo menos 87% de terminaciones de cadena de alilo (alternativamente por lo menos 90%), un M_n de alrededor de 150 (preferentemente 250) a alrededor de 10.000 g/mol (como se mide por 1H -RMN), y una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,7:1 a 1,35:1,0, y/o

30 vi) un homooligómero, que comprende propileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos 93% de terminaciones de cadena de alilo, un M_n de alrededor de 500 a alrededor de 20.000 g/mol (como se mide por 1H -RMN), una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,2:1,0, y menos de 1.400 ppm de aluminio.

35 La invención se refiere adicionalmente a un procedimiento homogéneo para preparar tales oligómeros de i) a vi) y a continuación producir polimacromonomeros, poniendo en contacto el oligómero y hasta 40% en peso de comonomero de C_2 a C_{12} en la corriente de alimentación que entra al reactor (preferentemente de 0 a 37% en peso, preferentemente de 0 a 20% en peso, preferentemente de 0 a 10% en peso, preferentemente de 0 a 5% en peso, preferentemente de 0 a 1% en peso de comonomero de C_2 a C_{12}), con un sistema catalizador capaz de polimerizar el macromonomero terminado en vinilo (que comprende preferentemente un activador y un compuesto representado por la fórmula I, II, III o IV a continuación). Para una información más detallada sobre los oligómeros de i) a vi) y los procedimientos para prepararlos, por favor, véase USSN 12/143.663, presentada el 20 de junio de 2008.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama del intervalo de asignaciones de desviaciones químicas para el polimacromonomero preparado en el Ejemplo 1.

45 La Figura 2 es una ilustración de la nomenclatura de ^{13}C RMN de las resonancias específicas de los macromonomeros de homopolietileno insertados para preparar el polimacromonomero (por ejemplo, no comonomero).

La Figura 3 es una ilustración de una convención de nomenclatura descrita aquí.

La Figura 4 es un gráfico de R_g frente a MW para el Ejemplo 2 como se determina por GPC-MALLS.

50 La Figura 5 es una superposición de los espectros de 1H -RMN para PE_{mac-1} (fondo) que muestra los grupos vinilo y los espectros de 1H -RMN para el Ejemplo 1 que muestra la carencia de grupos vinilo.

Definiciones

Se define que un sistema catalizador comprende un compuesto catalizador más un activador.

Para los propósitos de esta invención y sus reivindicaciones cuando se dice que un polímero comprende una olefina, la olefina presente en el polímero es la forma polimerizada de la olefina. Similarmente cuando se describe que los componentes catalizadores comprenden formas estables neutras de los componentes, se entiende bien por uno de experiencia media en la técnica, que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros. Además, un reactor es cualquier recipiente(s) en el(los) que ocurre la reacción.

Tal como se usa aquí, se usa el nuevo esquema de numeración para los grupos de la tabla periódica como se publica en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985).

Para los propósitos de esta invención, se define que el término "oligómero" tiene un Mn de 100 a 1200 g/mol medido por ^1H -RMN. Se define que el término "polímero" tiene un Mn de más de 1200 g/mol como se mide por ^1H RMN. Cuando se dice que un oligómero comprende una olefina, la olefina presente en el oligómero es la forma oligomerizada de la olefina. Un co-oligómero es un oligómero que comprende por lo menos dos unidades de monómero diferente (tal como propileno y etileno). Un homo-oligómero es un oligómero que comprende unidades del mismo monómero (tal como propileno). Un oligómero/polímero/macromonómero/polimacromonómero de propileno es un oligómero/polímero/macromonómero/polimacromonómero que tiene por lo menos 50% en moles de propileno, respectivamente. Tal como se usa aquí, Mn es el peso molecular promedio en número (medido por ^1H RMN según el procedimiento descrito en la sección experimental a continuación), Mw es el peso molecular promedio en peso (medido por cromatografía de permeación de gel según el procedimiento descrito en la sección experimental a continuación), y Mz es el peso molecular promedio z (medido por cromatografía de permeación de gel según el procedimiento descrito en la sección experimental a continuación), el % en peso es el porcentaje en peso, y % en moles es el porcentaje en moles. Se define que la distribución de peso molecular es Mw dividido entre Mn. A menos que se diga lo contrario, todas las unidades de peso molecular (por ejemplo, Mw, Mn, Mz) son g/mol.

Se define que la expresión "terminación de vinilo" denominada también "terminación(es) de cadena de alilo" o "contenido de vinilo" es un oligómero o polímero que tiene por lo menos una terminación representada por la fórmula I:



grupo terminal vinilo alílico

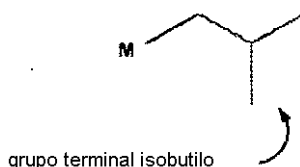
En la que "••••" representa la cadena de oligómero o polímero. En una realización preferida la terminación de cadena de alilo está representada por la fórmula II:



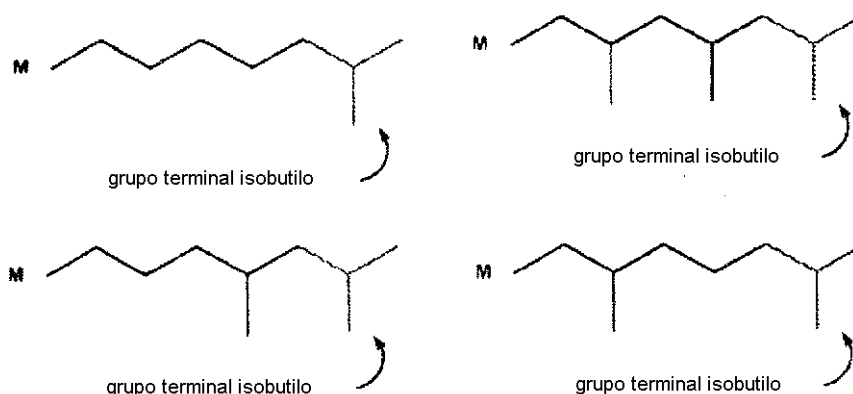
grupo terminal vinilo alílico

La cantidad de terminaciones de cadena de alilo (también denominada % de terminación vinílica) se determina usando ^1H RMN a 120°C usando tetracloroetano deuterado como disolvente en una máquina de 500 MHz y en casos seleccionados se confirma por ^{13}C RMN. Resconi ha publicado asignaciones de protón y carbono (se usó tetracloroetano perdeuterado puro para espectros de protón mientras que se usó una mezcla 50:50 de tetracloroetano normal y perdeuterado para los espectros de carbono; todos los espectros se registraron a 100°C en un espectrómetro Bruker AM 300 funcionando a 300 MHz para el protón y a 75,43 MHz para el carbono) para oligómeros de propileno terminados en vinilo en J. American Chemical Soc. 114, 1992, 1025-1032 que son útiles aquí.

Se define que la "terminación de cadena de isobutilo" es un oligómero que tiene por lo menos una terminación representada por la fórmula:



5 en la que M representa la cadena de oligómero. En una realización preferida, la terminación de cadena de isobutilo está representada por una de las siguientes fórmulas:



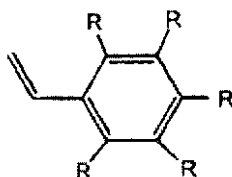
en las que M representa la cadena de oligómero.

10 El porcentaje de grupos de terminación isobutílica se determina usando ^{13}C RMN (como se describe en la sección de ejemplo) y las asignaciones de desplazamientos químicos en Resconi et al., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 1025-1032 para oligómeros de 100% de propileno y se describen en la Figura 2 para oligómeros de E-P.

Se define que la "relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos" es la relación del porcentaje de terminaciones de cadena de isobutilo al porcentaje de grupos vinilo alílicos.

15 Un "monómero que contiene grupo aromático" es un grupo hidrocarbilo de C_4 a C_{16} que contiene por lo menos un grupo aromático. Los ejemplos incluyen, estireno, alfa-metil-estireno, para-metil-estireno, y 4-(diclorometilsilil)difeniletileno. Se define que un grupo aromático es un grupo cíclico que tiene por lo menos un par de dobles enlaces conjugados. Los ejemplos incluyen ciclopentadieno, indeno, fluoreno, y benceno.

Un monómero "estirénico" es un monómero que comprende una unidad de estireno, tal como:



20 en la que R es, individualmente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{12} , o grupo hidrocarbilo sustituido de C_1 a C_{12} , preferentemente sustituido con un halógeno (tal como Br o Cl).

Una zona de reacción es cualquier recipiente en el que ocurre la reacción, tal como un vial de vidrio, un reactor de polimerización, extrusor reactivo, reactor tubular y similares.

25 Tal como se usa aquí, el término continuo quiere decir un sistema que funciona sin interrupción o sin cesar. Por ejemplo, un procedimiento continuo para producir un polímero podría ser uno en el que los reactantes se introducen continuamente en uno o más reactores y se retira continuamente producto polimérico.

Descripción detallada

- En una realización, esta invención se refiere a un polimacromonomero que comprende por lo menos un macromonomero y de 0,1 a 20% en peso (preferentemente de 0,5 a 15% en peso, preferentemente de 1 a 10% en peso, preferentemente de 1 a 5% en peso, preferentemente de 0 a 5% en moles) de un comonomero de C₂ a C₁₈ (preferentemente un comonomero de C₂ a C₁₂, preferentemente etileno, propileno, buteno, hexeno, 4-metil-penteno-1, y 3-metil-penteno-1 y/o norborneno) en la que el macromonomero tiene:
- 5 1) de 20 a 800 átomos de carbono (preferentemente de 20 a 700, preferentemente de 20 a 600, preferentemente de 20 a 500, preferentemente de 20 a 400, preferentemente de 20 a 300, preferentemente de 20 a 200, preferentemente de 30 a 175),
 - 10 2) un Mn de 280 g/mol o más, (preferentemente de 280 a 15.000, preferentemente de 280 a 10.000, preferentemente de 280 a 12.000, preferentemente de 280 a 8.000, preferentemente de 280 a 6.000, preferentemente de 300 a 5.000, preferentemente de 350 a 3.000, preferentemente 350 a 2.000),
 - 15 3) un Mw de 400 g/mol o más (preferentemente de 400 a 50.000, preferentemente de 400 a 20.000, preferentemente de 450 a 15.000, preferentemente de 450 a 10.000, preferentemente de 450 a 5.000, preferentemente de 450 a 3.000),
 - 4) un Mz de 600 g/mol o más, (preferentemente de 600 a 35.000, preferentemente de 600 a 30.000, preferentemente de 600 a 25.000, preferentemente de 600 a 20.000, preferentemente de 600 a 15.000, preferentemente de 600 a 10.000, preferentemente 600 a 5.000, preferentemente 750 a 3.000),
 - 20 5) una Mw/Mn de 1,5 o más, (preferentemente de 1,5 a 7, preferentemente de 1,5 a 6, preferentemente de 1,6 a 5, preferentemente de 1,8 a 4, preferentemente de 1,5 a 3, preferentemente de 1,5 a 2,5),
 - 6) la terminación de vinilo (denominada también contenido vinílico) de 70% o más, con relación a las insaturaciones totales, (como se mide por ¹H RMN) (preferentemente 75% o más, preferentemente 80% o más, preferentemente 85% o más, preferentemente 90% o más, preferentemente 95% o más, preferentemente 98% o más), y
 - 25 7) un punto de fusión Tm de 60°C o más (preferentemente 70°C o más, preferentemente 80°C o más, preferentemente 90°C o más, preferentemente 100°C o más, preferentemente de 110°C o más, preferentemente 120°C o más, preferentemente 130°C o más) o alternativamente un Hm de 20 J/g o menos, preferentemente 15 J/g o menos,
 - 8) de 0 a 10% en peso de monómero que contiene grupo aromático, tal como monómero estirénico, (preferentemente de 0 a 5% en peso, preferentemente de 0 a 1% en peso, alternativamente 0% en peso), basado en el peso del macromonomero, y en el que el polimacromonomero tiene:
 - 30 a) un valor g de menos de 0,6 (preferentemente menos de 0,5, preferentemente menos de 0,4, preferentemente menos de 0,3, alternativamente menos de 0,2),
 - b) un Mw de más de 30.000 g/mol (preferentemente de 40.000 a 3.000.000, preferentemente de 60.000 a 1.500.000),
 - 35 c) un Mn de más de 20.000 g/mol (preferentemente de 40.000 a 2.000.000, preferentemente de 60.000 a 1.000.000),
 - d) un índice de ramificación (g')_{vis} de menos de 0,5 (preferentemente menos de 0,4, preferentemente menos de 0,3, preferentemente menos que 0,2),
 - e) un punto de fusión de 50°C o más (preferentemente 60°C o más, preferentemente 70°C o más, preferentemente 80°C o más, preferentemente 90°C o más, preferentemente de 100°C o más, preferentemente 120°C o más), o alternativamente un Hm de 20 J/g o menos, preferentemente 15 J/g o menos, y
 - 40 f) de 0 a 10% en peso de monómero que contiene grupo aromático, tal como monómero estirénico, (preferentemente de 0 a 5% en peso, preferentemente de 0 a 1% en peso, alternativamente 0% en peso), basado en el peso del polimacromonomero.
 - 45 En una realización preferida, el macromonomero no es aromático (comprende menos de 5% en peso de monómeros que contienen grupo aromático, preferentemente menos de 1% en peso, preferentemente 0% en peso), preferentemente no es estirénico (comprende menos de 5% en peso de monómeros estirénicos, preferentemente menos de 1% en peso, preferentemente de 0% en peso).

En una realización preferida, el macromonomero usado aquí tiene:

- 1) de 20 a 800 átomos de carbono (preferentemente de 20 a 700, preferentemente de 20 a 600, preferentemente de 20 a 500, preferentemente de 20 a 400, preferentemente de 20 a 300, preferentemente de 20 a 200, preferentemente de 30 a 175),
 - 5 2) un M_n de 280 g/mol o más, (preferentemente de 280 a 15.000, preferentemente de 280 a 10.000, preferentemente de 280 a 12.000, preferentemente de 280 a 8.000, preferentemente de 280 a 6.000, preferentemente de 300 a 5.000, preferentemente de 350 a 3.000, preferentemente 350 a 2.000),
 - 10 3) un M_w de 400 g/mol o más (preferentemente de 400 a 50.000, preferentemente de 400 a 20.000, preferentemente de 450 a 15.000, preferentemente de 450 a 10.000, preferentemente de 450 a 5.000, preferentemente de 450 a 3.000),
 - 4) un M_z de 600 g/mol o más, (preferentemente de 600 a 35.000, preferentemente de 600 a 30.000, preferentemente de 600 a 25.000, preferentemente de 600 a 20.000, preferentemente de 600 a 15.000, preferentemente de 600 a 10.000, preferentemente 600 a 5.000, preferentemente 750 a 3.000),
 - 15 5) una M_w/M_n de 1,5 o más, (preferentemente de 1,5 a 7, preferentemente de 1,5 a 6, preferentemente de 1,6 a 5, preferentemente de 1,8 a 4, preferentemente de 1,5 a 3, preferentemente de 1,5 a 2,5),
 - 6) un contenido de vinilo de 70% o más, con relación a las insaturaciones totales, (preferentemente 70% o más, preferentemente 80% o más, preferentemente 85% o más, preferentemente 90% o más, preferentemente 95 % o más, preferentemente 97%, preferentemente 98% o más, preferentemente 99% o más)
 - 20 7) un punto de fusión (DSC, segunda fusión) de 60°C o más (preferentemente 70°C o más, preferentemente 80°C o más, preferentemente 90°C o más, preferentemente 100°C o más, preferentemente 110°C o más, preferentemente 120°C o más, preferentemente 130°C o más) o alternativamente un H_m de 20 J/g o menos, preferentemente 15 J/g o menos; y
 - 25 8) de 0 a 10% en peso de monómero que contiene grupo aromático, tal como monómero estirénico (preferentemente de 0 a 5% en peso, preferentemente de 0 a 1% en peso, alternativamente 0% en peso) basado en el peso del macromonomero. (el contenido aromático en un polímero se determina por 1H RMN).
- El M_w , M_z , y el número de átomos de carbono se determinan por GPC según el procedimiento descrito en la sección experimental a continuación. El M_n se determina por 1H RMN según el procedimiento descrito en la sección experimental a continuación. El índice de ramificación (g'_{vis}) se determina según el procedimiento descrito en la sección experimental a continuación. El contenido de vinilo (%) se determina como se describe anteriormente y en la
- 30 sección experimental a continuación. El punto de fusión se determina por calorimetría diferencial de barrido tal como se describe en la sección experimental a continuación. El "valor g" se determina por el procedimiento de GPC descrito en la sección experimental a continuación y según los métodos en *Macromolecules*, 2001, 34, 6812-6820.
- En otra realización, el macromonomero usado aquí es un homo-oligómero de propileno, que comprende propileno y menos de 0,5% en peso de comonomero, preferentemente 0% en peso de comonomero, en el que el oligómero
- 35 tiene:
- i) por lo menos 93% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente por lo menos 95%, preferentemente por lo menos 97%, preferentemente por lo menos 98%);
 - ii) un peso molecular promedio en número (M_n) de alrededor de 500 a alrededor de 20.000 g/mol, como se mide por 1H RMN (preferentemente de 500 a 15.000, preferentemente de 600 a 10.000, preferentemente de 800 a 8.000 g/mol, preferentemente de 900 a 7.000, preferentemente 1.000 a 6.000, preferentemente 1.000 a 5.000);
 - 40 iii) una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,3:1,0;
 - iv) menos de 1.400 ppm de aluminio, (preferentemente menos de 1.200 ppm, preferentemente menos de 1.000 ppm, preferentemente menos de 500 ppm, preferentemente menos de 100 ppm).

