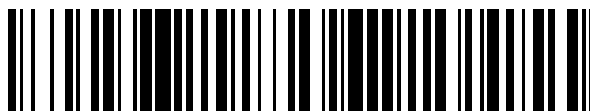


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 568**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2008 E 08851607 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2212359**

54 Título: **Copolímeros de propileno-alfa-olefina con ramificación de cadena larga**

30 Prioridad:

**19.11.2007 US 988999 P**

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

**20.12.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUGHES, MORGAN, M.;  
ANSEMS, PATRICIA;  
IVERSON, CARL, N.;  
MADENJIAN, LISA, S. y  
VANDER LENDE, DANIEL, D.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 435 568 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

Copolímeros de propileno-alfa-olefina con ramificación de cadena larga

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a polímeros de propileno. En un aspecto, la invención se refiere a polímeros de propileno que tienen una ramificación de cadena larga (LCB) mientras que en otro aspecto, la invención se refiere a polímeros de propileno preparados en un proceso en disolución a temperatura elevada que usa una composición de catalizador que comprende un complejo metálico del Grupo 4 de un ariloxiéter polivalente.

### Antecedentes de la invención

Los polímeros de propileno, tanto homopolímeros como copolímeros, se conocen bien en la técnica, y los métodos de preparación y usos son muchos y variados. Dependiendo, entre otras cosas, de su contenido de composición (por ejemplo, la naturaleza y cantidad del(de los) monómero(s) a partir del(de los cuales) se prepara el polímero), estructura (por ejemplo, la manera en la que se disponen las propias unidades procedentes de los monómeros para dar lugar a una cadena polimérica), etc., el polímero de propileno tendrá propiedades deseables o no deseables para una aplicación concreta. Una propiedad, actualmente una combinación de propiedades, importante para los procesos de los polímeros de propileno es su capacidad de procesado, por ejemplo, el comportamiento de afinamiento por cizalladura y la resistencia del polímero en masa fundida en estado fundido.

Una clase de copolímeros de propileno es la que se describe en el documento USP 6.525.157. Estos copolímeros de etileno-propileno, cuando se producen en presencia de un catalizador de metaloceno y un activador, en un reactor individual de estado estacionario, muestran un equilibrio de módulo flexural, resistencia a la tracción y elasticidad. Estos copolímeros están sustancialmente libres de unidades procedentes de dieno, y exhiben suavidad, resistencia a la tracción y elasticidad.

Otra clase de copolímeros de propileno más interesante que exhibe una amplia gama de propiedades deseables es la que se describe en el documento USP 6.960.635. Estos polímeros se caracterizan por comprender al menos aproximadamente 60 por ciento en peso (% en peso) de unidades procedentes de propileno, aproximadamente 0,1-0,35 % en peso de unidades procedentes de etileno, y de 0 a aproximadamente 35 % en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros insaturados, con la condición de que el porcentaje en peso combinado de unidades procedentes de etileno y comonómero insaturado no supere aproximadamente 40. Estos copolímeros también se caracterizan por tener al menos una de las siguientes propiedades: (i) picos de <sup>13</sup>C RMN que corresponden a un regio-error de aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, los picos de aproximadamente igual intensidad, y (ii) un índice de asimetría, *S*<sub>ix</sub>, mayor que aproximadamente -1,20.

Aunque la capacidad de procesado de estos y otros polímeros de propileno es buena, existe un interés continuo por hacerlos mejores, en particular con respecto al afinado por cizalladura y la resistencia en masa fundida. El aumento de estos atributos de la capacidad de proceso aumenta la tasa con la cual se puede procesar el polímero para dar lugar a una película, fibra, o artículos sometidos a extrusión o moldeados por inyección.

Un método para aumentar la capacidad de procesado de un polímero es a través del uso de aditivos, por ejemplo, estearato de calcio, sobre un fluoroelastómero. No obstante, este método, simplemente se suma al coste del proceso, y estos aditivos se pueden formar sobre las superficies de extrusión del equipo de procesado.

Otro método consiste en introducir una ramificación de cadena larga en la estructura del polímero. Aunque se conoce la ramificación de cadena larga en polipropileno, normalmente es el resultado de una modificación de post-polimerización de la cadena polimérica, por ejemplo, sometiendo el polipropileno a radiación de haz de electrones, acoplamiento de azida, etc. Con el fin de introducir la ramificación de cadena en la cadena principal de polipropileno durante la polimerización, normalmente se requiere el uso de un dieno u otro expansor de cadena. El polipropileno que contiene una ramificación de cadena larga como consecuencia de la polimerización en el interior del reactor sin el uso de un expansor de cadena, por ejemplo, un dieno, no resulta práctico desde el punto de vista comercial.

### Sumario de la invención

En una realización la invención es un interpolímero de propileno sustancialmente isotáctico de acuerdo con la reivindicación 1, tiene una ramificación de cadena larga, y que comprende (A) al menos 60 por ciento en peso (% en peso) de unidades procedentes de propileno, y (B) entre más que cero y 40 % en peso de unidades procedentes de etileno, caracterizándose además el interpolímero de propileno por una relación *g'* menor que 1, preferentemente menor que 0,95, más preferentemente menor que 0,85 e incluso más preferentemente menor que 0,80, medida al peso molecular medio expresado en número del interpolímero (*M*<sub>n</sub>). En otra realización, el interpolímero de propileno isotáctico se caracteriza por ambas propiedades.

En otras realizaciones, los interpolímeros de propileno isotácticos se caracterizan además por al menos una viscosidad intrínseca menor que 0,35 a log<sub>10</sub> de peso molecular medio expresado en peso de 5,5, y un grado de

endurecimiento por deformación de entre mayor que 1,2 y 20. En una realización, los interpolímeros de propileno isotácticos se caracterizan por ambas de las propiedades mencionadas.

En otras realizaciones, los interpolímeros de propileno isotácticos se caracterizan además por al menos una de las siguientes propiedades:

- 5 (a) Un peso molecular medio ponderal (Mw) de al menos 50.000 gramos por mol (g/mol);
- (b) Un Mw/Mn de menos que 4;
- (c) Una velocidad de cizallamiento crítica al comienzo de la fractura superficial de la masa fundida (OSMF) de al menos 4,000 seg<sup>-1</sup>;
- (e) Un I10/I2 a 230°C mayor o igual que ( $\geq$ ) 5,63;
- 10 (f) Un % de cristalinidad nominal en peso de más de 0 a 40% en peso; y, preferiblemente,
- (g) Un solo punto de fusión, medido por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

15 En otra realización, se prepara el polímero por medio de un proceso de polimerización de propileno y al menos uno de etileno y una  $\alpha$ -olefina C4-30 en condiciones de polimerización en disolución continua en presencia de una composición de catalizador que comprende un complejo de hafnio de un ariloxiéter polivalente. El catalizador incluye un cocatalizador de activación, y las condiciones de polimerización incluyen típicamente una temperatura de 120 a 250°C y una presión de 100 kPa a 300 MPa. El proceso para preparar los interpolímeros de propileno de la presente invención no requiere el uso de un dieno u otro expansor de cadena.

20 Los interpolímeros de propileno de la presente invención exhiben un comportamiento de afinado por cizalladura más elevado, resistencia en masa fundida más elevada y mejor procesado, en comparación con los interpolímeros de propileno de composición y estructura similar pero sin ramificación de cadena larga. Estas mejoras tienen valor comercial en aplicaciones de extrusión tales como extrusión por soplado y perfilado (por ejemplo, mejor estabilidad de burbujas, mejor retención de la forma y menor fractura en masa fundida superficial). Estas mejoras permiten el procesado de estos polímeros con tasas de producción más elevadas para los artículos sometidos a extrusión incluyendo películas, fibras, láminas y tubos. Otras aplicaciones comerciales incluyen alambres y cables (termoplásticos y reticulados), moldeo por soplado, polioxipropileno orientado biaxialmente (BOPP), películas sometidas a mono- y co-extrusión, películas coladas sometidas a mono- y co-extrusión, fibras no tejidas elásticas, fibras de mono-filamento y de bi-componente y espumas (tanto termoplásticas como reticuladas). Otras aplicaciones comerciales para los interpolímeros de propileno de la presente invención incluyen como componente en las dispersiones de poliolefina, en mezcla con varios polietilenos (por ejemplo, polietileno de alta densidad), modificación de varios polímeros por impacto, capas-de unión en estructuras de película (en particular tras polimerización por injertado) y como aditivos y/o como componentes de mezcla para varias composiciones poliméricas con el fin de mejorar una o más propiedades (por ejemplo, aptitud para ser pintado, suavidad, rigidez, etc.) de las composiciones.

### Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 es un gráfico log-log que presenta comparaciones de reología mecánica dinámica (DMS) entre el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 4.

La Figura 2 es un gráfico de Mark-Houwink de log de la viscosidad intrínseca frente a log de peso molecular del Ejemplo Comparativo 1 y de los Ejemplos de la Invención 1-3.

40 La Figura 3 es un gráfico que presenta los datos de resistencia en masa fundida (fuerza frente a velocidad) del Ejemplo Comparativo 1 y de los Ejemplos de la Invención 1-4.

Las Figuras 4A y 4B son gráficos que presentan las condiciones de procesado del extrusor (momento frente a velocidad del husillo) del Ejemplo Comparativo 1 y de los Ejemplos de la Invención 1-3.

La Figura 5 es un gráfico que presenta el rendimiento de extrusión (momento frente a velocidad del husillo) de los Ejemplos Comparativos 4-5 y del Ejemplo de la Invención 7.

45 Las Figuras 6A-6C son microfotografías de la superficie de tuberías obtenidas a partir de la extrusión de los polímeros de los Ejemplos Comparativos 4-5 y del Ejemplo de la Invención 7, respectivamente,

Las Figuras 7A-7B son gráficos de barras que presentan la formación de bloques a largo plazo (en forma de resistencia de rendimiento no confinado) del Ejemplo Comparativo 6 y de los Ejemplos de la Invención 8-10, y Ejemplo Comparativo 6 y Ejemplos de la Invención 11-14, respectivamente.

Las Figuras 8A-8C son espectrografías de Infrarrojos de Transformada de Fourier (FTIR)/cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) que muestran el contenido de etileno frente a  $\log_{10}$  del peso molecular de las muestras 15 y 16 de la invención, respectivamente, y la muestra comparativa CE8.

Las Figuras 9A y 9B ilustran un dispositivo de viscosidad extensional usado en los Ejemplos.

5 La Figura 10 es una representación de viscosidad extensional medida a 180 °C para el ejemplo comparativo CE1.

La Figura 11 es una representación de viscosidad extensional medida a 180 °C para la muestra 1 a una temperatura de reactor de 130 °C.

La Figura 12 es una representación de viscosidad extensional medida a 180 °C para la muestra 4 a una temperatura de reactor de 165 °C,

10 La Figura 13 es una representación de viscosidad extensional medida a 180 °C para el ejemplo comparativo CE10.

### Descripción detallada de la realización preferida

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos se refieren a la tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualesquiera referencias a un Grupo o Grupos deben ser al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para la numeración de los grupos. A menos que se afirme lo contrario, implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son corrientes en la fecha de presentación de esta descripción. Se proporcionan los números dentro de la presente descripción para, entre otras cosas, el contenido de etileno, la ramificación de cadena larga, isotacticidad, peso molecular y caudal en masa fundida y varios parámetros de proceso.

20 Según se usa con respecto a un compuesto químico, a menos que se indique específicamente lo contrario, el singular incluye todas las formas isoméricas y vice versa (por ejemplo, "hexano" incluye todos los isómeros de hexano de forma individual y colectiva). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan de manera intercambiable para referirse a compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El término "átomo" se refiere al componente más pequeño de un elemento, independientemente del estado iónico, es decir, de si porta o no la misma carga o una carga parcial o se encuentra unido a otro átomo. El término "heteroátomo" se refiere a un átomo diferente de carbono o de hidrógeno. Los heteroátomos preferidos incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al., Sn, As, Se y Ge. El término "amorfo" se refiere a un polímero que no presenta un punto de fusión cristalino determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o una técnica equivalente.

30 El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen únicamente átomos de hidrógeno y de carbono, incluyendo especies ramificadas y no ramificadas, saturadas y no saturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, alcadieno, cicloalqueno, cicloalcadieno, arilo y alquino. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilos. Las expresiones "heteroátomo que contiene hidrocarbilo" o el término "heterohidrocarbilo" se refieren a grupos univalentes en los cuales al menos un átomo diferente de hidrógeno o carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno. El término "hidrocarbilo" se refiere a grupos que contienen uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos, pero sin ningún átomo de hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo así como los enlaces entre dos heteroátomos cualesquiera pueden ser un enlace covalente sencillo o múltiple o un enlace de coordinación u otro enlace dador. De este modo, el grupo alquilo sustituido con heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido con arilo, heteroarilo sustituido con alquilo, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbaborilo, dihidrocarbifosfino, dihidrocarbiamino, trihidrocarbilsililo, hidrocarbilitio o hidrocarbilseleno se encuentra dentro del alcance del término heteroalquilo. Ejemplos de grupos heteroalquilo específicos incluyen grupos cianometilo, benzometilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.

45 El término "aromático" se refiere a un sistema de anillo poliatómico, cíclico, conjugado que contiene electrones  $(4\delta+2)\pi$ , en los que  $\delta$  es un número entero mayor o igual que 1. El término "condensado", según se usa con respecto a un sistema de anillo que contiene dos o más anillos cíclicos poliatómicos significa que, con respecto a al menos dos de sus anillos, se incluye al menos una parte de átomos adyacentes en ambos anillos. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático monovalente que pueden ser anillos aromáticos individuales o anillos aromáticos múltiples que se condensan juntos, unidos covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los ejemplos de anillo(s) aromático(s) incluyen fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.

55 "Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono están sustituidos por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalo (por ejemplo, CF<sub>3</sub>), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que se condensan a anillo(s) aromáticos, unidos covalentemente o enlazados a un grupo común en un resto metileno o etileno. El grupo

de enlace común puede ser también un carbonilo como en benzofenona, u oxígeno como en difeniléter o nitrógeno como en difenilamina.

5 ""Mezcla" y "mezcla polimérica" significan una composición de dos o más polímeros. Dicha combinación puede ser o no miscible. Dicha combinación puede tener o no separación de fases. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como viene determinado por medio de espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos-x y cualesquiera otros métodos conocidos en la técnica.

10 El término "polímero" se refiere a un compuesto macromolecular preparado por medio de polimerización de uno o más monómeros. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros. El término "interpolímero" se usa de manera intercambiable con el término copolímero para referirse a polímeros que incorporan en forma polimerizada al menos dos monómeros copolimerizables diferentes. El monómero o los monómeros menos prevalentes del interpolímero resultante son denominados generalmente con el término "comonómero". La longitud de cadena de las ramificaciones de cadena larga resultantes referidas anteriormente es, por consiguiente, más larga que la longitud de carbono resultante de la polimerización de cualquier monómero añadido deliberadamente, y en particular, es más larga que 1 carbono para copolímeros de propileno/etileno. La presencia de ramificación de cadena larga también se puede detectar por medio de una mayor sensibilidad de cizalladura del polímero, como se describe en el documento. EP-A-608.369, y en otras referencias, o se puede determinar por medio de Proporción de Índice en Masa Fundida (MIR), una proporción de viscosidades de polímero en masa fundida bajo cargas diferentes, I10/I2.

20 La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica común que se puede usar para examinar la fusión y cristalización de polímeros semi-cristalinos. Los principios generales de las mediciones de DSC y de las aplicaciones de DSC para estudiar los polímeros semi-cristalinos se describen en textos normalizados (por ejemplo, E. A. Turi. ed. "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, 1981).