En otra realización, el macromonomero usado aquí es un co-oligómero de propileno que tiene un M_n de 300 a 30.000 g/mol, medido por 1H RMN (preferentemente de 400 a 20.000, preferentemente de 500 a 15.000, preferentemente de 600 a 12.000, preferentemente de 800 a 10.000, preferentemente de 900 a 8.000, preferentemente 900 a 7.000 g/mol), que comprende de 10 a 90% en moles de propileno (preferentemente de 15 a 85% en moles, preferentemente de 20 a 80% en moles, preferentemente de 30 a 75% en moles, preferentemente de 50 a 90% en moles) y de 10 a 90% en moles (preferentemente de 85 a 15% en moles, preferentemente de 20 a 80% en moles, preferentemente de 25 a 70% en moles, preferentemente de 10 a 50% en moles) de uno o más comonomeros de alfa-olefina (preferentemente etileno, buteno, hexeno, u octeno, preferentemente etileno), en el que el oligómero tiene por lo menos X% de terminaciones de cadena de alilo (con relación a las insaturaciones

50 totales), en el que: 1) $X = (-0,94 (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) + 100 \{ \text{alternativamente } 1,20 (-0,94 (\% \text{ en moles$

- de etileno incorporado) + 100), alternativamente 1,50 (-0,94 (% en moles de etileno incorporado) + 100))), cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2) $X=45$ (alternativamente 50, alternativamente 60), cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3) $X=(1,83^* (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83, \{ \text{alternativamente } 1,20 [1,83^* (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83], \text{alternativamente } 1,50 [1,83^* (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83] \})$, cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero. Alternativamente X es 80% o más, preferentemente 85% o más, preferentemente 90% o más, preferentemente 95% o más.
- En una realización alternativa cualquiera de los oligómeros de i) a vi) tiene por lo menos 80% de terminaciones de cadena de isobutilo (basado a la suma de terminaciones de cadena saturada de isobutilo y n-propilo), preferentemente por lo menos 85% de terminaciones de cadena de isobutilo, preferentemente por lo menos 90% de terminaciones de cadena de isobutilo. Alternativamente, cualquiera de los oligómeros de i) a vi) tiene una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,35:1,0, preferentemente de 0,9:1 a 1,20:1,0, preferentemente de 0,9:1,0 a 1,1:1,0.
- En otra realización, el macromonomero usado aquí es un oligómero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno (preferentemente de 95 a 99% en moles, preferentemente de 98 a 99% en moles) y menos de 10% en moles de etileno (preferentemente de 1 a 4% en moles, preferentemente de 1 a 2% en moles), en el que el oligómero tiene:
- por lo menos 93% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente por lo menos 95%, preferentemente por lo menos 97%, preferentemente por lo menos 98%);
- un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 400 a aproximadamente 30.000 g/mol según lo medido por ^1H RMN (preferentemente de 500 a 20.000, preferentemente de 600 a 15.000, preferentemente de 700 a 10.000 g/mol preferentemente de 800 a 9.000, preferentemente de 900 a 8.000, preferentemente 1.000 a 6.000);
- una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,35:1,0, y menos de 1.400 ppm de aluminio, (preferentemente menos de 1.200 ppm, preferentemente menos de 1.000 ppm, preferentemente menos de 500 ppm, preferentemente menos de 100 ppm).
- En otra realización, el macromonomero usado aquí es un oligómero de propileno, que comprende:
- por lo menos 50 (preferentemente de 60 a 90, preferentemente de 70 a 90)% en moles de propileno y de 10 a 50 (preferentemente de 10 a 40, preferentemente de 10 a 30)% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene:
- por lo menos 90% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente por lo menos 91%, preferentemente por lo menos 93%, preferentemente por lo menos 95%, preferentemente por lo menos 98%);
- un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 20.000 g/mol, como se mide por ^1H RMN (preferentemente de 200 a 15.000, preferentemente de 250 a 15.000, preferentemente de 300 a 10.000, preferentemente de 400 a 9.500, preferentemente de 500 a 9.000, preferentemente de 750 a 9.000); y
- una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,3:1,0, en el que están presentes monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono en de 0 a 3% en moles (preferentemente en menos de 1% en moles, preferentemente menos de 0,5% en moles, preferentemente en 0% en moles).
- En otra realización, el macromonomero usado aquí es un oligómero de propileno, que comprende:
- por lo menos 50 (preferentemente por lo menos 60, preferentemente de 70 a 99,5, preferentemente de 80 a 99, preferentemente de 90 a 98,5)% en moles de propileno, de 0,1 a 45 (preferentemente por lo menos 35, preferentemente de 0,5 a 30, preferentemente de 1 a 20, preferentemente 1,5 a 10)% en moles de etileno, y de 0,1 a 5 (preferentemente de 0,5 a 3, preferentemente de 0,5 a 1)% en moles de olefina de C_4 a C_{12} (tal como buteno, hexeno u octeno, preferentemente buteno), en el que el oligómero tiene:
- por lo menos 90% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente por lo menos 91%, preferentemente por lo menos 93%, preferentemente por lo menos 95%, preferentemente por lo menos 98%);
- un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 150 a aproximadamente 15.000 g/mol como se mide por ^1H RMN (preferentemente de 200 a 12.000, preferentemente de 250 a 10.000, preferentemente de 300 a 10.000, preferentemente de 400 a 9.500, preferentemente de 500 a 9.000, preferentemente 750 a 9.000); y
- una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,35:1,0.
- En otra realización, el macromonomero usado aquí es un oligómero de propileno, que comprende:
- por lo menos 50 (preferentemente por lo menos 60, preferentemente de 70 a 99,5, preferentemente de 80 a 99, preferentemente de 90 a 98,5)% en moles de propileno, de 0,1 a 45 (preferentemente por lo menos 35, preferentemente de 0,5 a 30, preferentemente de 1 a 20, preferentemente de 1,5 a 10)% en moles de etileno, y de

0,1 a 5 (preferentemente de 0,5 a 3, preferentemente de 0,5 a 1)% en moles de dieno (tales como alfa-omega dienos de C₄ a C₁₂ (tales como butadieno, hexadieno, octadieno), norborneno, etilidennorborneno, vinilnorborneno, norbornadieno, y dicitopentadieno), en el que el oligómero tiene:

- 5 por lo menos 90% de terminaciones de cadena de alilo (preferentemente por lo menos 91%, preferentemente por lo menos 93%, preferentemente por lo menos 95%, preferentemente por lo menos 98%);

un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 150 a aproximadamente 20.000 g/mol, como se mide por ¹H RMN (preferentemente de 200 a 15.000, preferentemente de 250 a 12.000, preferentemente de 300 a 10.000, preferentemente de 400 a 9.500, preferentemente de 500 a 9.000, preferentemente 750 a 9.000); y

una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,7:1 a 1,35:1,0.

- 10 Cualquiera de los macromonómeros (preferentemente los oligómeros de i) a vi)) preparados en este documento tienen preferentemente menos de 1.400 ppm de aluminio, preferentemente menos de 1.000 ppm de aluminio, preferentemente menos de 500 ppm de aluminio, preferentemente menos de 100 ppm de aluminio, preferentemente menos de 50 ppm de aluminio, preferentemente menos de 20 ppm de aluminio, preferentemente menos de 5 ppm de aluminio.

- 15 En otra realización preferida, el macromonómero es amorfo, isotáctico o sindiotáctico, preferentemente isotáctico. En otra realización, el macromonómero es un homopolímero de propileno o homo-oligómero de propileno que puede ser amorfo, isotáctico o sindiotáctico, preferentemente isotáctico. En otra realización, el macromonómero es un copolímero de propileno o co-oligómero de propileno que puede ser amorfo, isotáctico o sindiotáctico, preferentemente isotáctico. Se define que amorfo significa un calor de fusión de menos de 10 J/g. Se define que
20 Isotáctico es por lo menos 50% de pentadas isotácticas (como se determina por ¹³C NMR como se describe a continuación) preferentemente por lo menos 60%, preferentemente por lo menos 70%, preferentemente por lo menos 80% de pentadas isotácticas. Se define que sindiotáctico es por lo menos 50% de pentadas sindiotácticas (como se determina por ¹³C NMR como se describe a continuación) preferentemente por lo menos 60%, preferentemente por lo menos 70%, preferentemente por lo menos 80% de pentadas sindiotácticas.

- 25 En cualquiera de las realizaciones descritas aquí el macromonómero contiene solo, o consiste esencialmente en o consisten en unidades de monómero de alfaolefina lineal de C₂ a C₁₈ (preferentemente de C₂ a C₁₂, preferentemente etileno, propileno, buteno, octeno, deceno, o dodeceno, preferentemente etileno y propileno). En otra realización el macromonómero no comprende ninguna unidad de monómero basado en estireno. En otra realización el macromonómero no comprende ninguna unidad de monómero cíclico. En otra realización el macromonómero no
30 comprende ninguna unidad de monómero aromático. En otra realización el macromonómero comprende 1% en peso o menos de una unidad de monómero estirénico, una unidad de monómero cíclico o una unidad de monómero aromático, preferentemente menos de 0,5% en peso, preferentemente 0% en peso, basado en el peso del macromonómero.

- 35 En otra realización el macromonómero comprende menos de 30% en peso de material amorfo, preferentemente menos de 20% en peso, preferentemente menos de 10% en peso, preferentemente menos de 5% en peso de material amorfo, basado en el peso del macromonómero. El porcentaje de material amorfo se determina restando el porcentaje de cristalinidad de 100. El porcentaje de cristalinidad (X%) se calcula usando la fórmula: [área bajo la curva de DSC (en J/g)/H° (en J/g)] * 100, en la que H° es el calor de fusión para el homopolímero del principal componente monomérico. Estos valores para H° se van a obtener del Polymer Handbook, Fourth Edition, publicado
40 por John Wiley and Sons, New York, 1999, excepto que se usa un valor de 290 J/g como calor de fusión de equilibrio (H°) para polietileno cristalino 100%, se usa un valor de 140 J/g como calor de fusión de equilibrio (H°) para polibutileno cristalino 100%, y se usa un valor de 207 J/g como calor de fusión de equilibrio (H°) para polipropileno cristalino 100%. La curva de DSC se obtiene como se describe en la sección experimental a continuación.

- 45 En otra realización, el macromonómero (particularmente los oligómeros de i) a iv)) tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0°C o menos (como se determina por calorimetría diferencial de barrido como se describe a continuación), preferentemente de -10°C o menos, más preferentemente de -20°C o menos, más preferentemente de -30°C o menos, más preferentemente de -50°C o menos.

- 50 En otra realización, el macromonómero (particularmente los oligómeros de i) a iv)) tiene un punto de fusión de (primera fusión de DSC) de 60°C a 130°C, alternativamente de 50 a 100°C. En otra realización, los oligómeros descritos aquí no tienen un punto de fusión detectable por DSC después del almacenamiento a temperatura ambiente (23°C) durante por lo menos 48 horas.

En otra realización, el macromonómero (particularmente los oligómeros de i) a iv)) es un líquido a 25°C.

- 55 En otra realización, cualquier macromonómero descrito aquí puede tener un calor de fusión de 50 J/g o más, preferentemente 75 J/g o más, preferentemente 100 J/g o más, como se determina por calorimetría diferencial de barrido como se describe en la sección experimental a continuación.

En otra realización, cualquier macromonómero descrito aquí puede tener un porcentaje de cristalinidad de 50% o

más, preferentemente 60% o más, preferentemente 70% o más, como se determina por DSC como se describe en la sección experimental a continuación.

En otra realización, cualquier macromonomero descrito aquí contiene menos de 1,000 ppm de un metal de grupo 4 (preferentemente menos de 750 ppm de Ti, Hf y/o Zr). Alternativamente, el macromonomero contiene menos de 1,000 ppm de litio (preferentemente menos de 750 ppm de litio).

En una realización preferida, cualquier macromonomero descrito aquí comprende menos de 3% en peso de grupos funcionales, seleccionados de hidróxido, arilos y arilos sustituidos, halógenos, alcoxis, carboxilatos, ésteres, acrilatos, oxígeno, nitrógeno, y carboxilo, preferentemente menos de 2% en peso, más preferentemente menos de 1% en peso, más preferentemente menos de 0,5% en peso, más preferentemente menos de 0,1% en peso, más preferentemente 0% en peso, basado en el peso del macromonomero.

En otra realización, el macromonomero descrito aquí es un oligómero o polímero de propileno. En algunas realizaciones el oligómero o polímero de propileno tiene una o más de las siguientes propiedades:

a) una g'_{vis} de 0,95 o menos, preferentemente 0,90 o menos, preferentemente 0,85 o menos, preferentemente 0,80 o menos, preferentemente 0,75 o menos, preferentemente 0,70 o menos; y/o

b) un Mw de 5.000 a 100.000 g/mol (preferentemente de 15.000 a 100.000, preferentemente de 20.000 a 75.000 g/mol); y/o

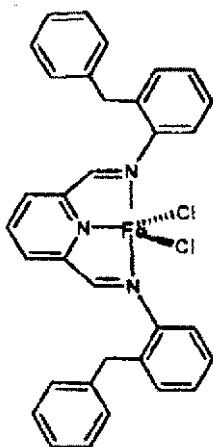
c) un punto de fusión de 90°C o más (alternativamente 100°C o más, alternativamente 140°C o más). En una realización preferida el oligómero o polímero de propileno es isotáctico. Tales oligómeros o polímeros de propileno son conocidos en la técnica y se pueden preparar usando catalizadores de metaloceno tales como dimetilsilil-bis(2-metil,4-fenil-indenil)dimetilhafnio o los compuestos catalizadores descritos en el documento US 7.279.536, típicamente usados en combinación con tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio o tetraquis(heptafluoronaftil)borato de dimetilanilinio.

En una realización preferida, el macromonomero es un copolímero de etileno y propileno, que tiene preferentemente un Hm de 20 J/g o menos (preferentemente 15 J/g o menos) que comprende de 65 a 80% en peso de etileno y de 20 a 35% en peso de propileno, que tiene preferentemente un Mw de 5.000 a 100.000 g/mol, preferentemente de 20.000 a 80.000 g/mol. Tales copolímeros son conocidos en la técnica y se pueden preparar usando catalizadores de metaloceno tales como (pentametilciclopentadienil)(1,3-dimetilindenil)dimetilhafnio, típicamente usado en combinación con tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio o tetraquis(heptafluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio.

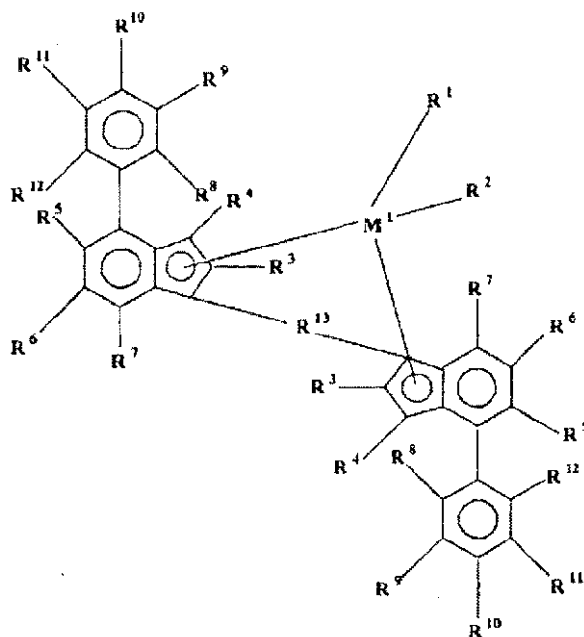
Los macromonomeros útiles aquí se pueden preparar por procedimientos conocidos en la técnica para producir macromonomeros terminados en vinilo, que incluyen aquellos descritos en los documentos US 6.117.962, US 6.555.635, Small, Brookhart, Bennett, JACS 120, 1998, 4049, Britovsek, et al., Chem. Comm. 1998, 849, Su, et al., Organomet. 25, 2006, 666.

En una realización preferida, los macromonomeros se pueden producir usando uno o más activadores en combinación con uno o más de los compuestos catalizadores descritos en: 1) G.J.P. Bitovsek, V.C. Gibson, S.J. McTavish, G.A. Solan, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, A.J.P. White, Williams, Chem. Comm. 1998, 849; 2) Journal of Organometallic Chemistry, 648, 2002, 55; 3) Iron complexes Bearing 2-Imino-1,10-phenanthroline Ligands as Highly Active Catalysts for Ethylene Oligomerization, Organometallics, 2006, 666-677; y 4) "Novel Olefin Polymerization Catalysts Based on Iron and Cobalt". Chem. Commun. 1998, 849.

Los compuestos catalizadores particularmente útiles para preparar macromonómeros de etileno terminados en vinilo (preferentemente cristalinos, por ejemplo, que tienen por lo menos 40% de cristalinidad) incluyen aquellos representados por la fórmula:



- 5 Los compuestos catalizadores particularmente útiles para preparar macromonómeros de propileno isotáctico terminados en vinilo (preferentemente cristalinos, por ejemplo, que tienen por lo menos 40% de cristalinidad) incluyen los representados por la fórmula:



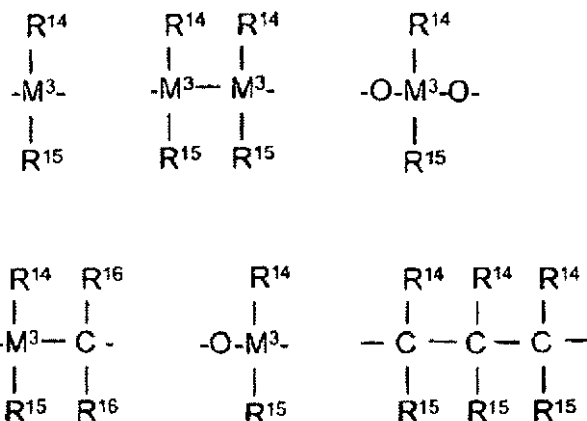
- 10 en la que M^1 se selecciona de titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, o wolframio (preferentemente circonio y/o hafnio);

- 15 R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y se seleccionan de átomos de hidrógeno, grupos alquilo de C_1 - C_{10} , grupos alcoxi de C_1 - C_{10} , grupos arilo de C_6 - C_{10} , grupos ariloxi de C_6 - C_{10} , grupos alquenilo de C_2 - C_{10} , grupos alquenilo de C_2 - C_{40} , grupos aralquilo de C_7 - C_{40} , grupos alquilarilo de C_7 - C_{40} , grupos arilalquenilo de C_8 - C_{40} , grupos OH o átomos de halógeno; o dienos conjugados que están opcionalmente substituidos con uno o más grupos hidrocarbilo, tri(hidrocarbilo)sililo o grupos hidrocarbilo tri(hidrocarbilo)sililhidrocarbilo (preferentemente R^1 y R^2 son un alquilo tal como metilo o etilo o son un haluro tal como cloruro);

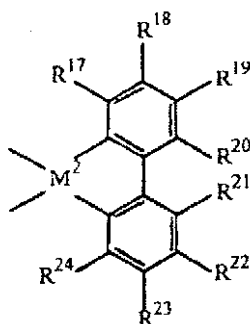
- 20 R_3 - R_{12} son iguales o diferentes y se seleccionan de átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo de C_1 - C_{10} halogenado o sin halogenar, grupos arilo de C_6 - C_{10} halogenado o sin halogenar, grupos alquenilo de C_2 - C_{10} halogenados o sin halogenar, grupos arilalquilo de C_7 - C_{40} halogenados o sin halogenar, grupos alquilarilo de C_7 - C_{40} halogenados o sin halogenar, grupos arilalquenilo de C_8 - C_{40} halogenados o sin halogenar, $-NR'_2$, $-SR'$, $-OR'$, $-OSiR'_3$ o radicales $-PR'_2$ en los que R' es uno de un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_{10} , o un grupo arilo de C_6 - C_{10} ; o dos o más radicales adyacentes de R^5 a R^7 junto con los átomos que los conectan pueden formar uno o más

anillos (preferentemente R^3 es metilo, etilo o butilo), y los radicales adyacentes R^{11} y R^{12} pueden formar uno o más anillos saturados o aromáticos (preferentemente R^{11} y R^{12} se combinan con el anillo de fenilo para formar un grupo naftilo sustituido o sin sustituir), en una realización ventajosa, R^9 y R^{11} son un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} , o un grupo alquilo de C_3 a C_{12} , ventajosamente un grupo t-butilo;

5 R^{13} se selecciona de:



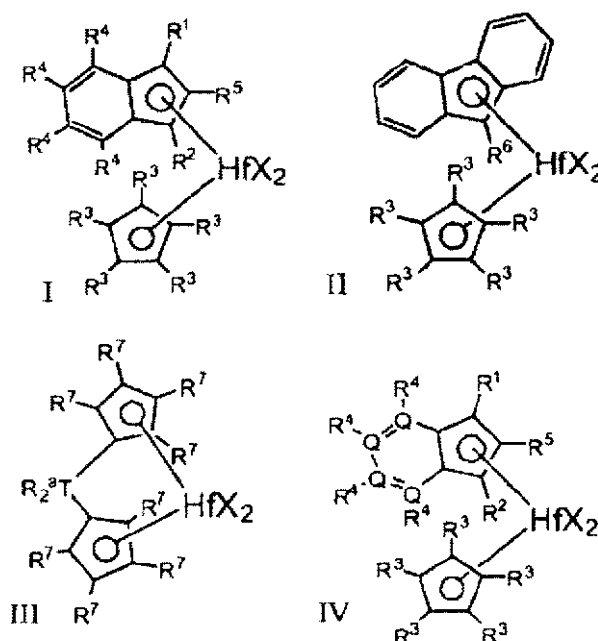
10 $-B(R^{14})-$, $-A(R^{14})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-N(R^{14})-$, $-CO-$, $-P(R^{14})-$, $-P(O)(R^{14})-$, $-B(NR^{14}R^{15})-$ y $-B[N(SiR^{14}R^{15}R^{16})_2]-$, R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, grupos alquilo de C_1 - C_{20} , grupos arilo de C_6 - C_{30} , grupos alcoxi de C_1 - C_{20} , grupos alquenilo de C_2 - C_{20} , grupos arilalquilo de C_7 - C_{40} , grupos arilalquenilo de C_8 - C_{40} , y grupos alquilarilo de C_7 - C_{40} , o R^{14} y R^{15} , junto con el(los) átomo(s) que los conecta, forman un anillo; y M^3 se selecciona de carbono, silicio, germanio y estaño, o R^{13} está representado por la fórmula:



15 en la que de R^{17} a R^{24} son como se define para R^1 y R^2 , o dos o más radicales adyacentes de R^{17} a R^{24} , incluyendo R^{20} y R^{21} , junto con los átomos que los conectan forman uno o más anillos; M^2 es carbono, silicio, germanio, o estaño (preferentemente R^{13} es dimetilsililo o difenilsililo).

Los compuestos catalizadores particularmente útiles para preparar macromonómeros de propileno isotáctico terminados en vinilo (preferentemente cristalinos, por ejemplo, que tienen por lo menos 40% de cristalinidad) incluyen los representados por la fórmula $rac-Me_2Si-bis(2-R-indenil)MX_2$ o $rac-Me_2Si-bis(2-R,4-Ph-indenil)MX_2$, en la que R es un grupo alquilo (tal como metilo, Ph es fenilo o fenilo sustituido, M es Hf, Zr o Ti, y X es un halógeno o grupo alquilo (tal como cloro o metilo). Los ejemplos incluyen dimetilsilil-bis(2-metil-indenil)dimetilcirconio (o dicloruro), dimetilsilil-bis(2-metil,4-fenil-indenil)dimetilcirconio (o dicloruro), dimetilsilil-bis(2-metil,4-(3',5'-di-t-butil-fenil)-indenil)dimetilcirconio (o dicloruro), dimetilsilil-bis(2-metil,4-naftil-indenil)dimetilcirconio (o dicloruro), y dimetilsilil-bis(2-metil,4-(3',5'-di-t-butil-naftil)-indenil)dimetilcirconio (o dicloruro), o, alternativamente, los compuestos en los que el zirconio está reemplazado por hafnio. Otros compuestos catalizadores útiles incluyen: $(CpMe_4)(1,3-dimetil-Ind)HfMe_2$, $(CpMe_4)(1-iPr-Ind)HfMe_2$, $(CpMe_4)(1-iPr,3-nPr-Ind)HfMe_2$, $(CpMe_5)((1,3-dimetil-Ind)HfMe_2$; $(CpMe_5)((1,3-di-n-propil-Ind)HfMe_2$; $(CpMe_5)((1,2,3-trimetil-Ind)HfMe_2$, en las que Cp=ciclopentadienilo, Ind=indenilo, Me=metilo, iPr=isopropilo y nPr=n-propilo

En una realización preferida, los oligómeros de i) a iv) se pueden producir usando un sistema catalizador que comprende un activador y un compuesto catalizador representado por las siguientes fórmulas:



en las que

5 Hf es hafnio;

Cada X, independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres, o una de sus combinaciones, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro (alternativamente dos X's pueden formar una parte de un anillo condensado o un sistema de anillos);

10 cada Q es, independientemente carbono o un heteroátomo, preferentemente C, N, P, S (preferentemente por lo menos una Q es un heteroátomo, alternativamente por lo menos dos Q's son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente por lo menos tres Q's son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente por lo menos cuatro Q's son heteroátomos iguales o diferentes); cada R¹ es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R¹ puede ser el mismo o diferente de R²; cada R², independientemente, es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal de que por lo menos uno de R¹ o R² no sea hidrógeno, preferentemente tanto R¹ como R² no son hidrógeno, preferentemente R¹ y/o R² no están ramificados; cada R³ es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₆, preferentemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal de que sin embargo por lo menos tres grupos R³ no sean hidrógeno (alternativamente cuatro grupos R³ no sean hidrógeno, alternativamente cinco grupos R³ no sean hidrógeno);

25 {Alternativamente, cuando el compuesto catalizador se usa para preparar el homo-oligómero entonces cada R³ es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈ sustituido o sin sustituir, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal de que sin embargo: 1) todos los cinco grupos R³ sean metilo, o 2) cuatro grupos R³ no son hidrógeno y por lo menos un grupo R³ es un hidrocarbilo de C₂ a C₈ sustituido o sin sustituir (preferentemente por lo menos dos, tres, cuatro o cinco grupos R³ son un hidrocarbilo de C₂ a C₈ sustituido o sin sustituir)},

30 Cada R⁴ es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir, un heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo, preferentemente un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈ sustituido o sin sustituir, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propilfenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido (tal como CH₂SiR', en la que R' es un hidrocarbilo de C₁ a C₁₂, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);

R⁵ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

- 5 cada R⁷ es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal de que sin embargo por lo menos siete grupos R⁷ no sean hidrógeno, alternativamente por lo menos ocho grupos R⁷ no son hidrógeno, alternativamente todos los grupos R⁷ no son hidrógeno, (preferentemente los grupos R⁷ en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de fórmula IV no son hidrógeno);

- 10 N es nitrógeno;

T es un puente, preferentemente, Si o Ge, preferentemente Si;

Cada R^a, es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido, y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema aromático de anillo cíclico o condensado saturado o parcialmente saturado;

- 15 y adicionalmente con tal de que cualquiera de dos grupos R adyacentes pueda formar un anillo condensado o sistema de anillo condensado multicentro en el que los anillos pueden ser aromáticos, parcialmente saturados o saturados.

- 20 El término "sustituido" quiere decir que se ha reemplazado un hidrógeno por un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un grupo que contiene un heteroátomo. Por ejemplo el metilciclopentadieno (Cp) es un grupo Cp sustituido con un grupo metilo y alcohol etílico es un grupo etilo sustituido con un grupo -OH.

En una realización alternativa, por lo menos un grupo R⁴ no es hidrógeno, alternativamente por lo menos dos grupos R⁴ no son hidrógeno, alternativamente por lo menos tres grupos R⁴ no son hidrógeno, alternativamente por lo menos cuatro grupos R⁴ no son hidrógeno, alternativamente por lo menos todos los grupos R⁴ no son hidrógeno,

Los compuestos catalizadores que son particularmente útiles incluyen uno o más de:

- 25 (1,3-Dimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (1,3,4,7-Tetrametilindenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (1,3-Dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (1,3-Dietilindenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (1,3-Dipropilindenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 30 (1-Metil,3-propilindenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (1,3-Dimetilindenil)(tetrametilpropilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (1,2,3-Trimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (1,3-Dimetilbenzindenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (2,7-bis-t-butilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 35 (9-Metilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 (2,7,9-Trimetilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 μ-Dihidrosilil(bis-tetrametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 μ-Dihidrosilil(bis-tetrametilciclopentadienil)dimetilhafnio,
 μ-dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(3-propiltrimetilciclopentadienil)dimetilhafnio, y
 40 μ-Diciclopropilsilil(bis-tetrametilciclopentadienil)dimetilhafnio.

En una realización alternativa, el "dimetil" antes del metal de transición en la lista de compuestos catalizadores anteriores se reemplaza por un dihaluro (tal como dicloruro o difluoruro) o un bisfenóxido, particularmente para uso con un activador de alumoxano.

Activadores

Los activadores útiles incluyen alumoxanos y activadores aniónicos no coordinantes, neutros o iónicos. Los ejemplos incluyen alquilalumoxano, tal como metilalumoxano, etilalumoxano, butilalumoxano, isobutilalumoxano; alumoxanos modificados tal como alquilalumoxanos modificados, que incluyen metilalumoxano modificado. Se pueden usar también mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Los alumoxanos se pueden producir por la hidrólisis de compuesto de trialquilaluminio respectivo. Se puede producir MMAO por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior tal como triisobutilaluminio. Los MMAO's son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay varios métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, los ejemplos no limitantes de los cuales se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346 y las publicaciones europea EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, y las publicaciones PCT WO 94/10180 y WO 99/15534. Puede ser preferible usar un metilalumoxano visualmente transparente. Un alumoxano turbio o gelificado se puede filtrar para producir una disolución transparente o se puede decantar alumoxano transparente de la disolución turbia. Otro alumoxano útil es un cocatalizador de tipo 3A de metilalumoxano modificado (MMAO) (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial metilalumoxano modificado de tipo 3A, protegido por la patente de EE.UU. 5.041.584). Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador con un exceso molar de 5.000 veces de Al/M sobre el precursor catalizador (por sitio catalítico del metal). La relación mínima de activador a catalizador-precursor es típicamente una relación molar 1:1.

El alquilaluminio o compuestos de organoaluminio que se pueden utilizar como activadores (o eliminadores) aquí incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y similares. Si se usan como eliminadores están típicamente presentes con una relación de 10:1 hasta 100:1 mol:mol.

En otra realización, el activador puede ser un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tetraquis(pentafluorofenil)boro tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilboro, aniones heteroborano polihalogenado (WO 98/43983), ácido bórico (patente de EE.UU. 5.942.459) o sus combinaciones. También está dentro del alcance de esta invención usar activadores neutros o iónicos solos o en combinación con alumoxano o activadores de alumoxano modificado.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio tri-sustituidos o sus mezclas. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de alquilo, alquienilo, halógeno, alquilo, arilo, arilhaluro, alcoxi y haluro sustituidos. Preferentemente los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, arilo, alquilo y compuestos de alquienilo mono- o multi-cíclicos (incluyendo los halosustituidos) y sus mezclas, los preferidos son grupos alquienilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilo sustituidos). Más preferentemente, los tres grupos son alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, naftilo o sus mezclas. Incluso más preferentemente, los tres grupos son arilo halogenado, preferentemente fluorado. Los más preferentemente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

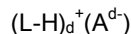
Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinadamente a, o solo débilmente coordinado al ion restante del compuesto ionizante. Tales compuestos y similares se describen en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, 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. Nos. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124 y la solicitud de patente de EE.UU. N° de serie 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1994.

Se pueden preparar catalizadores iónicos haciendo reaccionar un compuesto de metal de transición con algunos ácidos de Lewis neutros, tales como $B(C_6F_5)_3$, que al reaccionar con el ligando (X) hidrolizable del compuesto del metal de transición forman un anión, tal como $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$, que estabiliza la especie de metal de transición catiónica generada por la reacción. Los catalizadores se pueden preparar y preferentemente se preparan con componentes activadores que son compuestos o composiciones iónicas. Sin embargo la preparación de activadores que utilizan compuestos neutros se contempla también en esta invención.

Los compuestos útiles como componente activador en la preparación de los sistemas catalizadores iónicos usados en el procedimiento de esta invención comprenden un catión, que es preferentemente un ácido de Brønsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible, anión que es relativamente grande (voluminoso), capaz de estabilizar la especie catalizadora activa (catión del grupo 4) que se forma cuando se combinan los dos compuestos y dicho anión será suficientemente lábil para ser desplazado por substratos olefínica, diolefínica y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres, nitrilos. Se han descrito dos clases de aniones no coordinantes compatibles en los documentos EPA 277.003 y EPA 277.004 publicados en 1988: 1) complejos aniónicos de coordinación que comprenden una pluralidad de radicales lipófilos covalentemente coordinados y que apantallan un metal o núcleo metaloide central que tiene carga, y 2) aniones que comprenden

una pluralidad de átomos de boro tales como carboranos, metalocarboranos y boranos.

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



5 en la que L es una base le Lewis neutra;

H es hidrógeno;

(L-H)⁺ es un ácido de Brönsted

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

d es un número entero de 1, 2, o 3.

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

15 El catión activante (L-H)_d⁺ puede ser un ácido de Brönsted capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición dando como resultado un catión de metal de transición, que incluye amonios, oxonios, fosfonios, sililios, y sus mezclas, preferentemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilanilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo N,N-dimetilanilina, p-nitro-N,N-dimetilanilina, fosfonios de trietilfosfina, trifenilfosfina, y difenilfosfina, oxonios de éteres tales como éter dimetilico, éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como tioéteres dietílicos y tetrahidrotiofeno, y sus mezclas. El catión activante (L-H)_d⁺ también puede ser un resto tal como plata, tropilio, carbenios, ferrocenios y mezclas, preferiblemente carbonios y ferrocenios. Lo más preferiblemente (L-H)_d⁺ es trifenilcarbonio.

20 El componente aniónico A^{d-} incluye los que tienen la fórmula [M^{k+}Q_n]^{d-} en la que k es un número entero de 1 a 3; n es 2, 3, 4, 5 o 6, n=k=d; M es un elemento seleccionado del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente boro o aluminio, y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido puenteado o sin puentear, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, y radicales hidrocarbilo sustituido con halógeno, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono con la condición de que en no más de 1 caso Q sea un haluro. Preferentemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente cada Q es un grupo arilo fluorado, y lo más preferentemente cada Q es un grupo pentafluorarilo. Los ejemplos adecuados de A^{d+} también incluyen compuestos de diboro como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 5.447.895.

25 Los ejemplos de activadores útiles incluyen: tetra(perfluorofenil)borato de N,N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, y tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

30 La expresión "anión no-coordinante" (NCA) quiere decir 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. Los aniones no coordinantes "compatibles" son aquellos que no se degradan a la neutralidad cuando se descompone el complejo inicialmente formado. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión para provocar que forme un compuesto de metaloceno neutro de cuatro coordinaciones y un subproducto neutro del anión. Los aniones no coordinantes útiles según esta invención son aquellos que son compatibles, estabilizan el catión de metaloceno en el sentido de equilibrar su carga iónica a +1, reteniendo aún suficiente labilidad para permitir el desplazamiento por un monómero etilénica o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Estos tipos de cocatalizadores a veces usan triisobutilaluminio o trioctilaluminio como eliminador.

35 El procedimiento de la invención 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-coordinante, o un complejo de ion híbrido al reaccionar con los compuestos de la invención. Por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro o aluminio actúan para extraer un ligando hidrocarbilo o hidruro para dar un complejo metálico catiónico de la invención y anión no coordinante estabilizante, véase los documentos EP-A-0 427 697 y EP-A- 0 520 732 para ilustraciones de compuestos de metaloceno de grupo 4 análogos. Además, véase los métodos y compuestos del documento EP-A-0 495 375. Para la formación de complejos de ion híbrido usando compuestos del grupo 4 análogos, véase las patentes de EE.UU. 5.624.878; 5.486.632; y 5.527.929.

55

Cuando los cationes de precursores de anión no coordinante son ácidos de Brönsted tales como protones o bases de Lewis protonadas (excluyendo agua), o ácidos de Lewis reducibles tales como ferrocenio o cationes plata, o cationes de metal alcalino o alcalinotérreo tales como aquellos de sodio, magnesio o litio, la relación molar de precursor del catalizador a activador puede ser cualquier relación. Se pueden usar también para la activación combinaciones de los compuestos activadores descritos. Por ejemplo, el tris(perfluorofenil)boro se puede usar con metilalumoxano.

En general los compuestos catalizadores y el activador se combinan en relaciones de alrededor de 1:10.000 a alrededor de 10:1. Cuando se usan activadores de alumoxano o alquilaluminio, la relación molar de catalizador a activador puede ser de 1:5.000 a 10:1; alternativamente de 1:1.000 a 10:1; alternativamente de 1:500 a 2:1; o de 1:300 a 1:1. Cuando se usan activadores ionizantes, la relación molar de catalizador a activador es de 10:1 a 1:10; de 5:1 a 1:5; de 2:1 a 1:2; o de 1,2:1 a 1:1. Se pueden usar activadores múltiples, que incluye usar mezclas de alumoxanos o alquilaluminios con activadores ionizantes.

En una realización alternativa, se pueden usar otros aditivos, tales como dietilcinc, en combinación con los compuestos catalizadores y activadores.

Procedimientos de polimerización para preparar macromonomero

Los catalizadores y sistemas catalíticos descritos anteriormente se pueden utilizar para producir los macromonomeros en un procedimiento de polimerización en disolución, en masa, gaseosa o en suspensión o una de sus combinaciones, preferentemente un procedimiento de polimerización en fase de disolución (preferentemente una fase de disolución continua). (Por conveniencia los procesos descritos aquí se denominarán polimerizaciones, aunque pueden producir un oligómero). Se puede usar también un proceso supercrítico, preferentemente se usa un proceso supercrítico por encima del punto de fusión de los macromonomeros que se producen, se utiliza preferentemente un proceso supercrítico por encima del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización. Para más información sobre los detalles del proceso supercrítico (incluyendo las definiciones de punto de enturbiamiento y del sistema de polimerización), por favor véase el documento WO 2004/026921. En otra realización, se pueden usar los procedimientos descritos en el documento US 7.432.336. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo polimerizaciones continuas en un reactor de autoclave continuo de acero inoxidable equipado con un agitador, elemento de calentamiento por vapor de agua/refrigeración por agua y un controlador de presión. El disolvente, macromonomero y comonomero (si lo hay) se enfrían típicamente primero a -15°C antes de entrar en un colector, y a continuación se bombean al reactor. La disolución del catalizador preactivado se alimenta al reactor desde una caja seca a través de bombas de dosificación en una conducción separada. Se bombea disolvente (tal como hexanos) al reactor a una velocidad deseada para controlar el tiempo de residencia.

En una realización, los sistemas catalizadores descritos aquí se pueden usar en combinación con uno o más de los monómeros que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 2-12 átomos de carbono, y más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono en uno o más reactores en serie o en paralelo para producir los macromonomeros descritos aquí. (Los monómeros preferidos incluyen uno o más de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, o una de sus combinaciones). El componente catalizador y el activador se pueden administrar como una disolución o suspensión, separadamente al reactor, activar en línea justo antes del reactor, o preactivar y bombear como una disolución o suspensión activada al reactor. Las polimerizaciones se llevan a cabo en una operación de un solo reactor, en la que el monómero, comonomeros, catalizador/activador, eliminador y modificadores opcionales se añaden continuamente a un solo reactor o en una operación de reactor en serie, en la que se añaden los componentes anteriores para cada uno de dos o más reactores conectados en serie. Los componentes catalizadores se pueden añadir al primer reactor en la serie. El componente catalizador también se puede añadir a ambos reactores, siendo añadido un componente a la primera reacción y otro componente a otros reactores. Típicamente, las polimerizaciones ocurren a una temperatura de 30 a 150°C, preferentemente de 35 a 120°C, preferentemente de 40 a 100°C, alternativamente de 40 a 150°C, alternativamente entre 45 y 120°C, alternativamente de 50 a 100°C. Típicamente las polimerizaciones ocurren en un tiempo de residencia de 1 segundo a 3 horas, preferentemente de 1 minuto a 90 minutos, preferentemente de 1 minuto a 30 minutos, preferentemente 1 minuto a 15 minutos.

La polimerización puede ocurrir en fase gaseosa, tal como, en un proceso de lecho de gas fluidizado usado para producir polímeros, en la que una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros es continuamente ciclada a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones de reacción. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. (Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228).