25 El término "cristalinidad" se refiere a la regularidad de la configuración de los átomos o moléculas que forman una estructura cristalina. Se puede examinar la cristalinidad del polímero usando DSC. Tme significa la temperatura a la cual finaliza la fusión y Tmax significa la temperatura de fusión máxima, ambas determinadas por el especialista en la técnica de análisis con DSC usando los datos de la etapa de calentamiento final. Un método apropiado para el análisis de DSC usa un modelo Q1000™ DSC de TA Instruments, Inc. La calibración del DSC se lleva a cabo de la siguiente manera. En primer lugar, se obtiene una línea base por medio de calentamiento de la célula desde -90 °C hasta 290 °C sin ninguna muestra en la cazoleta de DSC de aluminio. Posteriormente, se analizan 7 miligramos de muestra de indio puro por medio de calentamiento hasta 180 °C, enfriamiento hasta 140 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min seguido del mantenimiento de la muestra isotérmicamente a 140 °C durante 1 minuto, seguido de calentamiento de la muestra desde 140 °C hasta 180 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Se determinan el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio, y se comprueba que están dentro de 0,5 °C desde 156,6 °C para el comienzo de la fusión y dentro de 0,5 J/g desde 28,71 J/g para el calor de fusión. 30 Posteriormente, se analiza agua desionizada por medio de enfriamiento de una gota pequeña de muestra pura en la cazoleta de DSC desde 25 °C hasta -30 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min. Se mantiene la muestra isotérmicamente a -30 °C durante 2 minutos y se calienta hasta 30 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min. Se determina y comprueba el comienzo de la fusión para que esté dentro de 0,5 °C a partir de 0 °C.

35 Se someten a presión las muestras de polímero para dar lugar a una película fina a una temperatura de 190 °C. Se pesan aproximadamente de 5 a 8 gramos de muestra y se colocan en una cazoleta de DSC. Se dobla hacia adentro un borde de la cazoleta para garantizar una atmósfera cerrada. Se coloca la cazoleta de muestra en la células DSC y posteriormente se calienta a una tasa elevada de aproximadamente 100 °C/min hasta una temperatura de aproximadamente 30 °C por encima de la temperatura de fusión del polímero. Se mantiene la muestra a esta temperatura durante aproximadamente 3 minutos. Posteriormente, se enfría la muestra a una tasa de 10 °C/min hasta -40 °C y se mantiene isotérmicamente a esta temperatura durante 3 minutos. Por consiguiente, se calienta la muestra a una tasa de 10 °C/min hasta que se completa la fusión. Se analizan las curvas de entalpía en cuanto a la temperatura de fusión máxima, temperaturas de comienzo y temperatura de cristalización máxima, calor de fusión y calor de cristalización, Tme, Tmax, y otra cantidad de interés descrita a partir de las correspondientes en el documento USP 6.960.635. El factor que se usa para convertir calor de fusión en cristalinidad en porcentaje en peso nominal es de 165 J/g = 100 % en peso de cristalinidad. Con este factor de conversión, se calcula la cristalinidad total del copolímero basado en propileno (unidades: cristalinidad en porcentaje en peso) como calor de fusión dividido entre 165 J/g y multiplicado por 100 por ciento. 40 45 50

"Unidad mer" significa esa parte de un polímero procedente de una molécula de reactivo individual. Por ejemplo, la unidad mer de etileno tiene la fórmula general -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>--.

55 "Polipropileno" o "polímero de propileno" significa un polímero que tiene al menos la mitad de su unidad mer procedente de propileno. Estos incluyen también copolímeros de propileno con uno o más monómeros con los cuales es copolimerizable (es decir, propileno) tal como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, uno o más dienos conjugados o no conjugados, y combinaciones de dos o más de estos monómeros.

"Secuencias sustancialmente isotácticas" y términos similares significan que las secuencias tienen una fracción molar de triada isotáctica (mm) medida por medio de  $^{13}\text{C}$  RMN mayor que 0,70, preferentemente mayor que 0,80, más preferentemente mayor que 0,85 y del modo más preferido mayor que 0,90. La triada isotáctica se conoce bien en la técnica, y se describe por ejemplo en el documento USP 5.504.172 y en el documento WO 00/01745 que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de unidad de triada en la cadena molecular del copolímero determinada por medio de espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN. Los espectros de RMN se determinan como se muestra a continuación,

La espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  es uno entre los distintos métodos conocidos en la técnica de medir la incorporación de comonomeros en un polímero. Se describe un ejemplo de esta técnica para la determinación del contenido de comonomeros para copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina en Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201 - 317 (1989)). El procedimiento básico para determinar el contenido en comonomero de un interpolímero olefínico implica obtener el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  bajo condiciones en las que la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra. Los métodos para asegurar esta proporcionalidad son conocidos en la técnica e implican la concesión de un tiempo suficiente para la relajación después de un pulso, el uso de técnicas de desacoplamiento selectivo, agentes de relajación, y otros similares. La intensidad relativa de un pico o grupo de picos se obtiene en la práctica a partir de su integral generada por ordenador. Después de obtener el espectro e integrar los picos, se asignan los picos asociados al comonomero. Esta asignación se puede hacer por referencia a espectros conocidos o a la bibliografía, o por síntesis y análisis de compuestos modelo, o mediante el uso de comonomero marcado isotópicamente. El porcentaje en moles de comonomero se puede determinar por medio de la proporción de integrales que corresponden al número de moles de comonomero con respecto a las integrales que corresponden al número de moles del comonomero isotópicamente marcado.

Los datos se recogen por medio de un espectrómetro Varian UNITY Plus 400 MHz, correspondiendo a una frecuencia de resonancia de  $^{13}\text{C}$  de 100,4 MHz. Los datos se adquieren usando un desacoplamiento de  $^1\text{H}$  dirigido, 4000 transiciones por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 segundos, anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de archivo de 32 K de puntos de datos, con la sonda calentada hasta 130 °C. Se prepara la muestra añadiendo 3 ml de mezcla 50/50 de tetracloroetano- $d_2$ /ortodichlorobenceno que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) sobre 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. El espacio en cabeza del tubo se purga de oxígeno por desplazamiento con nitrógeno puro. Se disuelve la muestra y se homogeneiza por medio de calentamiento del tubo y sus contenidos a 150 °C con reflujo periódico iniciado por medio de pistola térmica.

Después de la recogida de datos, se refieren los desplazamientos químicos internamente a la pentada mmmm a 21,90 ppm. La isotacticidad a nivel de triada (mm) se determina a partir de las integrales de metilo que representan la triada mm (de 22,5 a 21,28 ppm), la triada mr (de 21,28-20,40 ppm) y la triada rr (20,67-19,4 mm). El porcentaje de tacticidad mm se determina dividiendo la intensidad de triada mm entre la suma de las triadas mm, mr y rr. Para los copolímeros de propileno-etileno, se corrigen las regiones integrales en cuanto a etileno y regio-error restando la contribución usando técnicas de RMN normalizadas, una vez que se han identificado los picos. Esto se puede conseguir, por ejemplo, analizando una serie de copolímeros de diferentes niveles de incorporación de monómero, por medio de las aportaciones de la bibliografía, por medio de marcaje isotópico, u otros medios que se conocen en la técnica.

Generalmente, las "condiciones de polimerización" se refieren a temperatura, presión, contenido de monómero (incluyendo concentración de monómero), concentración de catalizador, concentración de cocatalizador, conversión de monómero, contenido de polímero (ó sólidos) de la mezcla de reacción u otras condiciones que tengan influencia en las propiedades del polímero resultante. Por medio de operación de acuerdo con las condiciones de polimerización prescritas de la invención, se pueden preparar polímeros de alto peso molecular con elevadas actividades de catalizador, bajo uso de cocatalizador, elevada conversión de monómero, y elevado contenido de sólidos en el reactor. En particular, son posibles actividades (basadas en el peso de polímero con respecto al peso de metal de transición) mayores que 0,5, preferentemente mayores que 0,55 e incluso más preferentemente mayores que 0,6, gramos por microgramo (g/ $\mu\text{g}$ ).