En algunos casos, se pueden usar también aquí sistemas de polimerización en fase de suspensión. Un procedimiento de polimerización en suspensión generalmente funciona en un intervalo de presión entre 1 y alrededor de 50 atmósferas (de 103 KPa a 5068 KPa) o incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0°C a alrededor de 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden monómero y comonomeros junto con catalizador. La suspensión que incluye diluyente se retira intermite continuamente del reactor donde se separan los

componentes volátiles del polímero y se reciclan, opcionalmente después de la destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferentemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano el procedimiento puede funcionar por encima de la temperatura y presión crítica del diluyente de reacción. Preferentemente, se emplea un medio de hexano o isobutano.

En una realización, una técnica de polimerización preferida útil en la invención se denomina polimerización en forma de partículas, o un procedimiento en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que se disuelve el polímero. Tal técnica es bien conocida en la técnica, y se describe en, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 3.428.179. La temperatura preferida en el procedimiento en forma de partículas está dentro del intervalo de alrededor de 85°C a alrededor de 110°C. Dos métodos de polimerización preferidos para el procedimiento de suspensión son aquellos que emplean un reactor de bucle y aquellos que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo, o sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de procedimientos de suspensión incluyen procedimientos de bucle continuo o de recipiente agitado. Además, se describen otros ejemplos de procedimientos de suspensión en la patente de EE.UU. No. 4.613.484.

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

Se puede usar también aquí un procedimiento continuo o discontinuo homogéneo (en disolución o en masa). Generalmente esto implica la polimerización en un reactor continuo en el que el polímero formado y el monómero de partida y los materiales catalizadores suministrados se agitan para reducir o evitar los gradientes de concentración. Los procedimientos apropiados funcionan por encima del punto de fusión de los polímeros a altas presiones, de 1 a 3.000 bar (10-30.000 MPa), en los que el monómero actúa como diluyente o en polimerización en disolución usando un disolvente. La temperatura del reactor depende del catalizador usado. En general, la temperatura del reactor preferentemente puede variar entre alrededor de 30°C y alrededor de 160°C, más preferentemente de alrededor de 40°C a alrededor de 120°C, y lo más preferentemente de alrededor de 50°C a alrededor de 110°C. En el funcionamiento de reactores en paralelo, las temperaturas de los dos reactores son independientes. La presión puede variar de alrededor de 1 mmHg a 2.500 bar (25.000 MPa), preferentemente de 0,1 bar a 1.600 bar (1-16.000 MPa), lo más preferentemente de 1,0 a 500 bar (10-5.000 MPa).

Cada uno de estos procedimientos se puede emplear también en configuraciones de un solo reactor, reactores en paralelo o en serie, en modo continuo o discontinuo. Los procedimientos en líquido comprenden poner en contacto monómeros de olefina con el sistema catalizador anteriormente descrito en un diluyente o disolvente apropiado y dejar que reaccionen dichos monómeros durante un tiempo suficiente para producir los polímeros deseados. Los disolventes hidrocarbonados son apropiados, tanto alifáticos como aromáticos. Son preferidos los alcanos, tales como hexano, pentano, isopentano y octano.

El procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor de recipiente agitado continuo, reactor discontinuo o reactor de tapón de flujo, o más de un reactor que funcionan en serie o en paralelo. Estos reactores pueden tener o pueden no tener refrigeración o calentamiento internos y la alimentación de monómero puede estar o no refrigerada. Véase la descripción general de la patente de EE.UU. No. 5.001.205 para las condiciones generales del procedimiento. Véase también, la solicitud internacional WO 96/33227 Y WO 97/22639.

Para más información de los procedimientos para producir oligómeros de i) a iv) por favor véase el documento USSN 12/143.663, presentado el 20 de junio de 2008.

En una realización preferida, el co-oligómero de propileno de los oligómeros de i) a vi) se puede producir por un procedimiento homogéneo, teniendo dicho procedimiento una productividad de por lo menos $4,5 \times 10^3$ g/mmol/h, en el que el procedimiento comprende:

poner en contacto, a una temperatura de 35°C a 150°C, propileno, de 0,1 a 70% en moles de etileno y de 0 a aproximadamente 5% en peso de hidrógeno en presencia de un sistema catalizador que comprende un activador y por lo menos un compuesto de metalloceno representado por las fórmulas I, II, III o IV anteriores, en las que: Hf es hafnio, cada X, independientemente, se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres, o una de sus combinaciones, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro, (alternativamente dos X's pueden formar una parte de un anillo condensado o un sistema de anillo); cada Q es, independientemente, carbono o un heteroátomo, preferentemente C, N, P, S (preferentemente por lo menos una Q es un heteroátomo, alternativamente por lo menos dos Q's son los mismos o diferentes heteroátomos, alternativamente por lo menos tres Q's son los mismos o diferentes heteroátomos, alternativamente, por lo menos,

cuatro Q's son los mismos o diferentes heteroátomos); cada R¹ es, independientemente, un grupo alquilo C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R¹ pueden ser igual o diferente a R², cada R² es, independientemente, un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, preferentemente R¹ y/o R² no son ramificados;

cada R³ es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o sin substituir que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈ sustituido o sin substituir, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal de que sin embargo por lo menos tres grupos R³ no sean hidrógeno (alternativamente cuatro grupos R³ no sean hidrógeno, alternativamente cinco grupos R³ no sean hidrógeno); cada R⁴ es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o sin substituir, un heteroátomo o grupo que contiene un heteroátomo, preferentemente un grupo hidrocarbilo sustituido o sin substituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal C₁ a C₈ sustituido o sin substituir, preferentemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propilfenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido, (tales como CH₂SiR', en la que R' es un hidrocarbilo de C₁ a C₁₂, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo); R⁵ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo; R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo; cada R⁷ es, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal de que sin embargo por lo menos siete grupos R⁷ no sean hidrógeno, alternativamente por lo menos ocho grupos R⁷ no sean hidrógeno, alternativamente todos los grupos R⁷ no sean hidrógeno, (preferentemente los grupos R⁷ en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de Fórmula IV no son hidrógeno), N es nitrógeno; T es un puente, preferentemente, Si o Ge, preferentemente Si; cada R^a, es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido, y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillo condensado o cíclico, saturado o parcialmente saturado, aromático; y con tal de que adicionalmente cualquiera de los dos grupos R adyacentes puedan formar un anillo condensado o sistema de anillo condensado multicentro, en el que los anillos pueden ser aromáticos, saturados o parcialmente saturados.

En una realización preferente, el homo-oligómero de propileno de oligómeros de i) a vi) se puede producir por un procedimiento homogéneo, teniendo dicho procedimiento una productividad de por lo menos 4,5 x 10⁶ g/mol/min, en el que el procedimiento comprende:

poner en contacto, a una temperatura de 30°C a 120°C, propileno, 0% en moles de comonomero y de 0 a aproximadamente 5% en peso de hidrógeno en presencia de un sistema catalizador que comprende un activador y por lo menos un compuesto de metalloceno representado por las fórmulas I, II, III o IV descritas anteriormente, en las que: Hf es hafnio, cada X, independientemente, se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres, o una de sus combinación, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro, (alternativamente dos X's pueden formar una parte de un anillo condensado o un sistema de anillo); cada Q es, independientemente, carbono o un heteroátomo, preferentemente C, N, P, S (preferentemente por lo menos una Q es un heteroátomo, alternativamente por lo menos dos Q's son los mismos o diferentes heteroátomos, alternativamente por lo menos tres Q's son los mismos o diferentes heteroátomos, alternativamente, por lo menos, cuatro Q's son los mismos o diferentes heteroátomos); cada R¹ es, independientemente, un grupo alquilo C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R¹ pueden ser igual o diferente a R², cada R² es, independientemente, un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, preferentemente R¹ y/o R² no son ramificados; cada R³ es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o sin substituir que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈ sustituido o sin substituir, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal de que sin embargo 1) los cinco grupos R³ sean metilo, o 2) cuatro grupos R³ no sean hidrógeno y por lo menos un grupo R³ sea un hidrocarbilo de C₂ a C₈ sustituido o sin substituir (preferentemente por lo menos dos, tres, cuatro o cinco grupos R³ sean un hidrocarbilo de C₂ a C₈ sustituido o sin substituir); cada R⁴ es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o sin substituir, un heteroátomo o grupo que contiene un heteroátomo, preferentemente un grupo hidrocarbilo sustituido o sin substituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal C₁ a C₈ sustituido o sin substituir, preferentemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propilfenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido, (tales como CH₂SiR', en la que R' es un hidrocarbilo de C₁ a C₁₂, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo); R⁵ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo; R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo; cada R⁷ es, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal de

que sin embargo por lo menos siete grupos R^7 no sean hidrógeno, alternatively por lo menos ocho grupos R^7 no sean hidrógeno, alternatively todos los grupos R^7 no sean hidrógeno, (preferentemente los grupos R^7 en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de Fórmula IV no sean hidrógeno), N es nitrógeno;

- 5 T es un puente, preferentemente, Si o Ge, preferentemente Si; cada R^a , es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo de C_1 a C_{20} , tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo substituido, y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillo condensado o cíclico, saturado o parcialmente saturado, aromático; y con tal de que adicionalmente cualquiera de los dos grupos R adyacentes puedan formar un anillo condensado o sistema de anillo condensado multicentro en el que los anillos pueden ser aromáticos, saturados o parcialmente saturados.
- 10 En una realización particularmente preferida, el macromonomero se prepara en un primer reactor a continuación se transfiere a un segundo reactor, zona de reacción, o extrusor de reacción en el que se polimeriza para formar el polimacromonomero.

Procedimiento para polimerizar macromonomero para preparar polimacromonomero

- 15 En otra realización, esta invención se refiere a un procedimiento para producir polimacromonomero que comprende poner en contacto macromonomero y de 0 a 40% en peso de comonomero de olefina de C_2 a C_{18} (preferentemente alfa-olefina) en la corriente de alimentación (preferentemente de 0 a 30% en peso, preferentemente de 0 a 20% en peso, preferentemente de 0 a 10% en peso, preferentemente de 0 a 5% en peso, preferentemente de 0,5 a 1% en peso de comonomero de C_2 a C_{18}) con un sistema catalizador capaz de polimerizar macromonomero terminado en vinilo (preferentemente en el que el macromonomero es como se describe anteriormente (que tiene preferentemente: 1) de 20 a 1.500 átomos de carbono, 2) un Mn de 280 o más, 3) un Mw de 450 o más, 4) un Mz de 600 o más, 5) una Mw/Mn de 1,5 o más, 6) 70% o más de terminaciones de vinilo, 7) menos de 10% en peso de monómero estirénico, y 8) opcionalmente, un punto de fusión T_m de 60°C o más (u opcionalmente virtualmente amorfo); a una temperatura de 60 a 130°C (alternativamente de 70 a 120°C, alternativamente de 75 a 115°C)) y con un tiempo de reacción de 1 minuto a 90 minutos (alternativamente de 1 a 60 min, alternativamente del 1 al 45 min),
- 20 en el que la relación molar de todo el comonomero presente en el reactor a todo el macromonomero presente en la zona de reacción es de 3:1 o menos, preferentemente de 2:1 o menos, preferentemente de 1:1 o menos. En una realización preferida el consumo de macromonomero es de 70% en peso o más, preferentemente 75 % o más, preferentemente 80 % o más, preferentemente 90 % o más, basado en el peso de macromonomero que entra en el reactor en la corriente de alimentación comparado con la cantidad de macromonomero recuperado después de la polimerización en la salida del reactor, como se describe anteriormente.
- 25 30

- Los catalizadores y sistemas catalizadores descritos a continuación se pueden utilizar para producir los polimacromonomeros en un procedimiento de polimerización en disolución, en masa, gaseoso o en suspensión o una de sus combinaciones, preferentemente un procedimiento de polimerización en fase de disolución o de suspensión. El procedimiento general de polimerización y las condiciones descritas anteriormente para preparar macromonomeros se pueden usar también para preparar los polimacromonomeros. Se puede usar también un procedimiento supercrítico, preferentemente un procedimiento supercrítico por encima del punto del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización. Para más información sobre los detalles del procedimiento supercrítico (incluyendo las definiciones de punto de enturbiamiento y el sistema de polimerización), por favor véase el documento WO 2004/026921.
- 35

- 40 En una realización alternativa, se pueden usar otros aditivos, tales como dietilcinc, en combinación con los compuestos catalizadores (preferentemente más de uno, tal como dos) y activadores.

- Esta invención se refiere adicionalmente a un procedimiento, preferentemente un procedimiento en línea, preferentemente un procedimiento continuo, para producir polimacromonomero, que comprende introducir monómero y sistema catalizador en un reactor, obtener un efluente del reactor que contiene macromonomero, retirar monómero sin usar y/u otros compuestos volátiles, opcionalmente retirar (tal como por evaporación instantánea) disolvente, obteniendo macromonomero (tales como los descritos aquí) esencialmente libre de monómero residual, introducir macromonomero y sistema catalizador en una zona de reacción (tal como un reactor, un extrusor, una tubería y/o una bomba) y obtener polimacromonomero (tal como los descritos aquí).
- 45

- Esta invención se refiere también a un procedimiento de dos etapas para obtener polimacromonomero que comprende poner en contacto monómero de olefina con un sistema catalizador, obtener macromonomero y a continuación poner en contacto el macromonomero con un sistema catalizador y a continuación obtener polimacromonomero.
- 50

En una realización preferida, la temperatura de la polimerización puede ser de 60 a 150°C, preferentemente de 70 a 140°C, preferentemente de 80 a 130°C.

- 55 En una realización preferida, el tiempo de reacción de la polimerización es de 1 minuto a 9 horas, preferentemente de 10 min a 3 horas, preferentemente de 20 min a dos horas, preferentemente de 30 a 90 min, alternatively de 5 min a 3 horas, alternatively de 10 min a 2 horas, alternatively de 15 min a 90 min.

En una realización preferida el reactor contiene menos de 90% en peso de diluyente o disolvente, preferentemente menos de 85% en peso, preferentemente menos de 80% en peso, basado en el peso del disolvente y monómeros que entran en el reactor.

- 5 En una realización preferida la relación en peso de macromonomero a compuesto catalizador (incluyendo activador) que entra en el reactor es de 10:1 a 20.000:1, preferentemente de 100:1 a 15.000:1, preferentemente de 500:1 a 10.000:1, preferentemente de 50:1 a 15.000:1, preferentemente de 100:1 a 10.000:1.

- 10 En una realización preferida, el comonomero contiene solo, o consiste esencialmente en o consiste en unidades de monómero de alfa-olefina lineal de C_2 a C_{18} (alternativamente de C_2 a C_{12}) (preferentemente etileno, propileno, buteno, octeno, deceno o dodeceno, preferentemente etileno y propileno). En otra realización el comonomero no comprende ningún monómero estirénico. En otra realización el comonomero no comprende ningún monómero cíclico. En otra realización el macromonomero no comprende ningún monómero que contiene grupo aromático (denominadas también unidades de monómero aromático). En otra realización el comonomero comprende 1% en peso o menos de un monómero estirénico, un monómero cíclico o un monómero que contiene grupo aromático, preferentemente menos de 0,5% en peso, preferentemente 0% en peso, basado en el peso del comonomero que entra en la zona de reacción.

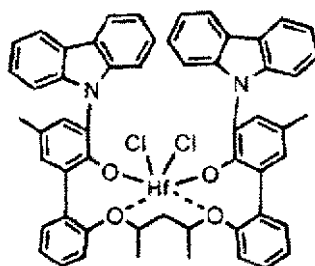
En una realización preferida el polimacromonomero comprende por lo menos 15% en peso de propileno, alternativamente por lo menos 20% de propileno, alternativamente por lo menos 50% de propileno, alternativamente 100% en peso de propileno (estando constituido el equilibrio por uno o más de monómeros de etileno y/o olefina de C_4 a C_{12} (preferentemente monómeros de alfa-olefina lineal, preferentemente etileno, buteno, hexeno y octeno).

- 20 En una realización preferida el polimacromonomero comprende por lo menos 70% en peso de etileno, alternativamente por lo menos 80% de etileno, alternativamente por lo menos 90% de etileno, alternativamente 100% en peso de etileno (estando constituido el equilibrio por uno o más de monómeros de etileno y/o olefina de C_3 a C_{12} (preferentemente monómeros de alfa-olefina lineal, preferentemente etileno, buteno, hexeno y octeno).

- 25 En otra realización el macromonomero se puede copolimerizar con un alfa-omega-dieno, tal como 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, o un dieno cíclico tal como norbornadieno o ciclopentadieno.

- 30 En una realización preferida, los polimacromonomeros se pueden producir usando uno o más activadores (incluyendo todos los activadores descritos anteriormente) en combinación con uno o más compuestos catalizadores capaces de polimerizar macromonomeros terminados en vinilo. Se determina que un compuesto catalizador o sistema catalizador es capaz de polimerizar macromonomeros terminados en vinilo tomando el compuesto catalizador (más un activador) o el sistema catalizador en cuestión y combinarlo con 1-octeno en las condiciones del reactor en cuestión (tales como 80°C). Si el compuesto catalizador o sistema catalizador puede polimerizar 1-octeno hasta un peso molecular promedio en número de 1.000 o más, el sistema catalizador puede cumplir en la presente invención.

- 35 Los catalizadores útiles para polimerizar los macromonomeros incluyen aquellos descritos en el documento US 7.126.031, especialmente el compuesto representado por la fórmula:



Otros catalizadores útiles incluyen dimetilsilil(ciclopentadienil)(ciclododecilamido)dimetiltitanio, dibencilmetil(ciclopentadienil)(fluorenil)dimetilhafnio, dimetilgermaniobisindenildimetilhafnio, difenilmetil(ciclopentadienil)(fluorenil) dimetilhafnio.

- 40 Los catalizadores útiles adicionales incluyen las versiones racémicas de: dicloruro de dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)circonio, dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)dimetilcirconio, dicloruro de dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)dimetilhafnio, dimetilsilil-bis(indenil)dimetilhafnio, dicloruro de dimetilsilil-bis(indenil)hafnio, dimetilsilil-bis(indenil)dimetilcirconio, dicloruro de dimetilsilil-bis(indenil)circonio.

- 45 Los catalizadores útiles adicionales incluyen los isómeros racémicos de: dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)metal; dicloruro de dimetilsilanodiilbis(indenil)metal; dimetilsilanodiilbis(indenil)dimetilmetal; dicloruro de dimetilsilanodiilbis(tetrahidroindenil)metal; dimetilsilanodiilbis(tetrahidroindenil)dimetilmetal; dimetilsilanodiilbis(indenil)dimetilmetal, y dibencilsilanodiilbis(indenil)dimetilmetal; en los que el metal se elige de Zr, Hf,

o Ti.

Los activadores preferidos para su uso con los compuestos catalizadores anteriores incluyen: tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio, tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, perfluorotetrafenilborato de trifenilcarbonio, perfluorotetra-naftilborato de dimetilanilinio, bis(pentafluorofenil)bis(perfluoro-2-naftil)borato de 4-terc-butilanilinio, (pentafluorofenil)tris(perfluoro-2-naftil)borato de 4-terc-butilanilinio, tetraquis(perfluoro-2-naftil)borato de dimetilanilinio, tetraquis(3,5-(pentafluorofenil)perfluorofenil)borato de dimetilanilinio; y tris-perfluorofenilboro.

Los activadores adicionales útiles en combinación con los compuestos catalizadores descritos anteriormente para preparar los polimacromonómeros incluyen los descritos anteriormente para su uso en la preparación de macromonómeros. Similarmente, los procedimientos para producir los macromonómeros generalmente se pueden usar para producir los polimacromonómeros.