Los interpolímeros de propileno de la presente invención se caracterizan por comprender (A) entre 60 y menos que 100, preferentemente entre 80 y 99 y más preferentemente entre 85 y 99 % en peso, de unidades procedentes de propileno, y (B) entre más que cero y 40, preferentemente entre 1 y 20, más preferentemente entre 4 y 16 e incluso más preferentemente entre 4 y 10 % en peso de unidades procedentes de al menos uno de etileno y/o  $\alpha$ -olefina C4-30, interpolímero de propileno que contiene una media de al menos 0,001, preferentemente una media de al menos 0,005 y más preferentemente una media de al menos 0,01, ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos totales. El número máximo de ramificaciones de cadena larga en el interpolímero de propileno no es crítico para la definición de la presente invención, sino que normalmente no supera 3 ramificaciones de cadena larga/1000 átomos de carbono totales.

Las  $\alpha$ -olefinas C4-30 que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-

octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno y vinilciclohexano.

El término "lineal" según se usa en la presente memoria significa que el polímero de propileno no tiene ramificación de cadena larga. Es decir, las cadenas poliméricas que comprenden el polímero lineal en bloques presentan una ausencia de ramificación de cadena larga, como por ejemplo los polímeros de propileno aleatorios tradicionales preparados usando procesos de polimerización de Ziegler-Natta (por ejemplo, el documento USP 4.612.300).

El término "cadena principal" se usa con referencia a una molécula discreta, y el término "polímero" o "polímero en bloque" se usa en sentido convencional para referirse al polímero formado en un reactor. Para considerar que un polímero tiene una ramificación de cadena larga, el polímero debe tener al menos suficientes moléculas con ramificación de cadena larga de forma que la ramificación media de cadena larga del polímero en bloques sea de al menos una media de 0,001 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos totales (incluyendo tanto la cadena principal como los carbonos de la ramificación).

El "polímero en bloques" significa el polímero que es el resultado de un proceso de polimerización, e incluye moléculas que tienen tanto ausencia de ramificación de cadena larga como también moléculas que tienen ramificación de cadena larga. Por tanto, un polímero en bloques incluye todas las moléculas formadas durante la polimerización. Para los interpolímeros de propileno que contienen ramificación de cadena larga, no todas las moléculas tendrán una ramificación de cadena larga sino que un número suficiente de moléculas tendrá una ramificación de cadena larga de manera que el contenido medio de ramificación de cadena larga del polímero en bloques afecte de manera positiva a la reología en masa fundida (es decir, propiedades de fractura en masa fundida).

Como se ha comentado anteriormente, ramificación de cadena larga (LCB) significa una longitud de cadena mayor que la que resulta de la incorporación del comonomero a la cadena principal del polímero. Ramificación de cadena corta (SCB) significa una longitud de cadena de dos (2) carbonos menos que el número de carbonos del comonomero. Por ejemplo, un interpolímero de propileno/1-octeno de la presente invención tiene cadenas principales con ramificaciones de cadena larga de al menos siete (7) carbonos de longitud, pero estas cadenas principales también tienen ramificaciones de cadena corta de únicamente seis (6) carbonos de longitud. Por el contrario, un interpolímero de propileno/1-hexeno de la presente invención tendrá ramificaciones de cadena larga de al menos cinco (5) carbonos de longitud pero ramificaciones de cadena corta de únicamente cuatro (4) carbonos de longitud.

El documento USP 4.500.648 muestra que se puede representar la frecuencia de ramificación de cadena larga (LCB) por medio de la ecuación  $LCB = b/M_w$  en la que  $b$  es el número medio de peso de las ramificaciones de cadena larga por molécula y  $M_w$  es el peso molecular medio expresado en peso. Los promedios de peso molecular y las características de ramificación de cadena larga vienen determinados por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y métodos de viscosidad intrínsecos.

Como se ha sugerido con anterioridad, la presencia de ramificación se puede determinar en los copolímeros de propileno/etileno por medio de un número de métodos que usan espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{13}C$  (RMN) y se cuantifica usando el método descrito por Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, V. 2 & 3, p, 285-297).

Como cuestión práctica, la espectroscopia convencional de RMN de  $^{13}C$  no puede determinar la longitud de la ramificación de cadena que supera seis átomos de carbono. No obstante, existen otras técnicas conocidas útiles para determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga en los interpolímeros de propileno/etileno. Dos de dichos métodos son cromatografía de permeabilidad de gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeabilidad de gel acoplada con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes se ha documentado bien en la técnica. Véase, por ejemplo, Zimm, G.H. y Stockmayer, W, H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) pp. 103-112.

El método de GPC con detector triple para la cuantificación de ramificación de cadena larga se describe claramente por parte de Wood-Adams, Paul M.; Dearly, John M.; deGroot, A. Willem; Redwine, O. David, en Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behaviour of Polyethylene, Macromolecules (2000), 33(20), 7489-7499, Esto se acopla con la técnica descrita por medio de Scholte y col. en Journal of Applied Polymer Science, Vol, 29, 3763-3782 (1984) que muestra al experto en la técnica el modo de llevar a cabo una corrección simple para los copolímeros aleatoriamente ramificados.

Los interpolímeros de propileno de la presente invención se caracterizan además por tener una resistencia a la fractura en masa fundida. Se usa una representación gráfica de tensión de cizallamiento aparente frente a la velocidad de cizallamiento aparente para identificar los fenómenos de fractura del fundido. Según Ramamurthy, en The Journal of Rheology, 30(2), 337-357, 1986, por encima de un cierto caudal crítico, las irregularidades del

material extruído observadas se pueden clasificar en términos generales en dos tipos principales: fractura superficial del fundido y fractura severa del fundido.

5 La fractura superficial del fundido se produce en condiciones de flujo aparentemente estable y oscila en detalle desde la pérdida de brillo de película especular hasta la forma más severa de "piel de tiburón." El comienzo de la fractura en masa fundida en superficie (OSMF) se caracteriza al comienzo de la pérdida de brillo de la fracción sometida a extrusión, momento en el que se puede detectar la rugosidad superficial de la fracción sometida a extrusión por medio de aumento de 40 veces.

10 Los interpolímeros de propileno se caracterizan además por tener un I10/I2 a 230 °C (determinado por medio de ASTM D-1238) mayor o igual que ( $\geq$ ) 5,63, preferentemente de 6,5 a 15, y más preferentemente de 7 a 10. La distribución de peso molecular (Mw/Mn o MWD), medida por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), viene definida por medio de la ecuación:  $Mw/Mn \leq (I10/I2) 4,63$ , y está preferentemente entre 1,5 and 2,5. Normalmente, el peso molecular de la distribución de peso es preferentemente unimodal. La proporción de I10/I2 indica el grado de ramificación de cadena larga, es decir, cuanto mayor sea la proporción I10/I2, mayor será la ramificación de cadena larga en el polímero.

15 Los interpolímeros de propileno de la presente invención tienen un flujo apropiado inesperadamente elevado, cuando el valor de I10/I2 a 230 °C del polímero es esencialmente independiente del índice de polidispersidad (es decir, Mw/Mn) del polímero. Esto contrasta con las poli(resinas de propileno) que tienen propiedades reológicas tales que para aumentar el valor de I10/I2, también es preciso aumentar el índice de polidispersidad.

20 Normalmente, el peso molecular medio expresado en peso (Mw) de los interpolímeros de propileno de la presente invención es de al menos 50.000, más típicamente de al menos 100.000 e incluso más normalmente de al menos 200.000, gramos por mol (g/mol). El Mw máximo puede variar con un conjunto de variables, por ejemplo, las condiciones de polimerización, comonomeros, agentes de transferencia de cadena, etc., pero normalmente el máximo no excede de 1.000.000, más normalmente no supera 750.000 e incluso más normalmente no supera 500.000 g/mol.

25 La polidispersidad o la distribución de peso molecular (MWD o Mw/Mn) de los interpolímeros de propileno de la presente invención es normalmente menor que 4, más normalmente menor que 3,5 y todavía más normalmente menor que 2,8. La densidad de estos polímeros (determinada según ASTM D-792-00, Método B) está normalmente entre 0,85 y 0,90, más normalmente entre 0,0855 y 0,895 e incluso más normalmente entre 0,86 y 0,89 gramos por centímetro cúbico (g/cc).