Polimacromonómero

En una realización preferida, el grado de polimerización para el polimacromonómero es 3 o más, alternativamente 5 o más, alternativamente 6 o más, alternativamente 10 o más, alternativamente 100 o más, alternativamente 150 o más, alternativamente 200 o más.

En otra realización, por lo menos el 70% del macromonómero se consume en la polimerización, preferentemente por lo menos el 75%, preferentemente por lo menos el 80%, preferentemente por lo menos el 85%, preferentemente por lo menos el 90%, preferentemente por lo menos el 95%, preferentemente por lo menos el 98%, como se determina por ^1H RMN descrita en la sección experimental a continuación.

En una realización preferida, el polimacromonómero tiene:

a) un valor de g de menos de 0,5 (preferentemente menos de 0,4, preferentemente menos de 0,3, preferentemente menos de 0,25),

b) un Mw de más de 20.000 g/mol (preferentemente de 30.000 a 1.000.000, preferentemente de 40.000 a 700.000),

c) un Mn de más de 8.000 g/mol (preferentemente de 15.000 a 400.000, preferentemente de 30.000 a 200.000),

d) un índice de ramificaciones (g'_{vis}) de menos de 0,5 (preferentemente menos de 0,4, preferentemente menos de 0,3, preferentemente menos de 0,2, preferentemente menos de 0,1, preferentemente menos de 0,05), y

e) un punto de fusión de 50°C o más, preferentemente 60°C o más, preferentemente 70°C o más, preferentemente 80°C o más, preferentemente 90°C o más, preferentemente 100°C o más, preferentemente 120°C o más, preferentemente de 50 a 200°C, o alternativamente un Hm de 20 J/g o menos, preferentemente 15 J/g o menos.

En otra realización, el polimacromonómero contiene menos de 1.000 ppm de un metal del grupo 4 (preferentemente menos de 750 ppm de Ti, Hf y/o Zr, preferentemente menos de 500 ppm). Alternativamente, el polimacromonómero contiene menos de 1.000 ppm de litio (preferentemente menos de 750 ppm de litio, preferentemente menos de 500 ppm de litio).

En una realización preferida, el polimacromonómero comprende menos de 3% en peso de grupos funcionales seleccionados de hidróxido, arilos y arilos sustituidos, halógenos, alcoxis, carboxilatos, ésteres, acrilatos, oxígeno, nitrógeno, y carboxilo, preferentemente menos de 2% en peso, más preferentemente menos de 1% en peso, más preferentemente menos de 0,5% en peso, más preferentemente menos de 0,1% en peso, más preferentemente 0% en peso basado en el peso del polimacromonómero.

En otra realización preferida, el polimacromonómero es amorfo, isotáctico o sindiotáctico, preferentemente isotáctico. En otra realización, el polimacromonómero es un homopolímero de propileno o homo-oligómero de propileno que puede ser amorfo, isotáctico o sindiotáctico, preferentemente isotáctico. En otra realización, el polimacromonómero es un copolímero de propileno o co-oligómero de propileno que puede ser amorfo, isotáctico o sindiotáctico, preferentemente isotáctico.

En otra realización el macromonómero comprende menos de 30% en peso de material amorfo, preferentemente menos de 20% en peso, preferentemente menos de 10% en peso, preferentemente menos de 5% en peso.

En otra realización, cualquier polimacromonómero descrito aquí puede tener un calor de fusión de 50 J/g o más, preferentemente 70 J/g o más, preferentemente 90 J/g o más, preferentemente 120 J/g o más, preferentemente 160 J/g o más o 15 J/g o menos. En una realización preferida, el polimacromonómero comprende dos o más macromonómeros diferentes, preferentemente tres o más macromonómeros diferentes, preferentemente cuatro o más macromonómeros diferentes. Por macromonómeros diferentes se entiende que los macromonómeros difieren en composición (tal como contenido de monómero o distribución de comonómero dentro del macromonómero) o peso molecular. Por ejemplo, en una realización, el polimacromonómero puede comprender un macromonómero de propileno y un macromonómero de etileno, o un macromonómero de propileno y un macromonómero de etileno-

propileno, o un macromonomero de etileno, o un macromonomero de propileno-etileno. En una realización preferida particular, está disponible todo el espectro desde 100% de macromonomero de polietileno hasta 100% de macromonomero de polipropileno con variaciones ricas en propileno y ricas en propileno intermedias, incluyendo las variaciones amorfas y cristalinas. La Tabla 1 a continuación expone algunas combinaciones particularmente preferidas de macromonomeros, en las que Vinil-PE es un macromonomero de etileno, que tiene preferentemente estructura cristalina (por ejemplo, una Tm de 60°C o más) y de 0 a 10% en peso de comonomero, y cualquiera de las propiedades descritas anteriormente, el Vinil-aPP es un macromonomero de propileno con un contenido amorfo de por lo menos 10% (preferentemente por lo menos 50%, preferentemente por lo menos 95%) y que tiene preferentemente de 0 a 10% en peso de comonomero, el Vinil iPP es un macromonomero de propileno con un contenido de pentadas isotácticas de por lo menos 50% y que tiene preferentemente de 0 a 10% en peso de comonomero y/o un punto de fusión de por lo menos 70°C y que tiene preferentemente de 0 a 10% en peso de comonomero, el Vinil-EP es un macromonomero de etileno-propileno que tiene de 10 a 50% en peso de propileno y de 90 a 50% en peso de etileno. El Vinil-PS es un macromonomero de estireno, que tiene de 0 a 50% en peso de comonomero. El vinil-pe es un macromonomero de propileno-etileno que tiene de 10 a 50% en peso de etileno y de 90 a 50% en peso de propileno. Cuando los macromonomeros tienen el mismo nombre en la tabla, considere por favor que difieren en otros aspectos, tales como peso molecular o cristalinidad.

Macromonomero	Vinil-PE	Vinil-aPP	Vinil-iPP	Vinil-EP	Vinil-PS	Vinil-pe
Vinil-PE	X	X	X	X	X	X
Vinil-aPP	X	X	X	X	X	X
Vinil-iPP	X	X	X	X	X	X
Vinil-EP	X	X	X	X	X	X
Vinil-PS	X	X	X	X	X	X
Vinil-pe	X	X	X	X	X	X

En una realización preferida, el polimacromonomero comprende por lo menos dos macromonomeros en la que el primer macromonomero comprende 60% en peso o más de etileno y el segundo macromonomero comprende 60% en peso o más de propileno.

En otra realización, está presente un termacromonomero para producir un polimacromonomero que tiene tres macromonomeros diferentes, tales como Vinil-aPP + Vinil-PE + vinil-EP.

Alternativamente, el polimacromonomero puede comprender macromonomeros que difieren en peso molecular (Mw) en por lo menos 200 g/mol, alternativamente por lo menos 300 g/mol, alternativamente por lo menos 1.000 g/mol, alternativamente por lo menos 3.000 g/mol, alternativamente por lo menos 5.000 g/mol. En otra realización, por lo menos 50% en peso (preferentemente por lo menos 60% en peso, preferentemente por lo menos 70% en peso, preferentemente por lo menos 80% en peso) de los monómeros en los macromonomeros difieren en peso molecular (Mw) en por lo menos 200 g/mol, alternativamente en por lo menos 300 g/mol, alternativamente en por lo menos 1.000 g/mol, alternativamente en por lo menos 3.000 g/mol, alternativamente en por lo menos 5.000 g/mol.

Alternativamente, el polimacromonomero puede comprender macromonomeros que difieren en contenido de monómero en el que los monómeros difieren por lo menos en un carbono, alternativamente por lo menos en 2 carbonos, alternativamente por lo menos en 4 carbonos, alternativamente por lo menos en 6 carbonos. En otra realización por lo menos 50% en peso (preferentemente por lo menos 60% en peso, preferentemente por lo menos 70% en peso, preferentemente por lo menos 80% en peso) de los monómeros en los macromonomeros difieren en por lo menos un carbono, alternativamente por lo menos en 2 carbonos, alternativamente por lo menos en 4 carbonos, alternativamente por lo menos en 6 carbonos.

Alternativamente, el polimacromonomero puede comprender macromonomeros que difieren en el contenido total de comonomero por lo menos en 2% en peso, preferentemente por lo menos en 5% en peso, preferentemente por lo menos en 10% en peso, preferentemente por lo menos en 15% en peso, preferentemente por lo menos en 20% en peso.

En otra realización, el polimacromonomero comprende por lo menos dos macromonomeros diferentes en la que un macromonomero tiene una Tm de 60°C o más (preferentemente 70°C o más, preferentemente 80°C o más, preferentemente 90°C o más, preferentemente 100°C o más, preferentemente 110°C o más, preferentemente 120°C o más, preferentemente 130°C o más) y el segundo monómero tiene un Hm de 20 J/g o menos, preferentemente 15 J/g o menos. Preferentemente ambos monómeros tienen también: 1) de 20 a 600 átomos de carbono; 2) un Mn de 280 g/mol o más; 3) un Mw de 400 g/mol o más; 4) un Mz de 600 g/mol o más; 5) una Mw/Mn de 1,5 o más; 6) por lo menos 70% de terminaciones vinílicas (con relación a la insaturación total); y 7) menos de 5% en peso de

monómero que contiene grupo aromático. Preferentemente el primer y segundo macromonómero están basados en etileno (preferentemente cada macromonómero comprende por lo menos 50% en peso de etileno, preferentemente por lo menos 60% en peso).

- 5 En realizaciones adicionales, se podrían manipular las condiciones de polimerización de tal modo que se pudiesen preparar bloques de macromonómeros (por ejemplo, introduciendo regularmente diferentes macromonómeros a ciertos intervalos de tiempo). Por ejemplo, se podrían polimerizar macromonómeros de propileno, a continuación se podría polimerizar una gran cantidad de macromonómero de etileno para crear un polimacromonómero dibloque, o se podría preparar una mezcla de polimacromonómeros.

En otra realización, esta invención se refiere a:

- 10 1. Un polimacromonómero que comprende por lo menos un macromonómero y de 0 a 20% en peso de un comonómero de C_2 a C_{18} , en el que el macromonómero tiene:
- 1) de 20 a 800 átomos de carbono,
- 2) un M_n de 280 g/mol o más,
- 3) un M_w de 400 g/mol o más,
- 15 4) un M_z de 600 g/mol o más,
- 5) una M_w/M_n de 1,5 o más,
- 6) por lo menos 70% de terminaciones de vinilo (como se determina por 1H RMN) con relación a las insaturaciones totales,
- 7) un punto de fusión (T_m) de 60°C o más o un H_m de 20 J/g o menos, y
- 20 8) menos de 10% en peso de monómero que contiene grupo aromático, basado en el peso del macromonómero;
- y
- en la que el polimacromonómero tiene:
- a) un valor g de menos de 0,6,
- b) un M_w de más de 30.000 g/mol,
- 25 c) un M_n de más de 20.000 g/mol,
- d) un índice de ramificación (g_{vis}) de menos de 0,5,
- e) un punto de fusión de 50°C o más o un H_m de 20 J/g o menos,
- f) menos de 25% de terminaciones de vinilo (como se mide por 1H RMN) con relación a las insaturaciones totales,
- g) por lo menos 70% en peso de macromonómero, basado en el peso del polimacromonómero, y
- 30 h) de 0 a 20% en peso de monómero que contiene grupo aromático, basado en el peso del polimacromonómero.
2. El polimacromonómero del párrafo 1, en el que el polimacromonómero contiene 0% en peso de monómero que contiene grupo aromático.
3. El polimacromonómero del párrafo 1 o 2, en el que el polimacromonómero contiene 0% en peso de monómero estirénico.
- 35 4. El polimacromonómero del párrafo 1, 2 o 3, en el que el macromonómero es isotáctico.
5. El polimacromonómero del párrafo 1, 2, 3, o 4, en el que el polimacromonómero comprende por lo menos 70% en peso de macromonómero que comprende por lo menos 50% en peso de propileno.
6. El polimacromonómero de la reivindicación 1, 2, 3, 4, o 5, en el que el polimacromonómero comprende por lo menos 70% en peso de macromonómero que comprende por lo menos 50% en peso de etileno.
- 40 7. El polimacromonómero de cualquiera de los párrafos 1 a 6, en el que el polimacromonómero comprende dos o más macromonómeros diferentes.
8. El polimacromonómero del párrafo 7, en el que los macromonómeros difieren en peso molecular (M_w) en por lo menos 200 g/mol.

9. El polimacromonomero del párrafo 7 o 8, en el que el primer macromonomero tiene un punto de fusión de 60°C o más y el segundo macromonomero tiene un Hm de 20 J/g o menos.
10. El polimacromonomero de cualquiera de los párrafos 1 a 10, en el que el macromonomero comprende un polímero de propileno que tiene una g'_{vis} de 0,95 o menos.
- 5 11. El polimacromonomero de cualquiera de los párrafos 1 a 11, en el que el macromonomero comprende un copolímero de 65 a 80% en peso de etileno y de 20 a 35% en peso de propileno (basado en el peso del copolímero) y tiene un Hm de 15 J/g o menos.
12. Un polimacromonomero que comprende por lo menos un macromonomero y de 0 a 20% en peso de un comonomero de C₂ a C₁₈, en el que el polimacromonomero tiene:
- 10 a) un valor g de menos de 0,6,
b) un Mw de más de 30.000 g/mol,
c) un Mn de más de 20.000 g/mol,
d) un índice de ramificación (g'_{vis}) de menos de 0,5,
e) menos de 25% de terminaciones de vinilo (como se mide por ¹H RMN) con relación a las insaturaciones totales,
- 15 f) por lo menos el 70% en peso de macromonomero, basado en el peso del polimacromonomero, y
g) de 0 a 20% en peso de monómero que contiene grupo aromático, basado en el peso del polimacromonomero, y el macromonomero comprende uno o más de:
- 20 i) co-oligómero de propileno que tiene un Mn de 300 a 30.000 g/mol que comprende de 10 a 90% en moles de propileno y de 10 a 90% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene por lo menos X% de terminaciones de cadena de alilo (con relación a las insaturaciones totales), en el que: 1) X= (-0.94 (% en moles de etileno incorporado) +100), cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2) X= 45, cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3) X= (1,83* (% en moles de etileno incorporado) -83), cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero, y/o
- 25 ii) oligómero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno y menos de 10% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos el 93% de terminaciones de cadena de alilo, un Mn de aproximadamente 500 a aproximadamente 20.000 g/mol, una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,35:1,0, y menos de 1.400 ppm de aluminio; y/o
- 30 iii) oligómero de propileno, que comprende por lo menos 50% en moles de propileno y de 10 a 50% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos el 90% de terminaciones de cadena de alilo, Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 g/mol, y una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,3:1,0, en el que monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes en de 0 a 3% en moles, y/o
- 35 iv) oligómero de propileno, que comprende por lo menos 50% en moles de propileno, de 0,1 a 45% en moles de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de olefina de C₄ a C₁₂, en el que el oligómero tiene: por lo menos 87% de terminaciones de cadena de alilo (alternativamente por lo menos 90%), un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 g/mol, y una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,35:1,0, y/o
- 40 v) oligómero de propileno, que comprende por lo menos 50% en moles de propileno, de 0,1 a 45% en peso de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de dieno, en el que el oligómero tiene: por lo menos el 90% terminaciones de cadena de alilo, un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 g/mol, y una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,7:1 a 1,35:1,0, y/o
- vi) un homooligómero, que comprende propileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos 93% de terminaciones de cadena de alilo, un Mn de aproximadamente 500 a aproximadamente 20.000 g/mol, una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,2:1,0, y menos de 1.400 ppm de aluminio.
- 45 13. El polimacromonomero del párrafo 12 en el que el macromonomero es un co-oligómero de propileno que tiene un Mn de 300 a 30.000 g/mol que comprende de 10 a 90% en moles de propileno y de 10 a 90% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene por lo menos X% de terminaciones de cadena de alilo (con relación a las insaturaciones totales), en el que: 1) X=(-0.94 (% en moles de etileno incorporado) +100), cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2) X=45, cuando está presente más de 60 y menos que 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3) X= (1,83* (% en moles de etileno incorporado) -83), cuando está presente
- 50 de 70 a 90% en moles de etileno el co-oligómero;

14. El polimacromonomero de cualquiera de los párrafos 1 a 13, en el que los macromonomeros son líquidos a 25°C.

15. Un procedimiento para producir los polimacromonomeros de los párrafos 1 a 14 que comprende poner en contacto macromonomero y hasta 40% en peso de comonomero de C₂ a C₁₈ con un sistema catalizador capaz de polimerizar macromonomero terminado en vinilo, en el que el macromonomero tiene:

1) de 20 a 800 átomos de carbono,

2) un Mn de 280 g/mol o más,

3) un Mw de 400 g/mol o más,

4) un Mz de 600 g/mol o más,

5) una Mw/Mn de 1,5 o más,

6) por lo menos 70% de terminaciones de vinilo (medido por ¹H RMN) con relación a las insaturaciones totales,

7) un punto de fusión Tm de 60°C o más o un Hm de 20 J/g o menos, y

8) menos de 20% en peso de monómero que contiene grupo aromático ;

en condiciones de polimerización de una temperatura de 60 a 130°C y un tiempo de reacción de 1 a 90 minutos, en el que la relación molar de todo el comonomero presente en el reactor a todo el macromonomero presente en el reactor es de 3:1 o menos, y en el que la conversión de macromonomero a polimacromonomero es 70% en peso o más; y

obtener un polimacromonomero que tiene:

a) un valor g de menos de 0,6,

b) un Mw de más de 30.000 g/mol,

c) un Mn de más de 20.000 g/mol,

d) un índice de ramificación (g')_{vis} de menos de 0,5, y

e) un punto de fusión de 50°C o más, o un Hm de 20 J/g o menos,

f) menos de 25% de terminaciones de vinilo (medido por ¹H RMN) con relación a las insaturaciones totales,

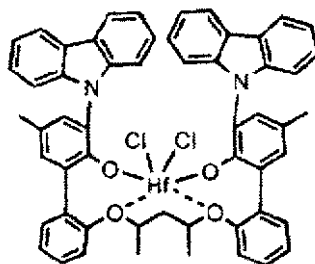
g) por lo menos 70% en peso de macromonomero, basado en el peso de la polimacromonomero, y

h) de 0 a 20% en peso de monómero que contiene grupo aromático, basado en el peso del polimacromonomero.

16. El procedimiento del párrafo 15, en el que el grado de polimerización del polimacromonomero es 6 o más.

17. El procedimiento del párrafo 15, en el que el grado de polimerización del polimacromonomero es 100 o más.

18. El procedimiento del párrafo 15, 16, o 17, en el que el sistema catalizador capaz de polimerizar macromonomero terminado en vinilo comprende el compuesto representado por la fórmula:



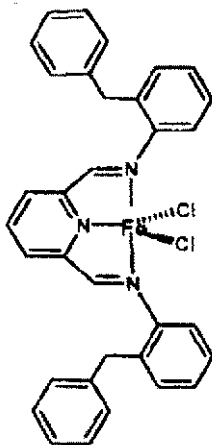
19. El procedimiento del párrafo 15, 16, 17, o 18 en el que el sistema catalizador capaz de polimerizar macromonomero terminado en vinilo comprende uno o más de:

dimetilsilil(ciclopentadienil)(ciclododecilamido)dimetiltitanio, dibencilmetil(ciclopentadienil)(fluorenil)dimetilhafnio, difenilmetil(ciclopentadienil)(fluorenil)dimetilhafnio, dimetilgermaniobisindenidimetilhafnio, dicloruro de rac-dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)circonio, rac-dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)dimetilcirconio, dicloruro de rac-

dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, rac-dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)dimetilhafnio, rac-dimetilsilil-bis(indenil)dimetilhafnio, dicloruro de rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio, rac-dimetilsililbis(indenil)dimetilcirconio, dicloruro de rac-dimetilsilil bis(indenil)circonio, dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)metal; dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(indenil)metal; rac-dimetilsilanodiilbis(indenil)dimetilmetal; dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(tetrahidroindenil)metal; rac-dimetilsilanodiilbis(tetrahidroindenil)dimetilmetal; rac-dimetilsilanodiilbis(indenil)metal, y rac-dibencilsilanodiilbis(indenil)dimetilmetal; en el que el metal se elige de Zr, Hf, o Ti.

20. El procedimiento de reivindicación de cualquiera de los párrafos 15 a 19, en el que el sistema catalizador capaz de polimerizar macromonomero terminado en vinilo comprende uno o más de: tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio, tetra(perfluorofenil)borato de N,N'-dimetilanilinio, perfluorotetrafenilborato de trifenilcarbonio, perfluorotetra-naftilborato de dimetilanilinio, bis(pentafluorofenil)bis(perfluoro-2-naftil)borato de 4-terc-butilanilinio, (pentafluorofenil)tris(perfluoro-2-naftil)borato de 4-terc-butilanilinio, tetraquis(perfluoro-2-naftil)borato de dimetilanilinio, tetraquis(3,5(pentafluorofenil)perfluorofenil)borato de dimetilanilinio, y tris-perfluorofenilboro.

21. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 15 a 20 que comprende adicionalmente preparar el macromonomero poniendo en contacto monómero con un sistema catalizador que comprende activador y catalizador representado por la fórmula:



o rac-Me₂-Si-bis(2-R-indenil)MX₂ o rac-Me₂-Si-bis(2-R,4-Ph-indenil)MX₂,

en las que R es un grupo alquilo, Ph es fenilo o fenilo sustituido, M es Hf, Zr o Ti, y X es un halógeno o grupo alquilo.

22. Un procedimiento para producir polimacromonomeros que comprende poner en contacto macromonomero y hasta 40% en peso de comonomero de C₂ a C₁₈ con un sistema catalizador capaz de polimerizar macromonomero terminado en vinilo, en el que el macromonomero se produce por un procedimiento homogéneo para preparar el co-oligómero de propileno del párrafo 12 o 13, teniendo dicho procedimiento productividad de por lo menos 4,5 x 10³ g/mmol/h, en el que el procedimiento comprende:

poner en contacto, a una temperatura de 35°C a 150°C, propileno, de 0,1 a 70% de etileno y de 0 a alrededor de 5% en peso de hidrógeno en presencia de un sistema catalizador que comprende un activador y por lo menos un compuesto de metaloceno representado por la fórmula I, II, III, o IV anterior; en la que Hf es hafnio;

cada X, independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres, o una de sus combinaciones, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro (alternativamente dos grupos X's pueden formar una parte de un anillo condensado o un sistema de anillo);

cada Q es, independientemente carbono o un heteroátomo, preferentemente C, N, P, S (preferentemente por lo menos un Q es un heteroátomo, alternativamente por lo menos dos Q's son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente por lo menos tres Q's son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente por lo menos cuatro Q's son heteroátomos iguales o diferentes);

cada R¹ es, independientemente, un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R¹ puede ser igual o diferente a R².

cada R² es, independientemente, un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, preferentemente R¹ y/o R² no están ramificados;

- 5 cada R³ es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo substituido o sin substituir que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈ substituido o sin substituir, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo con tal de que sin embargo por lo menos tres grupos R³ no sean hidrógeno (alternativamente cuatro grupos R³ no sean hidrógeno, alternativamente cinco grupos R³ no sean hidrógeno);
- 10 cada R⁴ es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo substituido o sin substituir, un heteroátomo o grupo que contiene un heteroátomo, preferentemente un grupo hidrocarbilo substituido o sin substituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal C₁ a C₈ substituido o sin substituir, preferentemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo substituido (tal como propilfenilo), fenilo, sililo, sililo substituido, (tal como CH₂SiR', en la que R' es un hidrocarbilo de C₁ a C₁₂, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);
- 15 R⁵ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;
- 15 R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;
- 20 cada R⁷ es, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal de que sin embargo por lo menos siete grupos R⁷ no sean hidrógeno, alternativamente por lo menos ocho grupos R⁷ no sean hidrógeno, alternativamente todos los grupos R⁷ no sean hidrógeno, (preferentemente los grupos R⁷ en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de Fórmula IV no son hidrógeno);
- N es nitrógeno;
- T es un puente, preferentemente, Si o Ge, preferentemente Si;
- 25 cada R^a, es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo substituido, y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillo condensado o cíclico, saturado o parcialmente saturado, aromático;
- y con tal de que adicionalmente cualquiera de los dos grupos R adyacentes puedan formar un anillo condensado o sistema de anillo condensado multicentro, en el que los anillos pueden ser aromáticos, saturados o parcialmente saturados.
- 30 23. Un procedimiento para producir polimacromonómeros que comprende poner en contacto macromonómero y hasta 40% en peso de comonómero de C₂ a C₁₈ con un sistema catalizador capaz de polimerizar macromonómero terminado en vinilo, en el que el macromonómero se produce por un procedimiento homogéneo para fabricar el homo-oligómero de propileno del párrafo 12 o 13, teniendo dicho procedimiento una productividad de por lo menos 4,5 x 10⁶ g/mol/h, en el que el procedimiento comprende:
- 35 poner en contacto, a una temperatura de 30°C a 120°C, propileno, 0% en moles de comonómero y de 0 a alrededor de 5% en peso de hidrógeno en presencia de un sistema catalizador que comprende un activador y por lo menos un compuesto de metaloceno representado por la fórmula I, II, III, o IV anterior; en la que Hf es hafnio;
- 40 cada X, independientemente se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos, aminas, fosfinas, éteres, o una de sus combinaciones, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, cloruro, bromuro, yoduro (alternativamente dos grupos X's pueden formar una parte de un anillo condensado o un sistema de anillo);
- 45 cada Q es, independientemente carbono o un heteroátomo, preferentemente C, N, P, S (preferentemente por lo menos un Q es un heteroátomo, alternativamente por lo menos dos Q's son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente por lo menos tres Q's son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente por lo menos cuatro Q's son heteroátomos iguales o diferentes);
- 50 cada R¹ es, independientemente, un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R¹ puede ser igual o diferente a R²;
- cada R² es, independientemente, un grupo alquilo de C₁ a C₈, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, R¹ y/o R² no están ramificados;
- 50 cada R³ es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo substituido o sin substituir que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈ substituido o sin substituir, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con tal de que sin embargo: 1) todos los cinco grupos R³ sean metilo, o 2) cuatro grupos R³ no sean hidrógeno y por lo menos un grupo R³ sea un hidrocarbilo de C₂ a C₄ substituido o sin substituir (preferentemente por lo menos dos, tres,

cuatro o cinco grupos R^3 sean un hidrocarbilo de C_2 a C_8 sustituido o sin sustituir);

cada R^4 es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir, un heteroátomo o grupo que contiene un heteroátomo, preferentemente un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo lineal de C_1 a C_8 sustituido o sin sustituir, preferentemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propilfenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido, (tal como CH_2SiR' , en la que R' es un hidrocarbilo de C_1 a C_{12} , tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);

R^5 es hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_8 , preferentemente un grupo alquilo lineal de C_1 a C_8 , preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_8 , preferentemente un grupo alquilo lineal de C_1 a C_8 , preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo;

cada R^7 es, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo de C_1 a C_8 , preferentemente un grupo alquilo lineal de C_1 a C_8 , preferentemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con tal de que sin embargo por lo menos siete grupos R^7 no sean hidrógeno, alternativamente por lo menos ocho grupos R^7 no sean hidrógeno, alternativamente todos los grupos R^7 no sean hidrógeno, (preferentemente los grupos R^7 en las posiciones 3 y 4 en cada anillo Cp de Fórmula IV no sean hidrógeno);

N es nitrógeno;

T es un puente, preferentemente, Si o Ge, preferentemente Si;

cada R^a , es independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo de C_1 a C_{20} , tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido, y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillo condensado o cíclico, saturado o parcialmente saturado, aromático;

y con tal de que adicionalmente cualquiera de los dos grupos R adyacentes puedan formar un anillo condensado o sistema de anillo condensado multicentro, en el que los anillos pueden ser aromáticos, saturados o parcialmente saturados.

Experimental

Todos los pesos moleculares son promedio en número en g/mol a menos que se diga lo contrario.

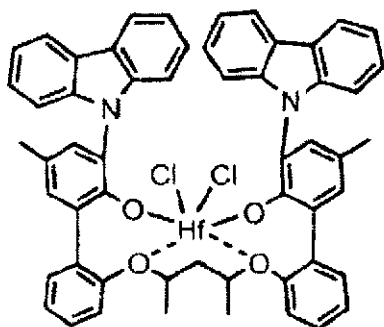
Materiales

El catalizador 1 es 1,1'-difenilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil)dimetilhafnio,

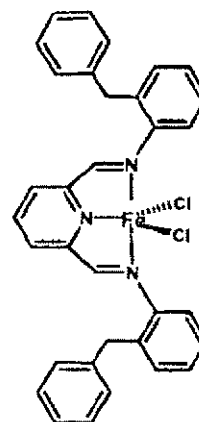
El catalizador 2 es rac-dimetilsililbis(indenil)dimetilhafnio,

El catalizador 3 es rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)dimetilhafnio,

El catalizador 4 es:



El catalizador 5 es:



El catalizador 4 se preparó según los procedimientos en el documento US 7.126.031. El catalizador 5 se preparó y purificó según el procedimiento en G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, E.J. McTavish, G.A. Solan, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, A.J.P. White, Williams, Chem. Comm. 1998, 849.

El activador A es tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio.

El activador B es metilalumoxano (al 30% en peso en tolueno) comprado de Albemarle.

Caracterización

Cromatografía de permeación de gel

- 5 Se determina Mw, Mz, número de átomos de carbono, valor de g y g'vis usando un cromatógrafo de exclusión de tamaño a alta temperatura (de Waters Corporation o de Polymer Laboratories), equipado con tres detectores en línea, un detector diferencial de índice de refracción (DRJ), un detector de dispersión de la luz (LS), y un viscosímetro. Los detalles experimentales, incluyendo la calibración del detector, se describen en T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, and W.W. Graessley, *Macromolecules*, volumen 34, número 19, 6812-6820, (2001) y sus referencias.
- 10 Se usan tres columnas PLgel 10 mm Mixed-B LS de Polymer Laboratories. El caudal nominal es 0,5 cm³/min, y el volumen de inyección nominal es 300 µl. Las distintas conducciones de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidos en un horno que se mantiene a 145°C. El disolvente para el experimento se prepara disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo de Aldrich. La mezcla de TCB se filtra a continuación a través de un prefiltro de vidrio de 0,7 µm y subsecuentemente a través de un filtro de Teflon. El TCB se desgasifica a continuación con un desgasificador en línea antes de entrar en el cromatógrafo de exclusión de tamaños. Las disoluciones de polímero se preparan colocando el polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, calentando a continuación la mezcla a 160°C con agitación continua durante alrededor de 2 horas. Todas las cantidades se miden gravimétricamente. Las densidades de TCB usadas para expresar la concentración de polímero en masa/unidades de volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 145°C. La concentración de la inyección es de 0,75 a 2,0 mg/ml, usando concentraciones más bajas para muestras de más alto peso molecular. Previamente a medir cada muestra se purgan el detector de DRJ y el inyector. El caudal en el aparato se incrementa a continuación hasta 0,5 ml/min, y se deja estabilizar el DRJ durante 8 a 9 horas antes de inyectar la primera muestra. Se enciende el láser LS de 1 a 1,5 horas antes de medir las muestras. La concentración, c, en cada punto en el cromatograma se calcula de la señal de DRI con la línea base restada, I_{DRI}, usando la siguiente ecuación:

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

- en la que K_{DRI} es una constante determinada calibrando el DRI, y (dn/dc) es el incremento de índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n=1,500 para TCB a 145°C y λ=690 nm. Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma (dn/dc)=0,104 para polímeros de propileno, 0,098 para polímeros de buteno y si no 0,1. Las unidades en los parámetros por toda esta descripción del método SEC son tales que la concentración se expresa en g/cm³, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g.

- El detector de LS es un mini-DAWN de alta temperatura de Wyatt Technology. El peso molecular, M, en cada punto en el cromatograma se determina analizando la salida del LS usando el modelo de Zimm para dispersión de luz estática (M.B. Huglin, *LIGHT SCATTERING FROM POLYMER SOLUTIONS*, Academic Press, 1971):

$$\frac{K_0 c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

- Aquí, ΔR(θ) es la intensidad de dispersión Rayleigh en exceso medida a un ángulo de dispersión θ, c es la concentración de polímero determinada del análisis de DRI, A₂ es el segundo coeficiente del virial [para los propósitos de esta invención, A₂ = 0,0006 para polímeros de propileno, 0,0015 para polímeros de buteno y si no 0,001], (dn/dc)=0,104 para polímeros de propileno, 0,098 para polímeros de buteno y si no 0,1, P(θ) es el factor de forma para un polímero desordenado monodisperso, y K₀ es la constante óptica para el sistema:

$$K_0 = \frac{4\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\lambda^4 N_A}$$

- en la que N_A es el número de Avogadro, y (dn/dc) es el incremento de índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n=1,500 para TCB a 145°C y λ=690 nm.

- Un viscosímetro de Viscotek Corporation de alta temperatura, que tiene cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente de Wheatstone con dos transductores de presión, se usa para determinar la viscosidad específica. Un transductor mide la caída de presión total en el detector, y el otro, colocado entre los dos lados del puente, mide una diferencia de presión. La viscosidad específica, [η] en cada punto en el cromatograma se calcula de la siguiente ecuación:

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

en la que c es la concentración y se determinó de la salida del DRI.

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

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

en la que los sumatorios son sobre los cortes cromatográficos, i, entre los límites de integración. El índice de ramificación g'_{vis} se define como:

$$g'_{vis} = \frac{[\eta]_{avg}}{k M_v^\alpha}$$

en la que , para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, $\alpha=0,695$ y $k=0,000579$ para polímeros de etileno lineal, $\alpha=0,705$ $k=0,000262$ para polímeros de propileno lineal, y $\alpha=0,695$ $k=0,000181$ para polímeros de buteno lineal. M_v es el peso molecular promedio viscosidad basado en los pesos moleculares determinados por el análisis LS.

Se define que "g" también denominado "valor g" es Rg_{pm}^2/Rg_{ls}^2 , en la que Rg_{pm} es el radio de giro para el polímacromonomero, Rg_{ls}^2 es el radio de giro para el estándar lineal, y $Rg_{ls} = K_s M^{0,58}$ en la que K_s es el coeficiente de la ley potencial (0,023 para polietileno lineal, 0,0171 para polipropileno lineal, y 0,0145 para polibuteno lineal), y M es el peso molecular como se describe anteriormente, $Rg_{pm} = K_T M^\alpha$. α_s es el coeficiente de tamaño para el polímacromonomero, K_T es el coeficiente de la ley potencial para el polímacromonomero. Véase macromoléculas, 2001, 34, 6812-6820, para guía al seleccionar unos estándares lineales que tienen el peso molecular y contenido de comonomero, y determinar los coeficientes K y los exponentes α .

¹³C RMN

Los datos de ¹³C RMN se recogieron a 120°C en una probeta de 10 mm usando un espectrómetro Varian con una frecuencia de hidrógeno de por lo menos 400 MHz. Se emplearon durante todo el periodo de adquisición un pulso de 90 grados, un tiempo de adquisición ajustado para dar una resolución digital entre 0,1 y 0,12 Hz, por lo menos un tiempo de retraso de adquisición del pulso de 10 segundos con desacoplamiento protónico de banda ancha continuo sin restricción usando modulación de onda cuadrada de barrido. Los espectros se adquirieron usando promediado en el tiempo para proporcionar un adecuado nivel de señal/ruido para medir las señales de interés. Las muestras se disolvieron en tetracloroetano-d₂ a concentraciones entre 10 y 15% en peso previamente a ser insertadas en el imán del espectrómetro. Previamente al análisis de datos los espectros se referenciaron estableciendo el desplazamiento químico de la señal de (-CH₂)₂ en la que n>6 a 29,9 ppm. Las terminaciones de cadena para la cuantización se identificaron usando las señales mostradas en la tabla a continuación. No se citaron los n-butilo y n-propilo debido a su baja abundancia (menos de 5%) con relación a las terminaciones de cadena mostradas en la tabla a continuación.

Terminación de cadena	Desplazamiento químico de ¹³ C RMN
P~i-Bu	De 23,5 a 25,5 y de 25,8 a 26,3 ppm
E~i-Bu	De 39,5 a 40,2 ppm
P~Vinilo	De 41,5 a 43 ppm
E~Vinilo	De 33,9 a 34,4 ppm

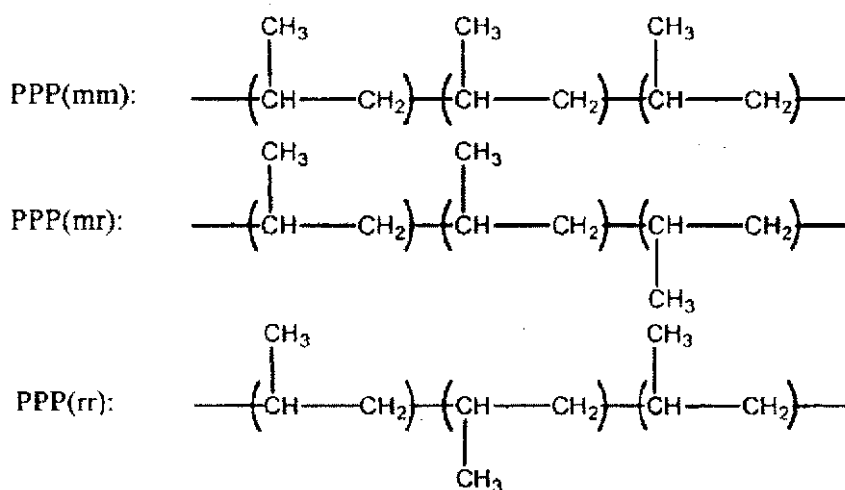
La microestructura de polipropileno se determina por espectroscopia de ¹³C RMN, incluyendo la concentración de las diadas ([m]) y [r]), triadas ([mm] y [rr]), y pentadas ([mmmm] y [rrrr]) isotácticas y sindiotácticas. La denominación "m" o "r" describe la estequiometría de pares de grupos propileno contiguos, "m" refiriéndose a meso y "r" a racémico. Las muestras se disuelven en d₂-1,1,2,2,-tetracloroetano, y los espectros se registran usando un espectrómetro de RMN de 100 MHz (o más). Los picos de resonancia del polímero se refieren a mmmm=21,8 ppm. Los cálculos implicados en la caracterización de polímeros por RMN se describen por F.A. Bovey en POLYMER CONFORMATION AND CONFIGURATION (Academic Press, New York, 1969) y J. Randall en POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, ¹³C-NMR METHOD (Academic Press, New York, 1977).

El "índice de tacticidad del propileno", expresado aquí como $[m/r]$, se calcula como se define en H.N. Cheng, *Macromolecules*, 17, 1950 (1984). Cuando $[m/r]$ es de 0 a menos de 1,0, el polímero se describe generalmente como sindiotáctico, cuando $[m/r]$ es 1,0 el polímero es atáctico, y cuando $[m/r]$ es mayor de 1,0 el polímero se describe generalmente como isotáctico.