30 Los interpolímeros sustancialmente isotácticos de la presente invención exhiben un grado de endurecimiento por deformación de entre mayor que 1,2 y 2,0. En una realización, el grado de endurecimiento por deformación es preferentemente de al menos 1,5, más preferentemente de al menos 1,9 e incluso más preferentemente de al menos 2,0. En otra realización, el grado máximo de endurecimiento por deformación es preferentemente menor que 15 y más preferentemente menor que 10. El endurecimiento por deformación viene determinado por medio del procedimiento descrito en las Realizaciones Específicas.

35 El peso molecular medio expresado en peso del polímero (Mw) se mide por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), una técnica que se describe en el documento USP 5.272.236. Alternativamente, se puede emplear el índice en masa fundida I2, I10 or I21, medido, por ejemplo, de acuerdo con ASTM D-1238 a 230°C, como indicativo del peso molecular. Generalmente, el índice en masa fundida está relacionado con el peso molecular del polímero. Cuanto mayor es el peso molecular del polímero, menor es el índice en masa fundida, aunque la relación no sea necesariamente lineal. Normalmente, la conversión del monómero se mide por medio de cromatografía de gases (GC) o análisis espectroscópico de infrarrojos (IR) de la mezcla de reacción que abandona el reactor usando una sonda insertada en el interior del reactor o el interior de la corriente de efluente procedente del reactor.

45 Los catalizadores usados para preparar los polímeros de la invención son complejos metálicos de hafnio de un ariloxiéter polivalente. Los catalizadores confieren una ramificación de cadena larga a los polímeros, y exhiben una elevada actividad y buena estabilidad a temperaturas elevadas. Estos catalizadores comprenden un metal del Grupo 4, preferentemente hafnio, sometido a formación de complejo con un ligando de ariloxiéter y activado con un activador o un cocatalizador. Los complejos metálicos son capaces de producir polímeros a partir de mezclas monoméricas que contienen propileno que tienen un peso molecular extremadamente elevado e isotacticidad, con eficacias de catalizador mayores que 0,5 g de polímero/ $\mu$ g de metal, permitiendo de este modo el uso de un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular sin sacrificar la distribución de peso molecular. Preferentemente, se usa una cantidad suficiente de agente de transferencia de cadena de forma que tenga lugar una disminución sustancial de peso molecular (> 30 por ciento), en comparación con una polimerización comparativa sin el uso de agente de transferencia de cadena. Cuando el agente de transferencia de cadena es hidrógeno, se usa al menos 0,01 por ciento en moles (basado en propileno), y se usa un máximo de 2 por ciento en moles. Se pueden preparar polímeros altamente isotácticos, con niveles elevados de agentes de transferencia de cadena, permitiendo al mismo tiempo polímeros de distribución estrecha de peso molecular y usando niveles bajos de activadores de alumoxano. Generalmente, el uso de niveles elevados de agente de transferencia de cadena con catalizadores más



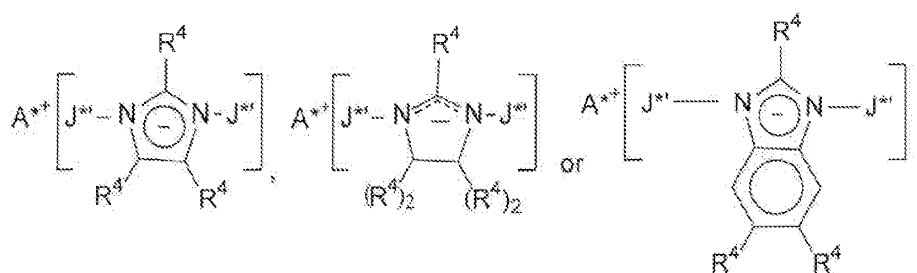
convencionales tiene como resultado la producción de polímeros que tienen distribuciones ampliadas de peso molecular.

Los complejos metálicos se activan de varias formas para dar lugar a compuestos de catalizador que tienen un sitio de coordinación vacante que dará lugar a la coordinación, inserción y polimerización de monómeros polimerizables por adición, especialmente olefina(s). Para los fines de la presente memoria descriptiva de patente y de las reivindicaciones adjuntas, el término "activador" o "cocatalizador" significa cualquier compuesto o componente o método que puede activar el complejo metálico de la forma anterior. Ejemplos no limitantes de activadores apropiados incluyen ácidos de Lewis, activadores iónicos no coordinantes, activadores ionizantes, compuestos organometálicos y combinaciones de las sustancias anteriores capaces de convertir el complejo metálico neutro en especies catalíticamente activas,

En una realización de la invención, la activación del catalizador puede implicar la formación de especies catiónicas, parcialmente catiónicas o zwitteriónicas, por medio de transferencia de protón, oxidación y otro proceso de activación apropiado. La presente invención se puede llevar a cabo y se permite completamente, independientemente de si como resultado del proceso de activación, se generan o no especies identificables catiónicas, parcialmente catiónicas o zwitteriónicas, denominándose también el proceso como "proceso de "ionización" o "proceso de activación iónica".

Los cocatalizadores ionizantes pueden contener un protón activo, o algunos otros cationes asociados con, pero no coordinados o débilmente coordinados a un anión del compuesto ionizante. Dichos compuestos se describen en las publicaciones europeas EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277 003 y EP-A-277004, y en los documentos USP 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124. Entre los activadores anteriores se prefieren sales que contienen un catión de amonio, especialmente las que contienen cationes de metilbis(octadecil)-amonio y metilbis(tetradecil)-amonio y un anión no coordinante, especialmente un anión tetraquis(perfluoro)arilborato, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato. El catión puede comprender una mezcla de grupos hidrocarbilo de diferente longitud. Por ejemplo, el catión de amonio protonado procedente de la amina de cadena larga disponible comercialmente que comprende una mezcla de dos grupos alquilo C14, C16 o C18 y un grupo metilo. Dichas aminas se encuentran disponibles en Chemtura Corp., con el nombre comercial de Kemamine™ T9701 y en Akzo-Nobel con el nombre comercial de Armeen™ M2HT. Un activador de sal de amonio preferido es tetraquis(pentafluorofenil)borato de metil di(alquilo C14-20)amonio.

También se pueden usar los métodos de activación que usan compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero que son capaces de formar composiciones activas de catalizador, tales como sales de ferrocenio de los aniones no coordinantes anteriores, y se describen en los documentos EP-A-426637, EP-A-573403 y USP 5.387.568. También se incluye el uso de ácidos fuertes de Lewis, especialmente compuestos de tris(perfluoro)aril boro, tal como tri(pentafluorofenil)borano, que son capaces de abstracción de grupos de ligandos, especialmente un ligando hidrocarbilo, formándose de este modo un contra anión no coordinante para el derivado del complejo metálico.



en la que:

A\*+ es un catión, especialmente un catión que contiene un protón, y preferentemente es un catión de trihidrocarbilo amonio que contiene uno o dos grupos alquilo C10-40, especialmente un catión de metildi(alquilo C14-20)amonio catión,

R4, de forma independiente en cada aparición, es hidrógeno o halo, grupo hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililo (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar hidrógeno, preferentemente un alquilo C1-20, y

J\* es tri(pentafluorofenil)borano o tri(pentafluorofenil)aluminio.

Ejemplos de estos activadores de catalizador incluyen sales de trihidrocarbilo amonio, especialmente, sales de metildi(alquilo C14-20)amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,

- bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,  
 5 bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,  
 10 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida,  
 15 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,  
 20 bis(tris(pentafluorofenil)aluman)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluman)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-dimetilbencimidazolida, y  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida.

25 Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. La invención también contempla combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase por ejemplo, el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y los documentos USP 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe la activación de compuestos de catalizador con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos, describiendo el documento WO 99/18135 el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento EP-A-781299 describe el uso de una sal de sillio en combinación con un anión compatible no coordinante. Otros activadores o métodos para activar un compuesto de cocatalizador se describen por ejemplo en los documentos USP 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981 y publicación PCT WO 98/32775.

35 Otra clase apropiada de activadores organometálicos o cocatalizadores son los aluminóxanos, también denominados alquilaluminóxanos. Los alumoxanos son activadores muy conocidos para su uso con compuestos catalizadores de tipo metalocénico para preparar catalizadores de la polimerización de adición. Existe una variedad de métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados, incluyendo los ejemplos no limitantes de los mismos que se describen en los documentos USP 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; las publicaciones europeas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218; y la publicación PCT WO 94/10180. Alumoxanos preferidos son alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente metilalumoxano modificado con trialkil(C3-6)aluminio, incluyendo metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio, disponible comercialmente como MMAO-3A o metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio, disponible comercialmente como MMAO-12, de Akzo Nobel, Inc.