- 5 El "índice de tacticidad de la triada mm" de un polímero es una medida de la isotacticidad relativa de una secuencia de tres unidades de propileno adyacentes conectadas en una configuración de cabeza con cola. Más específicamente, en la presente invención, el índice de tacticidad de la triada (también denominado "fracción mm") de un homopolímero o copolímero de polipropileno se expresa como la relación del número de unidades de mesotacticidad a todas de las tríadas de propileno en el copolímero:

$$10 \text{ Fracción de mm} = \frac{PPP(mm)}{PPP(mm) + PPP(mr) + PPP(rr)}$$

en la que PPP(mm), PPP(mr) y PPP(rr) denotan las áreas de los picos derivadas de los picos metilo de las segundas unidades en las posibles configuraciones de triada para tres unidades de propileno unidas cabeza con cola, mostradas a continuación en diagramas de proyección de Fisher:



- 15 El cálculo de la fracción mm de un polímero de propileno se describe en la patente de EE.UU. 5.504.172 (homopolímero: de la columna 25, línea 49 a la columna 27, línea 26; de la columna 28, línea 38 a la columna 29, línea 67). Para información adicional de cómo se puede determinar la tacticidad de la triada mm de un espectro de ^{13}C RMN, véase 1) J. A. Ewen, CATALYTIC POLYMERIZATION OF OLEFINS: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUTURE ASPECTS OF OLEFIN POLIMERIZATION, T. Keii and K. Soga, Eds. (Elsevier, 1986), pp. 271-292; y 2) solicitud de patente de EE.UU. US2004/054086 (párrafos [0043] a [0045]).

^1H RMN

- 25 Los datos de ^1H RMN se recogieron a temperatura ambiente o a 120°C (para los propósitos de las reivindicaciones, se usará 120°C) en una probeta de 5 mm usando un espectrómetro Varian con una frecuencia de ^1H de por lo menos 400 MHz. Los datos se registraron usando una anchura de pulso máxima de 45° , 8 segundos entre pulsos y promediando la señal de 120 transitorios. Las señales espectrales se integraron y se calculó el número de tipos de insaturación por 1.000 carbonos multiplicando los diferentes grupos por 1.000 y dividiendo el resultado entre el número total de carbonos.

Se define que las regiones de desplazamiento químico de ^1H RMN para los tipos de olefina están entre las siguientes regiones espectrales.

Tipo de insaturación	Región (ppm)	Número de hidrógenos por estructura
Vinilo	4,95-5,10	2
Vinilideno	4,70-4,84	2
Vinileno	5,31-5,55	2
Trisubstituida	5,11-5,30	1

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- 5 La temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (o punto de fusión, T_m), temperatura de transición vítrea (T_g) y el calor de fusión (H_f) se miden usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un instrumento comercialmente disponible (por ejemplo, un DSC de TA Instruments 2920). Típicamente se sellan de 6 a 10 mg de polímero moldeado o polímero plastificado en un recipiente de aluminio y se cargan en el instrumento a temperatura ambiente. Los datos se adquieren calentando la muestra hasta por lo menos 30°C por encima de su temperatura de fusión, típicamente 220°C para polipropileno, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La muestra se mantiene durante por lo menos 5 minutos a esta temperatura para destruir su historia térmica. A continuación la muestra se enfría desde el estado fundido hasta por lo menos 50°C por debajo de la temperatura de cristalización, típicamente -100°C para polipropileno, con una velocidad de enfriamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. La muestra se mantiene a esta temperatura durante por lo menos 5 minutos, y finalmente se calienta a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para adquirir datos de fusión adicionales (segundo calentamiento). La transición de fusión endotérmica (primer y segundo calentamiento) y la transición de cristalización exotérmica se analizan según procedimientos estándar. Las temperaturas de fusión (T_m) dadas son las temperaturas del pico de fusión del segundo calentamiento a menos que se especifique lo contrario. Para polímeros que muestran múltiples picos, se define que la temperatura de fusión es la temperatura del pico de fusión del trazo de fusión asociado a la mayor respuesta calorimétrica endotérmica (en lugar del pico que aparece a la temperatura más alta). Similarmente, se define que la temperatura de cristalización es la temperatura del pico de cristalización del trazo de cristalización asociado a la mayor respuesta calorimétrica exotérmica (en lugar del pico que aparece a la temperatura más alta).

- 25 Las áreas bajo la curva de DSC se usan para determinar el calor de transición (calor de fusión, H_f , la fundir o el calor de cristalización, H_c , al cristalizar), que se puede usar para calcular el grado de cristalinidad (denominado también porcentaje de cristalinidad). El porcentaje de cristalinidad ($X\%$) se calcula usando la fórmula: [área bajo la curva (en J/g) / H° (en J/g)] * 100, en la que H° es el calor de fusión ideal para un cristal perfecto del homopolímero del mayor componente monomérico. Estos valores para H° se van a obtener del Polymer Handbook, Fourth Edition, publicado por John Wiley and Sons, New York 1999, excepto que se usa un valor de 290 J/g para H° (polietileno), un valor de 140 J/g para H° (polibutileno), y un valor de 207 J/g para H° (polipropileno).

- 30 El calor de fusión (H_m) se determina usando el anterior procedimiento de DSC excepto que la muestra se enfría a -100°C , se mantiene durante 5 minutos y continuación se calienta a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 200°C . El H_m se mide en la primera fusión, no en la segunda fusión. La muestra de H_m se debe haber envejecido durante por lo menos 48 horas a temperatura ambiente y no se debe calentar para destruir la historia térmica.

Contenido de etileno

- 35 El contenido de etileno en copolímeros de etileno se determina por la ASTM D 5017-96, excepto que la mínima relación señal/ruido debe ser 10.000:1. El contenido de propileno en copolímeros de propileno se determina siguiendo el enfoque del método 1 en Di Martino and Kelchermans, J. Appl. Polym. Sci. 56, 1781 (1995), y usando las asignaciones de picos de Zhang, Polymer, 45, 2651 (2004) para comonómeros de olefina superior.

Ejemplo 1

- 40 Se prepararon tres macromonómeros de vinil-PE usando el Catalizador 5 y el Activador B. Se prepararon disoluciones de catalizador en una caja seca de Vacuum Atmospheres purgada con nitrógeno añadiendo cantidades casi equimolares (1,00:1,05) del complejo de hierro y activador a 4 ml de tolueno seco en un vial de vidrio de 10 ml. La mezcla se agitó durante 5 minutos y a continuación se transfirió a un tubo de catalizador limpio secado en horno. El procedimiento básico de polimerización para la síntesis de vinil-PE_{mac}-1 es el siguiente: se añadieron 2 ml de eliminador de tri-n-octilaluminio en hexanos al 25% en peso y 400 ml de hexanos a un reactor de autoclave de acero inoxidable de 2 l. El reactor se calentó a 100°C . Durante este tiempo tubo de catalizador se unió al reactor. Una vez que se equilibró la temperatura del reactor a 100°C , se descargó la disolución de catalizador desde el tubo de catalizador hasta el reactor por lavado con 300 ml de hexanos. Después de esta adición, el reactor se presurizó con etileno a 1,378 MPa (200 psig). En este ejemplo, la polimerización se llevó a cabo durante 12 minutos, tiempo

- 5 después del cual se enfrió y despresurizó el reactor. Una vez despresurizado el reactor, aunque mantenido a presión positiva vía un flujo ligero de nitrógeno, este producto de macromonomero de polietileno se introdujo en viales cerrados con un septo usando una ligera sobrepresión de nitrógeno gaseoso. Los viales cargados se transfirieron a la caja seca de Vacuum Atmospheres purgada. Se produjeron PEmac-2 y PEmac-3 siguiendo el mismo procedimiento de polimerización, a menos que se diga la contrario. La tabla A lista las condiciones de polimerización usadas para preparar los macromonomeros.

Tabla A

Síntesis de macromonomeros de Vinil-PE con Catalizador 5/Activador B

Muestra	Tiempo, min	Temperatura, (°C)	Rendimiento, g	Productividad, g/mmol/h
PE _{mac} -1	12	100	25	155
PE _{mac} -2	30	80	45	1.395
PE _{mac} -3	60	60	100	3.100

- 10 Las propiedades de estos tres macromonomeros se listan en la Tabla B.

Tabla B: Propiedades de macromonomeros de Vinil-PE

PE _{mac}	¹ H RMN		GPC-DRI, PE Std			DSC
	M _N	% de vinilo	M _N	M _w	M _z	T _m , °C (ΔH, J/g)
PE _{mac} -1	536	93	240	434	751	76,6 (184)
PE _{mac} -2	1.129	93	1.019	4.100	87,175	77,9 (128,8)
PE _{mac} -3	688	94	489 (862) ^a	3.793 (3.793) ^a	235,395 (241,617) ^a	120,5 (199,5)

^avalores de dispersión de la luz de GPC-ED; g'=1,00 (frente a PE std.), datos en esta tabla de la segunda fusión.

Ejemplo 2

- 15 Las polimerizaciones con PE_{mac}'s se efectuaron dentro de una caja seca de Vacuum Atmospheres purgada. El procedimiento de polimerización básica es el siguiente: se colocaron 2,0 g de PE_{mac} en un vial de vidrio de 10 ml secado al horno junto con una barra de agitación revestida con teflón. El vial se calentó a continuación a 85°C (por encima del punto de fusión de este PE_{mac}) sobre una placa caliente. Una vez se fundió el PE_{mac}, se añadieron el catalizador y activador. En varios ejemplos no se añadió disolvente adicional. Los contenidos del vial se agitan durante 1 hora sobre la placa caliente y a continuación se enfrían hasta temperatura ambiente. En la tabla C se proporciona un resumen de las polimerizaciones llevadas a cabo usando los tres PE_{mac}'s.
- 20

Tabla C: resumen de las síntesis de PE_{cepillo} usando PE_{mac}

Ejemplo	PE _{mac}	Catalizador	Act.	Cat/activador (mg) ^a	Tp (°C)	Tiempo (min)	Estado
1	1	1	A	2/3	85	60	Puro
2	1	4/MAO	A	2/0,2/1,6	85	120	Puro
3		4/MAO	A	2/1/2	110	60	Tolueno
4	3 repetido	4/MAO	A	20/0,2/16,1	120	30	Puro
5	3	2	A	2/3,4	165	60	Puro
6	3	1	A	2/3,0	195	60	Puro
7	3	1	A	2/3,0	195	30	Puro
8	3	3	B	2/1	195	60	Tolueno
9	3	3	B	2/1	115	60	Puro

^a el valor en cursiva es el volumen de MAO en ml añadidos además al Activador A.

Tabla D: Análisis de insaturación por ¹H RMN

	PE _{mac} -1	Ejemplo 2t
	Grupos olefínicos por 1.000 carbonos	
Vinilo	30,8	No detectado
Vinileno	0,9	1,0
Vinilideno	No detectado	No detectado
Trisustituido	No detectado	No detectado

5 En la tabla E se proporciona un resumen de los resultados de ¹H RMN registrados para las ocho polymerizaciones con PE_{mac}'s. El porcentaje de las insaturaciones totales que son vinilo ha disminuido desde el intervalo de ~95% a entre 0 (no detectado) y 25%. Teniendo en cuenta los impactos de vinilos residuales así como los vinilenos sin reaccionar, podemos calcular los pesos moleculares promedio en número para las estructuras de cepillo, y estas se tabulan también a continuación.

10 Tabla E: Resumen de resultados de ¹H RMN para polímacromonómeros (PE_{cepillo})

Ejemplo	(Insat/1.000 C)				% de vinilos	DP*	M _N
	Vinilenos	Olefinas	Vinilos	Vinilidenos			¹ H RMN*
1	0,91	0,20	0,04	0,36	2,7	340	9.524
2	1,03	0,07	0,00	0,00	0,00	456	12.727
3	0,60	0,17	0,26	0,01	25	641	17.949
53	1,48	1,15	0,03	0,09	1	184	5.147
6	1,32	0,57	0,47	0,62	16	199	5.577
7	1,49	0,65	0,64	0,80	18	170	4.762
9	0,63	0,25	0,09	0,45	6	376	10256
8	1,48	1,15	0,03	0,09	1	184	5.147

*Grado de polimerización corregido para las contribuciones residuales de vinilo y vinilideno de PE_{mac} sin consumir.

Se muestra el espectro de ^{13}C RMN registrado para el Ejemplo 1 junto con las principales asignaciones de picos, en la Figura 1. Las posiciones y asignaciones de picos de resonancia para el Ejemplo 1 se organizan en la Tabla F. Estas asignaciones e intensidades, con las limitaciones razonables, son consistentes con que el material es un producto que tiene una ramificación en carbonos alternos. La nomenclatura de las asignaciones se describe en la Figura 3.

Tabla F

Asignaciones espectrales de ^{13}C RMN para el Ejemplo 2

ppm*	Tipo de carbono**	Asignación	Área integral***
41,04	CH ₂	$\alpha\alpha$	65
35,57	CH ₂	$\alpha\delta^+$	60
33,20	CH	Punto de ramificación	60
32,22	CH ₂	3S	73
30,72	CH ₂	$\gamma\delta^+$	
29,98	CH ₂	$\delta^+\delta^+$	1.620
29,59	CH ₂	4S	
26,99	CH ₂	$\beta\delta^+$	58
22,91	CH ₂	2S	81
14,24	CH ₃	1S	82

10 *Desplazamientos con relación a la señal de metileno de la cadena principal establecida a 29,98 ppm en tetracloroetano-d₂ a 120°C.

** del experimento de DEPT

***Intensidad del experimento de desacoplamiento restringido (NOE suprimido).

Nomenclatura de la asignación:

15 Los carbonos del metileno se identifican con un par de letras griegas o un número que precede a S. Los símbolos griegos se usan para indicar el número de carbonos a los que está un metileno de un metino en cualquier dirección. Su usa un signo + cuando el metino más cercano está a más de 4 carbonos de distancia del metileno de interés. La terminología "S" identifica carbonos en o cerca del extremo de las cadenas de n-alkilo saturado. El número específica a cuantos carbonos está un metileno del -CH₃ terminal, siendo definido el carbono 1S como carbono terminal. La Figura 3 ilustra esta particular convención de nominación.

20

Tabla G: GPC-3D para cepillos de $(PE_{mac})_x$ preparados con PE_{mac} 's 1 y 3

Ejemplo	1H RMN del cepillo		Momentos del peso molecular, DRI (Viscosimetría)			
	M_N^a	% de vinilo	M_N	M_W	M_z	g'_{vis}
1	9,524	~5	2.766 (29.525)	18.771 (55.732)	35.649 (101.875)	0,131
2	12,727	~0	4.802 (84.641)	56.259 (207.202)	139.819 (462.453)	0,122
11		40	1.371	12.624	24.466	---
3	17,949	25	6.715 (52.631)	41.019 (111.907)	86.999 (198.094)	0,187
10		50	3.325	18.227	80.842	---
5	5,147	1	3.177 (4.420)	8.356 (10.600)	35.673 (46.288)	0,50
6	5,577	16	3.660 (6.149)	13.038 (13.689)	838.876 (103.392)	0,49
7	4,762	18	2.896 (6.691)	9.183 (11.491)	135.219 (63.784)	0,494
9	10,526	6	1.595 (7.937)	10.640 (13.762)	28.794 (26.460)	0,370

En la Tabla G. (g') vis se define como $g' = [\eta_{polimacromonómero}/\eta_{HDPE\ lineal}]$ (1). Los valores están dentro del intervalo de 0,122 a 0,50. Estos valores reflejan la masa relativa de la cadena por unidad de volumen. Debido a su topología, los cepillos son mucho más compactos que el polietileno, y el menor valor de g'_{vis} es comparable a los medidos para poli(deceno-1) y poli(dodeceno-1).

Se sintetizan macromonómeros adicionales en polimerizaciones continuas en un reactor de autoclave continuo de acero inoxidable de 0,5 litros equipado con un agitador, elemento de enfriamiento con agua/calentamiento con vapor de agua y un controlador de presión. El disolvente, macromonómero y comonómero (si lo hay) se enfrían típicamente primero a $-15^\circ C$ previamente a la entrada en un colector de admisión, y a continuación se bombean dentro del reactor. La disolución de catalizador preactivado ((CpMe₅)(1,3-dimetilind)HfMe₂ y tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, en las que Cp=ciclopentadienilo, Me=metilo, Ind=indenilo) se alimenta a un reactor desde una caja seca por medio de bombas de dosificación en una conducción separada. El disolvente (tal como hexanos) se bombea al reactor a una velocidad deseada para controlar el tiempo de residencia. Al reactor se le alimentó primero disolvente, y se calentó a la temperatura deseada y se controló a una presión establecida. Los monómeros y el catalizador se bombearon a continuación al reactor. El caudal de alimentación era constante a $2,23 \times 10^{-7}$ mol/min para todos los experimentos. La velocidad del agitador era suficientemente alta de modo que el reactor funcionó en condiciones de reactor de recipiente agitado continuo. Las muestras de polímero se recogieron cada 20 minutos cada una en una caja de recogida cuando el sistema llegó a un estado estacionario. Los productos se secaron en un horno a vacío. Las reacciones se llevaron a cabo a una presión de 2,411 MPa (350 psig) y en el intervalo de temperatura de 70 a $90^\circ C$. Se proporciona un resumen de las polimerizaciones y datos de caracterización en las Tablas H a L.

Tabla H: Condiciones de síntesis del macromonómero E-co-P

Ejemplo número	Temp. de reacción ($^\circ C$)	Caudal de alimentación de propileno (g/min)	Caudal de alimentación de etileno (SLPM)	Productividad (g polímero/g catalizador)	Conversión (%)
H-1	60	5,09	3	1.773	57,9
H-2	60	5,09	6	3.887	93,8
H-3	60	5,09	9	4.971	93,8
H-4	80	5,09	3	1.639	55,4
H-5	80	5,09	6	2.890	69,7
H-6	80	5,09	9	4.802	90,1

Tabla I: Sumario de insaturaciones en macromonómeros de E-co-P medidas por ^1H RMN

Ejemplo	Insat/1.000 C					DP ^a	MN ^a
	Vinilenos	Olefinas	Vinilos	Vinilidenos	% de vinilos		
H-1	0,06	0,13	16,36	0,35	96,8	19,7	828
H-4	0,28	0,7	19,88	0,54	92,9	15,6	654

^a Calculado suponiendo una insaturación por cadena.

Tabla J. Contenido de etileno en productos de macromonómero de E-P por ^1H RMN.

Muestra	Fracción molar de $\text{C}_2^=$	Fracción en peso de $\text{C}_2^=$
H-1	0,72	0,63
H-4	0,73	0,64

5

Tabla K: momentos de peso molecular de GPC-DRI (LS) de macromonómeros de E-P

	% en peso de $\text{C}_2^=$ ^a	MN	MW	MZ	MWD	g'_{vis}
H-1	63	465	1.229	5.069	2,65	0,678
H-4	64	374	1.035	4247	2,77	0,516

^a Calculado de ^1H RMN, g'_{vis} con relación al estándar de HDPE.

Tabla L: Datos de calorimetría diferencial de barrido

Muestra	% en peso de $\text{C}_2^=$	Cristalinidad, endoterma de fusión
H-1	63	Ancho, pico sub-ambiente
H-2	74	Pico débil a 110°C, pico ancho a ~50°C
H-3	80	Picos débiles a 110, 120°C; pico ancho a ~68°C
H-4	64	Ancho, pico débil a alrededor de 25°C
H-5	78	Pico débil a 112°C; pico ancho a ~58°C
H-6	83	Pico débil a ~111°C; pico ancho a ~68°C

10

Reacciones de polimerización de macromonómero de E-co-P

Se añadió macromonómero a una disolución de catalizador y activador en tolueno (1,1'-difenílmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil)dimetilhafnio y tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio. Todos los catalizadores se disolvieron en tolueno y simplemente se añadieron al macromonómero a la temperatura de polimerización designada.

15

Tabla M: polimerización con macrómeros de la Tabla H

Monómero	Preparación de catalizador μM	Peso de macromonómero de E-co-P, g	Vinilos, mM	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Tiempo, min
H-4	3,32	2,18 g	3,32	85	100
H-4	3,32	3,28 g	5,01	85	100
H-4	3,32	4,36 g	6,67	85	100

Tabla N: polimerización de polimacromonómero de E-co-P

Nº de NB	% en peso de $\text{C}_2=$. ^1H RMN	Mn	Mw por GPC	Mz	g'_{vis} por GPC
H-4	64	70.101	132.006	216.733	0,125
H-4	64	43.164	83.147	136.449	0,132
H-4	64	85.470	157.365	253.983	0,125

5 g'_{vis} con relación al copolímero de EP estándar lineal que tiene 64% de etileno.

REIVINDICACIONES

1. Un polimacromonomero que comprende por lo menos un macromonomero y de 0 a 20% en peso de un comonomero de C_2 a C_{18} , en el que el macromonomero tiene:
 - 5 1) de 20 a 800 átomos de carbono como se determina del Mn por GPC-DRI,
 - 2) un Mn de 280 g/mol o más como se determina de 1H -RMN,
 - 3) un Mw de 400 g/mol o más como se determina por GPC,
 - 4) un Mz de 600 g/mol o más como se determina por GPC,
 - 5) una Mw/Mn de 1,5 o más,
- 10 6) por lo menos 70% de terminaciones de vinilo (como se determina por 1H -RMN) con relación a las insaturaciones totales,
- 7) un punto de fusión (T_m) de 60°C o más o un Hm de 20 J/s o menos como se determina por DSC, segunda fusión, y
- 8) menos de 10% en peso, preferentemente menos de 5% en peso de monómero que contiene grupo aromático basado en el peso del macromonomero como se determina por 1H -RMN; y
- 15 en el que el polimacromonomero tiene:
 - a) un valor de g de menos de 0,6 como se determina por GPC,
 - b) un Mw mayor de 30.000 g/mol como se determina por GPC,
 - c) un Mn mayor de 20.000 g/mol como se determina por 1H -RMN,
 - 20 d) un índice de ramificación ($(g')_{vis}$) de menos de 0,5 como se determina por GPC, y
 - e) un punto de fusión de 50°C o más o un Hm de 20 J/g o menos como se determina por DSC, segunda fusión,
 - f) menos de 25% de terminaciones de vinilo (como se mide por 1H -RMN) con relación a las insaturaciones totales,
 - g) por lo menos 70% en peso de macromonomero, basado en el peso del polimacromonomero,
 - y
 - 25 h) de 0 a 20% en peso de monómero que contiene grupo aromático, basado en el peso del polimacromonomero como se determina por 1H -RMN.
2. El polimacromonomero de la reivindicación 1, en el que el polimacromonomero contiene 0% en peso de monómero que contiene grupo aromático y/o 0% en peso de monómero estirénico.
3. El polimacromonomero de la reivindicación 1 o 2, en el que el polimacromonomero comprende por lo menos 70% en peso de macromonomero que comprende por lo menos 50% en peso de propileno.
- 30 4. El polimacromonomero de la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el polimacromonomero comprende por lo menos 70% en peso de macromonomero que comprende por lo menos 50% en peso de etileno.
5. El polimacromonomero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polimacromonomero comprende dos o más macromonomeros diferentes.
- 35 6. El polimacromonomero de la reivindicación 5, en el que los macromonomeros difieren en peso molecular (Mw) en por lo menos 200 g/mol.
7. El polimacromonomero de la reivindicación 5 o 6, en el que el primer macromonomero tiene un punto de fusión de 60°C o más y el segundo macromonomero tiene un Hm de 20 J/g o menos.
8. Un polimacromonomero que comprende por lo menos un macromonomero y de 0 a 20% en peso de un comonomero de C_2 a C_{18} , en el que el polimacromonomero tiene:
 - 40 a) un valor de g de menos de 0,6 (GPC),
 - b) un Mw mayor de 30.000 g/mol (GPC),
 - c) un Mn mayor de 20.000 g/mol (1H RMN),

- d) un índice de ramificación $(g')_{vis}$ de menos de 0,5 (GPC),
- e) menos de 25% de terminaciones de vinilo (como se mide por 1H RMN) con relación a las insaturaciones totales,
- f) por lo menos 70% de macromonomero, basado en el peso del polimacromonomero,
- y
- 5 g) de 0 a 20% en peso de monómero que contiene grupo aromático, basado en el peso del polimacromonomero (1H RMN); y el macromonomero comprende uno o más de:
- i) co-oligómero de propileno que tiene un Mn de 300 a 30.000 g/mol que comprende de 10 a 90% en moles de propileno y de 10 a 90% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene por lo menos X% de terminaciones de cadena de alilo (con relación a las insaturaciones totales), en el que: 1) $X = (-0,94 (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) + 100)$, cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2) $X = 45$, cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3) $X = (1,83 * (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83)$, cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero; y/o
- 10 ii) oligómero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno y menos de 10% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos 93% de terminaciones de cadena de alilo, un Mn de 500 a 20.000 g/mol, una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,35:1,0, y menos de 1.400 ppm de aluminio; y/o
- 15 iii) oligómero de propileno que comprende por lo menos 50% en moles de propileno y de 10 a 50% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos 90% de terminaciones de cadena de alilo, Mn de 150 a 10.000 g/mol, y una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,3:1,0, en el que los monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes de 0 a 3% en moles; y/o
- 20 iv) oligómero de propileno que comprende por lo menos 50% en moles de propileno y de 0,1 a 45% en moles de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de olefina de C_4 a C_{12} , en el que el oligómero tiene: por lo menos 87% de terminaciones de cadena de alilo (alternativamente por lo menos 90%), un Mn de 150 a 10.000 g/mol, y una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,35:1,0, y/o
- 25 v) oligómero de propileno que comprende por lo menos 50% en moles de propileno y de 0,1 a 45% en peso de etileno, y de 0,1 a 5% en moles de dieno, en el que el oligómero tiene: por lo menos 90% de terminaciones de cadena de alilo, un Mn de 150 a 10.000 g/mol, y una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,7:1 a 1,35:1,0, y/o
- 30 vi) un homooligómero, que comprende propileno, en el que el oligómero tiene: por lo menos 93% de terminaciones de cadena de alilo, un Mn de 500 a 20.000 g/mol, una relación de terminaciones de cadena de isobutilo a grupos vinilo alílicos de 0,8:1 a 1,2:1,0, y menos de 1.400 ppm de aluminio.
9. El polimacromonomero de la reivindicación 8, en el que el macromonomero es un co-oligómero de propileno que tiene un Mn de 300 a 30.000 g/mol que comprende de 10 a 90% en moles de propileno y de 10 a 90% en moles de etileno, en el que el oligómero tiene por lo menos X% de terminaciones de cadena de alilo (con relación a las insaturaciones totales), en el que: 1) $X = (-0,94 (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) + 100)$, cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el co-oligómero, y 2) $X = 45$, cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el co-oligómero, y 3) $X = (1,83 * (\% \text{ en moles de etileno incorporado}) - 83)$, cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el co-oligómero.
- 35
10. El polimacromonomero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los macromonomeros son líquidos a 25°C.
- 40
11. Un procedimiento para producir los polimacromonomeros de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende poner en contacto macromonomero y hasta 40% en peso de comonomero de C_2 a C_{18} con un sistema catalizador capaz de polimerizar macromonomero terminado en vinilo, en el que el macromonomero tiene:
- 1) de 20 a 800 átomos de carbono (Mn por GPC-DRI),
- 45 2) un Mn de 280 g/mol o más (1H -RMN),
- 3) un Mw de 400 g/mol o más (GPC),
- 4) un Mz de 600 g/mol o más (GPC),
- 5) una Mw/Mn de 1,5 o más,
- 6) por lo menos 70% de terminaciones de vinilo (como se mide por 1H -RMN) con relación a las insaturaciones totales,
- 50

7) un punto de fusión (T_m) de 60°C o más o un Hm de 20 J/s o menos (como se determina por DSC, segunda fusión), y

8) menos de 20% en peso de monómero que contiene grupo aromático ($^1\text{H-RMN}$);

5 en condiciones de polimerización de una temperatura de 60 a 130°C y un tiempo de reacción de 1 a 90 minutos, en el que la relación molar de todo el comonómero presente en el reactor a todo el macromonómero presente en el reactor es 3:1 o menos y en el que la conversión de macromonómero a polimacromonómero es 70% en peso o más; y

obtener un polimacromonómero que tiene:

a) un valor de g de menos de 0,6 (GPC),

10 b) un M_w mayor de 30.000 g/mol (GPC),

c) un M_n mayor de 20.000 g/mol ($^1\text{H-RMN}$),

d) un índice de ramificación (g'_{vis}) de menos de 0,5,

e) un punto de fusión de 50°C o más o un Hm de 20 J/g o menos (DSC, segunda fusión),

f) menos de 25% de terminaciones de vinilo (como se mide por $^1\text{H-RMN}$) con relación a las insaturaciones totales,

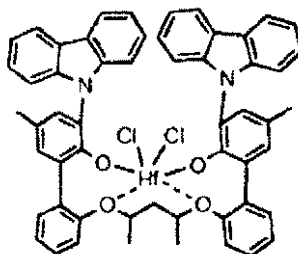
15 g) por lo menos 70% en peso de macromonómero, basado en el peso del polimacromonómero,

y

h) de 0 a 20% en peso de monómero que contiene grupo aromático, basado en el peso del polimacromonómero.

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el grado de polimerización del polimacromonómero es 6 o más, preferentemente 100 o más.

20 13. El procedimiento de la reivindicación 11 o 12, en el que el sistema catalizador capaz de polimerizar macromonómero terminado en vinilo comprende el compuesto representado por la fórmula:



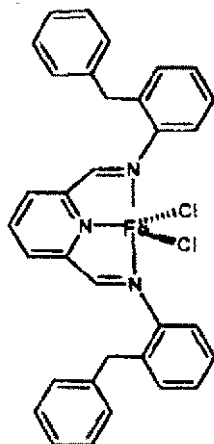
14. El procedimiento de la reivindicación 11 o 12, en el que el sistema catalizador capaz de polimerizar macromonómero terminado en vinilo comprende uno o más de:

25 dimetilsilil(ciclopentadienil)(ciclododecilamido)dimetiltitanio, dibencilmetil(ciclopentadienil)(fluorenil)dimetilhafnio, difenilmetil(ciclopentadienil)(fluorenil)dimetilhafnio, dimetilgermaniobisindenildimetilhafnio, dicloruro de rac-dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)circonio, rac-dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)dimetilcirconio, dicloruro de rac-dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, rac-dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)dimetilhafnio, rac-dimetilsililbis(indenil)dimetilhafnio, dicloruro de rac-dimetilsililbis(indenil)hafnio, rac-dimetilsililbis(indenil)dimetilcirconio, dicloruro de rac-dimetilsililbis(indenil)circonio, dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)metal; dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(indenil)metal; rac-dimetilsilanodiilbis(indenil)dimetilmetal; dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(tetrahidroindenil)metal; rac-dimetilsilanodiilbis(indenil)dietilmetal, y rac-dibencilsilanodiilbis(indenil)dimetilmetal; en el que el metal se escoge de Zr, Hf, o Ti; y el activador se escoge de:

30 tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio, tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, perfluorotetrafenilborato de trifenilcarbonio, perfluorotetrafenilborato de dimetilanilinio, bis(pentafluorofenil)bis(perfluoro-2-naftil)borato de 4-terc-butilanilinio, (pentafluorofenil)tris(perfluoro-2-naftil)borato de 4-terc-butilanilinio, tetraquis(perfluoro-2-naftil)borato de dimetilanilinio, tetraquis(3,5(pentafluorofenil)perfluorofenil)borato de dimetilanilinio, y tris-perfluorofenil boro.

35

40 15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, que comprende adicionalmente preparar el macromonómero poniendo en contacto monómero con un sistema catalizador que comprende activador y catalizador representado por la fórmula:



o $\text{rac-Me}_2\text{Si-bis(2-R-indenil)MX}_2$ o $\text{rac-Me}_2\text{Si-bis(2-R,4-Ph-indenil)MX}_2$, en las que R es un grupo alquilo, Ph es fenilo o fenilo sustituido, M es Hf, Zr o Ti, y X es un halógeno o un grupo alquilo.

Figura 1

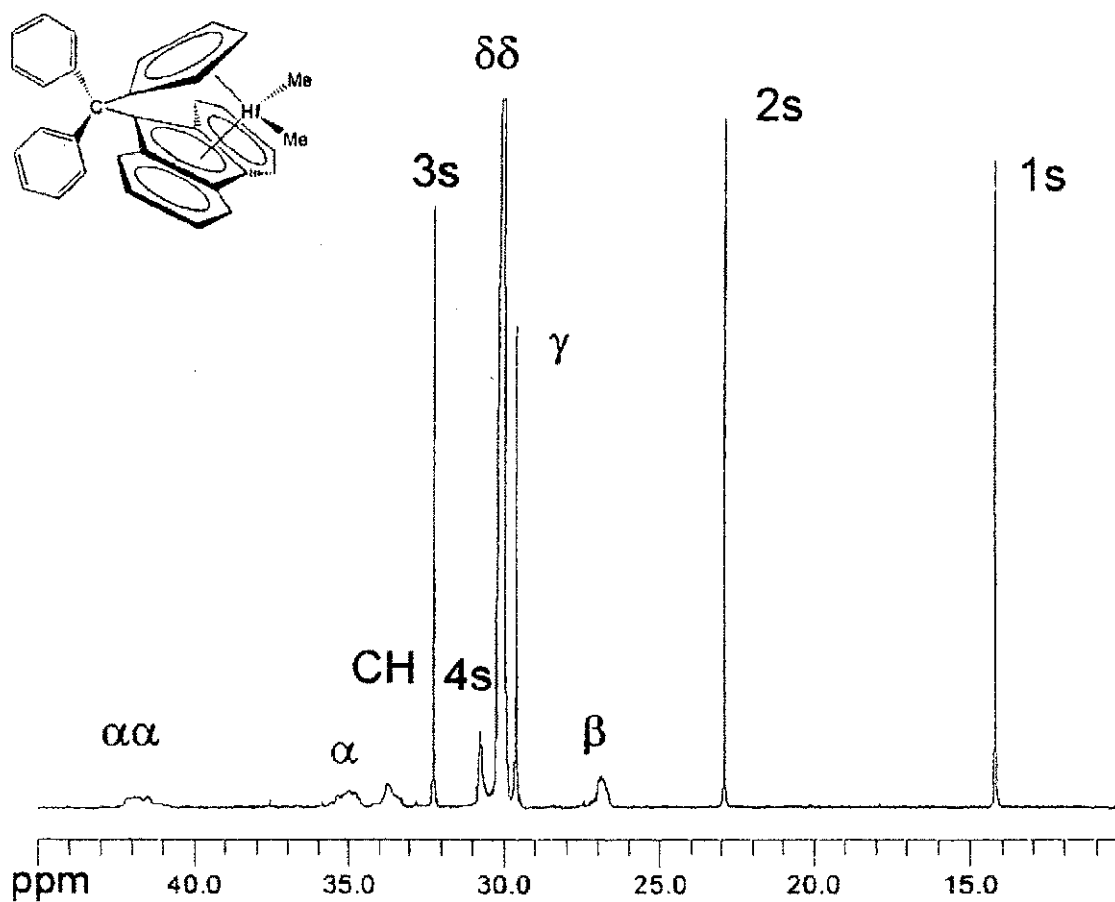


Figura 2

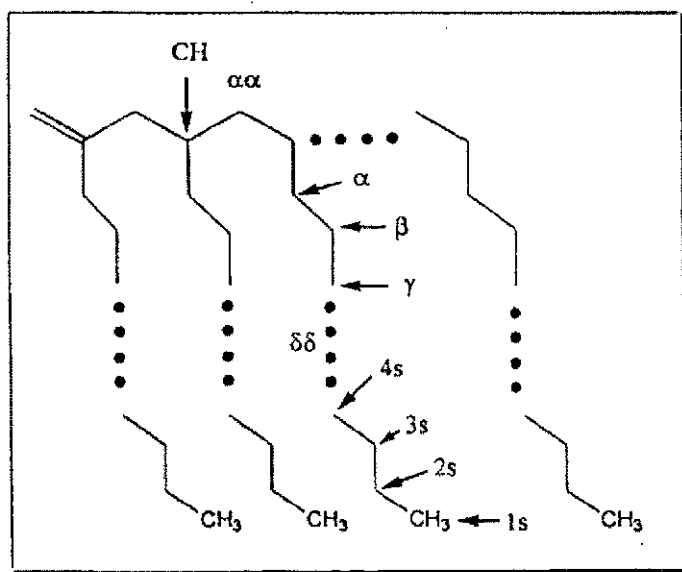


Figura 3

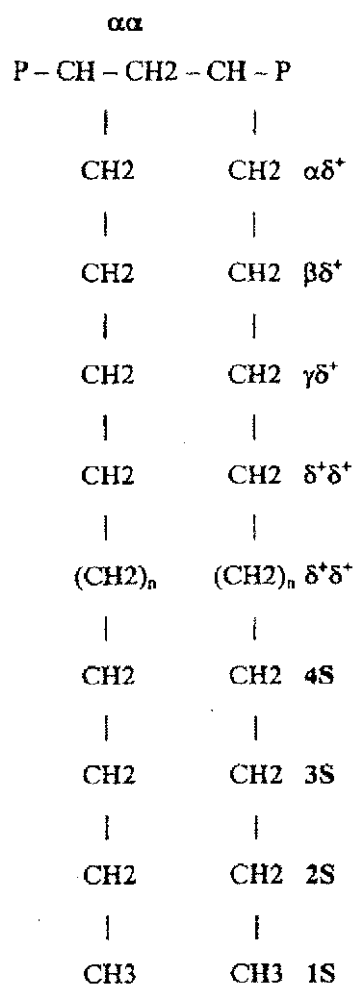


Figura 4

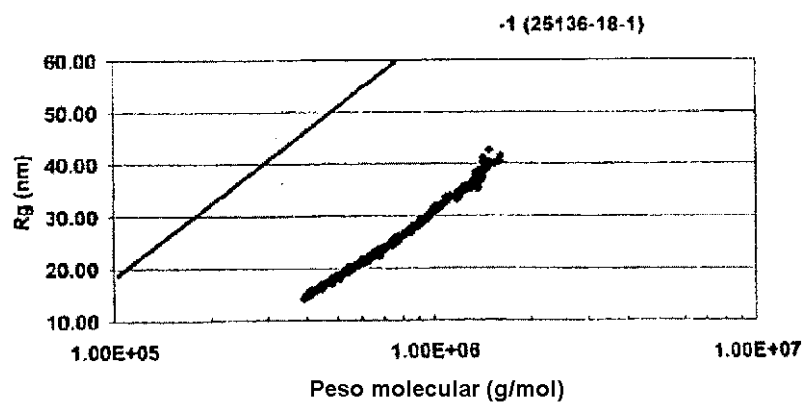


Figura 5