45 Dentro del alcance de la presente invención se encuentra el uso de alumoxano(s) o alumoxano(s) modificado(s) como activador o como componente terciario en el proceso inventado. Es decir, se puede usar el compuesto solo o

en combinación con otros activadores, bien neutros o iónicos, tales como compuestos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)amonio, compuestos de trisperfluoroarilo, aniones de heteroborano polihalogenados como se describe en el documento WO 98/43983, y combinaciones de dos o más de estos materiales. Cuando se usa como componente terciario, la cantidad empleada de alumoxano es generalmente menor que la necesaria para activar eficazmente el complejo metálico cuando se emplea solo. En esta realización, es posible que alumoxano no contribuya significativamente a la actual activación del catalizador. Sin oponerse a lo anterior, no necesariamente se excluye cierta participación del alumoxano en el proceso de activación.

Alumoxanos apropiados incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO) así como también alumoxanos modificados con ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con trihidrocarbilaraluminio, tri(hidrocarbilar)aluminio- halogenado o tri(hidrocarbilar)boro halogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado. Dichos cocatalizadores de activación se han comentado previamente, entre otras publicaciones, en el documento USP 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379. Compuestos de alumoxano modificado con ácido de Lewis son metalumoxano modificado con tri(i-butil)aluminio y metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio que contiene de 10 a 30, preferentemente de 15 a 30, preferentemente de 15 a 25 % en moles de contenido de i-butilo y de 10 a 20, preferentemente, de 12 a 18 por ciento en moles de contenido de n-octilo, respectivamente, estando los porcentajes molares basados en el contenido total de ligando alquilo. El alumoxano o el activador de alumoxano modificado con ácido de Lewis se utiliza preferentemente en proporciones molares de co-catalizador:catalizador de 20-200, más preferentemente de 20-150, y del modo más preferido de 20-80.

Debido a la capacidad para ser activado a niveles relativamente bajos de cocatalizadores de alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis al tiempo que se mantiene la eficacia del catalizador, los presentes complejos de hafnio pueden lograr niveles reducidos de productos de cocatalizador en el polímero resultante, junto con una formación de ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Esto a su vez permite que los polímeros se empleen en aplicaciones demandadas tales como las que requieren elevada claridad o baja constante dieléctrica.

En una realización preferida, el presente proceso comprende polimerizar propileno y al menos un etileno y una  $\alpha$ -olefina C4-30 usando un complejo metálico de hafnio y de 10 a 200 moles por mol de hafnio de un alumoxano, en condiciones de polimerización en disolución continua a una temperatura de 120 a 250 °C, preferentemente de 130 a 250 °C, en condiciones de elevada conversión de propileno (> 75 %, preferentemente 80 %) para preparar un polímero que comprende, en forma polimerizada, de 60 a menos de 100, preferentemente de 80 a 99 por ciento en peso de unidades procedentes de propileno, y de más de cero a 40, preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 4 a 16 e incluso más preferentemente de 4 a 10 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C4-30.

En general, se puede determinar la conversión del monómero por medio de medición de los contenidos de reactor de una corriente representativa del efluente que abandona el reactor. Métodos apropiados para determinar la concentración de monómero incluyen espectroscopia IR que usan una sonda inmersa en los contenidos del reactor o una muestra apropiada de los contenidos. Una técnica apropiada usa espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier (FTNIR). Se calcula el contenido de sólidos del reactor en base al polímero (sólidos) producido, o también se puede medir directamente por medio del uso de mediciones de viscosidad o densidad de los contenidos del reactor.

De manera apropiada, se pueden emplear procesos de polimerización de reactor múltiple en la presente invención. Ejemplos incluyen los sistemas que se describen en el documento USP 3.914.342, entre otros. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo, empleándose al menos una composición de catalizador de acuerdo con la presente invención en al menos uno de los reactores. Uno o ambos reactores pueden contener al menos dos catalizadores que tienen diferente capacidad de incorporación de monómero y/o diferente capacidad de formación de peso molecular.

En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente elevado ( $M_w$  de 100.000 a más de 1.000.000, más preferentemente de 200.000 a 500.000) mientras que en el segundo reactor se forma un producto de un peso molecular relativamente bajo ( $M_w$  de 2.000 a 300.000). Ambos productos de reactor pueden tener densidades similares o diferentes y/o contenido de elastómero. El producto final es una mezcla de dos efluentes de reactor que se combinan antes de la desvolatilización para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos en forma de mezcla polimérica dentro del reactor).

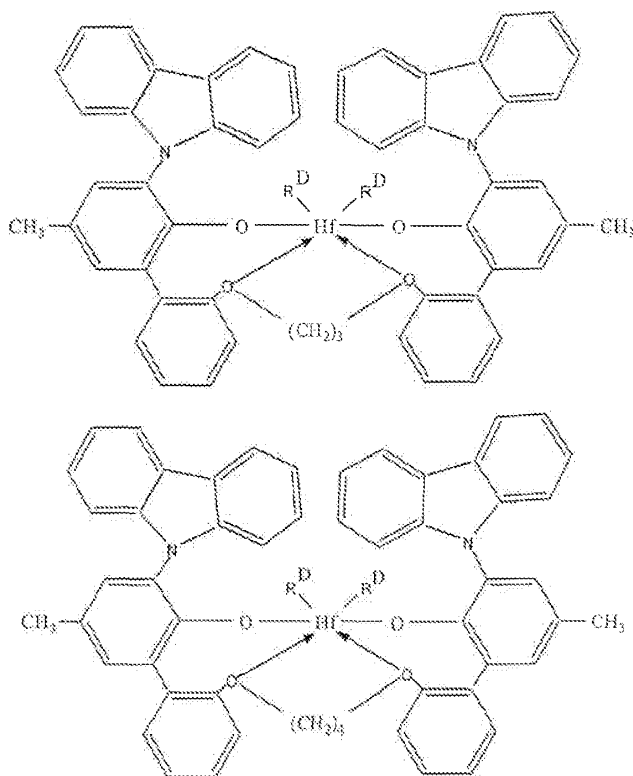
En otra realización, se puede usar un reactor para preparar un homopolímero de propileno de alto peso molecular mientras que se emplea el segundo reactor para preparar un copolímero de propileno y etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C1-30, o un interpolímero de propileno, etileno y/o una  $\alpha$ -olefina C4-30, y uno o más dienos. Dicho proceso de reactor dual permite la preparación de productos modificados por impacto o de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores se conectan en serie, es decir, el efluente del primer reactor se introduce en el segundo reactor y se añade monómero puro, disolvente y/o hidrógeno de manera opcional al segundo reactor. Se ajustan las condiciones del reactor de manera que la proporción en peso del polímero producido en el primer reactor con respecto al producto en el segundo reactor esté idealmente dentro del intervalo de 5:95 a 95:5. El anterior

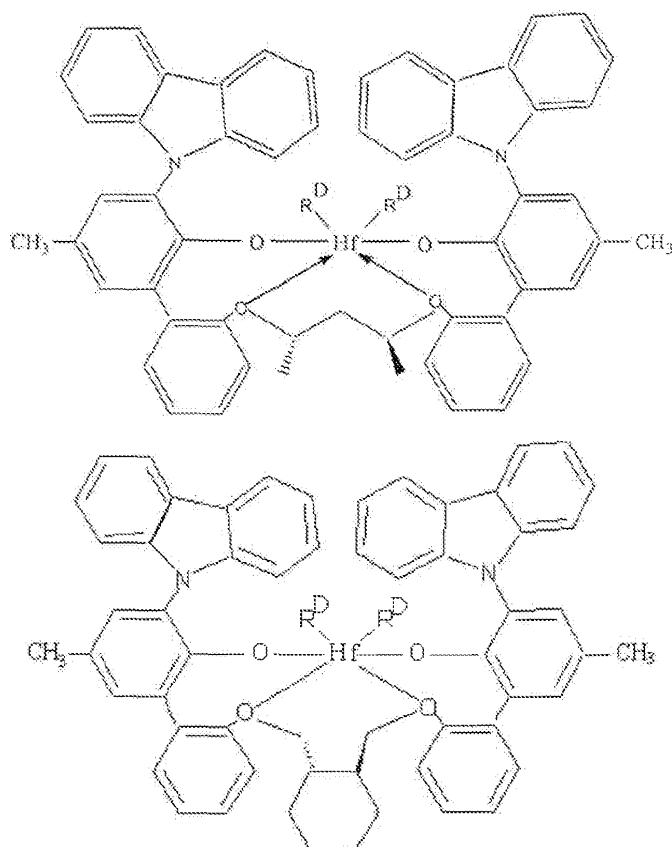
proceso de reactor dual es capaz de producir mezclas poliméricas dentro del reactor que tienen una distribución de peso molecular ampliada o índice de polidispersidad (PDI). Los polímeros preferidos preparados de la forma anterior tienen un PDI de 2,8 a 10,0, más preferentemente de 3,0 a 7,0.

En otra realización, uno de los reactores del proceso de polimerización, incluyendo el primero o los dos reactores que operan en serie, contiene un catalizador heterogéneo Ziegler-Natta o un catalizador que contiene cromo, tal como uno de los numerosos catalizadores conocidos en la técnica. Ejemplos de catalizadores Ziegler-Natta incluyen catalizadores basados en titanio sobre un soporte de  $MgCl_2$  y de manera adicional comprenden compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace de aluminio-alquilo. Catalizadores de Ziegler-Natta apropiados y su preparación incluyen los descritos en los documentos USP 4.612.300, 4.330.646 y 5.869.575. Catalizadores basados en cromo apropiados se describen en los documentos USP 4.981.927, 4.835.219, 4.564.660, 4.173.548 y 3.953.413.

Los procesos de catalizador múltiples de reactor individual también son útiles en la presente invención. En una realización, se introducen dos o más catalizadores en el interior de un reactor individual en condiciones de elevada conversión de monómero en las cuales cada catalizador produce inherentemente diferentes productos poliméricos. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente elevado ( $M_w$  de 100.000 a más de 1.000.000, más preferentemente de 200.000 a 500.000) a partir de un catalizador mientras se forma un producto de peso molecular relativamente bajo ( $M_w$  de 2.000 a 300.000) a partir del otro catalizador. Ambas composiciones de catalizador pueden tener una capacidad de formación de polímero similar o diferente, comprendiendo al menos una de ellas un complejo de metal como se ha descrito anteriormente. El polímero resultante tendrá propiedades que dependen de la proporción de los dos catalizadores que se empleen en el reactor individual. Combinaciones apropiadas de peso molecular de polímero, capacidad de incorporación de comonómero, procesos y proporciones de catalizadores para dichos productos se describen en el documento USP 6.924.342. Debido a la compatibilidad única de las presentes composiciones de catalizador con otros catalizadores de polimerización de olefinas, incluyendo catalizadores de Ziegler/Natta, la segunda composición de catalizador puede comprender un complejo metálico, como se ha descrito anteriormente, un metaloceno u otro complejo metálico que contiene un grupo ligando con enlace- $\pi$  (incluyendo complejos metálicos de geometría impedida) o un complejo metálico que contiene un grupo de ligando de heteroátomo polivalente, especialmente complejos basados en piridilamina o imidizolamina y complejos metálicos del Grupo 4 basados en bifenilfenol ligado con oxígeno tetradentado.

Los complejos metálicos apropiados para su uso de acuerdo con la presente invención incluyen compuestos que corresponden a la fórmula:





en la que, RD independientemente de cada aparición, es cloro, metilo o bencilo.

Ejemplos específicos de complejos metálicos apropiados son los siguientes compuestos:

- 5 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilhafnio (IV) dimetilo y bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilentrans-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV) dimetilo.

De manera conveniente, los complejos metálicos anteriores se pueden preparar por medio de procedimientos normalizados de metalación e intercambio de ligando que implican una fuente de un metal de transición y una fuente de ligando polifuncional. Las técnicas empleadas son las mismas o análogas a las descritas, entre otras publicaciones, en los documentos USP 6.827.976 y US2004/0010103.

El complejo metálico se activa para formar una composición de catalizador activa por medio de la combinación con el cocatalizador. La activación puede tener lugar antes de la adición de la composición de catalizador al reactor con o sin la presencia de otros componentes de la mezcla de reacción, o in situ a través de la adición por separado del complejo metálico y la activación del cocatalizador al reactor.

- 15 Los polímeros de la invención se pueden emplear de forma útil en una variedad de procesos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa de una película de multicapa preparada por medio de procesos de revestimiento por colada, soplado, calandria o extrusión (las películas ejemplares incluyen películas de invernadero, películas de sellado térmico, películas retráctiles que incluyen películas retráctiles de claridad, películas de laminado, películas con orientación biaxial, revestimiento por extrusión, revestimientos, revestimientos de claridad, películas de sobre envoltura y películas agrícolas); artículos moldeados, tales como artículos roto-moldeados, moldeados por inyección o moldeados por soplado; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las películas de monocapa y multicapa se pueden preparar de acuerdo con estructuras de película y métodos de fabricación descritos en la patente de EE.UU. N°. 5.685.128. Las composiciones termoplásticas que comprenden polímeros de la presente invención incluyen mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, cargas, agentes de reticulación, agentes esponjantes y plastificantes.

- De particular utilidad son las fibras de multi-componente tales como fibras de núcleo/cubierta, que tienen una superficie externa que comprende al menos en parte uno o más polímeros de la invención. Las fibras que se pueden preparar a partir de los presentes polímeros incluyen fibras cortadas, estopa, de multi-componente, de cubierta/núcleo, rizadas y de monofilamento. procesos apropiados de formación de fibras incluyen técnicas de unión por hilado, soplado en masa fundida como se describe en los documentos USP 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566 y

4.322.027, fibras unidas por gel como se describe en el documento USP 4.413.110, telas tejidas y no tejidas como se describe en el documento USP 3.485.706, o estructuras preparadas a partir de dichas fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoconformados, formas sometidas a extrusión, incluyendo extrusiones de perfil y co-extrusiones, artículos sometidos a calandria, y fibras estiradas, rizadas o hilos rizados.

Los polímeros de la presente invención también son útiles para operaciones de revestimiento de alambres y cables, así como en la extrusión de láminas para operación de conformación a vacío, y conformación de artículos moldeados, incluyendo el uso de moldeo por inyección, procesos de moldeo por soplado o procesos de roto-moldeo. Las composiciones que comprenden los polímeros olefínicos también se pueden conformar en artículos fabricados, tales como los mencionados previamente usando técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales que son bien conocidas por los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefinas.

Las dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) también se pueden conformar usando los polímeros de la presente invención o formulaciones que los comprenden. También se pueden formar materiales sometidos a formación de espuma que comprenden los polímeros de la invención, como se describe en la solicitud PCT N°. 2004/027593, expedida el 25 de agosto de 2004. Otras espumas incluyen espuma de alta resistencia, espuma blanda, espuma rígida, espuma reticulada, espuma de alta resistencia para aplicaciones de almohadillado, y espuma para aislamiento acústico.

Las aplicaciones de moldeo incluyen moldeo por inyección; moldeo por soplado; y moldeo por extrusión, por ejemplo, una tubería, incluyendo una tubería de agua potable y una tubería de alta presión. Artículos moldeados ejemplares incluyen botellas, envases de comida congelada y varias partes del interior y exterior de automóviles; y artículos termoconformados, especialmente copas y planchas, bandejas y recipientes.

Los polímeros también se pueden reticular por cualquier medio conocido, tal como el uso de una técnica de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulación. Los polímeros también se pueden modificar químicamente tal como por medio de injertado (por ejemplo, mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos, u otro agente de injertado), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

Los polímeros de polipropileno de la presente invención se pueden mezclar con otros polímeros para formar, entre otras cosas, fibras útiles, películas y artículos moldeados. Polímeros apropiados para la mezcla con los polímeros de polipropileno de la presente invención se encuentran disponibles comercialmente a partir de una variedad de suministradores que incluyen, pero sin limitarse a, otras poliolefinas tales como polímero de etileno (por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), ULDPE, polietileno de densidad media (MDPE), LLDPE, HDPE, polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado, polímero de etileno sustancialmente lineal, polímero de etileno modificado por injertado, interpolímeros de etileno-estireno, interpolímero de acetato de etileno, interpolímero de ácido etileno acrílico, interpolímero de acetato de etileno, interpolímero de ácido etileno metacrílico, ionómero de ácido etileno metacrílico), interpolímeros de multi-bloques de olefina, policarbonato, poliestireno, polipropileno convencional (por ejemplo polipropileno homopolimérico, copolímero de polipropileno, interpolímero de polipropileno en forma de bloques aleatorio), poliuretano termoplástico, poliamida, interpolímero de ácido poliláctico, polímero de bloques termoplástico (por ejemplo, copolímero de butadieno y estireno, copolímeros de tribloques de estireno, butadieno y estireno, copolímero de tribloques de estireno etileno-butileno y estireno), copolímero de bloques de poliéter (por ejemplo, PEBAX), polímero de copoliéster, polímeros en forma de bloques de poliéster/poliéter (por ejemplo, HYTEL), interpolímero de etileno y monóxido de carbono (por ejemplo, copolímero de etileno/monóxido de carbono (ECO), terpolímero de etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono (EAACO), terpolímero de etileno/ácido metacrílico/monóxido de carbono (EMAACO), terpolímero de etileno/acetato de vinilo/monóxido de carbono (EVACO) y estireno/monóxido de carbono (SCO)), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno clorado y sus mezclas. En otras palabras, los copolímeros de propileno-etileno (P-E) usados en la práctica de la presente invención pueden ser una mezcla de dos o más poliolefinas, o una mezcla de una o más poliolefinas con uno o más polímeros diferentes de una poliolefina. Si el copolímero de P-E usado en la práctica de la presente invención es una mezcla de una o más poliolefinas con uno o más polímeros diferentes de una poliolefina, entonces el copolímero P-E comprende al menos 1, preferentemente al menos 50 y más preferentemente al menos 90 % en peso, del peso total de la mezcla.

Los interpolímeros de multi-bloque de olefina que se pueden usar como componentes de mezcla en la práctica de la invención, se ejemplifican por medio de copolímeros de multi-bloque preparados con dos catalizadores que incorporan cantidades diferentes de comonomero, y estos componentes tienen una proporción en peso de bloques de 95:5 a 5:95. Representativos de estos interpolímeros de multi-bloque de olefinas son los interpolímeros de multi-bloques de olefina fabricados y comercializados por The Dow Chemical Company con el nombre comercial de INFUSEtm.

De manera deseable, los copolímeros de multi-bloque de etileno tiene un contenido de etileno de 20 a 90 por ciento, opcionalmente, un contenido de dieno de 0,1 a 10 por ciento, y un contenido de alfa-olefina de 10 a 80 por ciento, basado en el peso total del polímero. Más preferentemente, los copolímeros de multi-bloque tienen un contenido de etileno de 60 a 90 por ciento, un contenido de dieno de 0,1 a 10 por ciento, y un contenido de alfa-olefina de 10 a 40 por ciento, basado en el peso total del polímero. Los polímeros preferidos son polímeros de alto peso molecular, que

5 tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) de 10.000 a 2.500.000, preferiblemente de 20.000 a 500.000, más preferiblemente de 20.000 a 350.000; una polidispersidad menor que 3,5, más preferentemente menor que 3 y tan baja como 2; y una viscosidad de Mooney (ML (1+4)<sub>125</sub> C.) de 1 a 250. Más preferentemente, dichos polímeros tienen un contenido de etileno de 65 a 75 por ciento, un contenido de dieno de 0 a 6 por ciento, y un contenido de alfa-olefina de 20 a 35 por ciento.

10 Normalmente, los copolímeros de multi-bloque de etileno también tienen una densidad menor que 0,90, preferentemente menor que 0,89, más preferentemente menor que 0,885, incluso más preferentemente menor que 0,88 e incluso más preferentemente menor que 0,875 g/cc. Normalmente, el copolímero de etileno tiene una densidad mayor que 0,85 y más preferentemente mayor que 0,86 g/cc. La densidad se mide por medio del procedimiento ASTM D-792. Los copolímeros multibloque de etileno de baja densidad se caracterizan en general por ser amorfos, flexibles y por tener buenas propiedades ópticas, por ejemplo, alta transmisión de luz UV y visible, y baja turbidez.

15 Los copolímeros de multi-bloque de etileno útiles en la práctica de la invención normalmente tienen un punto de fusión menor que 125. El punto de fusión se mide por medio de un método de calorimetría de barrido diferencial (DSC) que se describe en los documentos WO 2005/090427 (US2006/0199930). Los copolímeros de multi-bloque de etileno con un bajo punto de fusión normalmente exhiben propiedades deseables de flexibilidad y termoplaticidad útiles en la fabricación de los módulos de la presente invención.

20 Los copolímeros multibloque de etileno empleados en la práctica de esta invención, y su preparación y empleo, están descritos con mayor detalle en los documentos WO 2005/090427, US2006/0199931, US2006/0199930, US2006/0199914, US2006/0199912, US2006/0199911, US2006/0199910, US2006/0199908, US2006/0199907, US2006/0199906, US2006/0199905, US2006/0199897, US2006/0199896, US2006/0199887, US2006/0199884, US2006/0199872, US2006/0199744, US2006/0199030, US2006/0199006 y US2006/0199983.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención de manera adicional. A menos que se haga constar lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

#### 25 Realizaciones específicas

Todos los copolímeros de propileno-etileno de la invención se producen usando bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilentrans-1,2-ciclohexanodihafnio (IV) dimetilo (CatalizadorA). Los copolímeros de propileno-etileno comparativos están disponibles comercialmente y se fabrican usando [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1-naftenil-kC2)-2-piridina metanaminato (2-)-k<sup>+</sup>N1-kN2]dimetil-hafnio (Catalizador B).

30 Los copolímeros de propileno-etileno usados en los presentes ejemplos se preparan de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se miden el catalizador y el componente de cocatalizador usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen en la parte inferior del reactor. El cocatalizador usado es un borato de alquil amonio de estequiometría aproximadamente igual a tetraquis(pentafluorofenil)borato (MDB) de metildi(octadecil)amonio combinado con un componente terciario, metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio (MMAO) que contiene una proporción molar de grupos i-butilo/metilo de aproximadamente 1/3. Para los Catalizadores A y B, el cocatalizador está en una proporción molar basada en Hf de 1,2/1 y MMAO (25/a Al/Hf).

35 El procedimiento de polimerización es exotérmico. Se liberan aproximadamente 900 BTUs por libra (0,45 kg) de polipropileno polimerizado y aproximadamente 1.500 BTUs por libra (0,45 kg) de etileno polimerizado. La consideración de diseño de proceso primario es la retirada de calor de reacción. Los copolímeros de propileno-etileno (P-E) se producen en un reactor de bucle de polimerización en disolución, de baja presión, fabricado a partir de una tubería con forma de bucle de 3 pulgadas (0,08 m) más dos intercambiadores de calor, cuyo volumen total es de 31,4 galones (118,9 litros). El disolvente y el monómero (propileno) se inyectan al reactor en forma líquida. El comonómero (etileno) gaseoso se disuelve completamente en el disolvente líquido. La alimentación se enfría hasta 5 °C antes de la inyección en el interior del reactor. El reactor opera a una concentración de polímero entre 15 y 20 % en peso. El aumento adiabático de temperatura de la disolución es debido a una fracción del calor de la reacción de polimerización eliminado. Los intercambiadores de calor dentro del reactor se utilizan para retirar el calor de reacción restante permitiendo el control de la temperatura del reactor a los valores de temperatura de reacción (presentados en las tablas siguientes).

40 El disolvente usado es de tracción de alta pureza disponible en Exxon con el nombre comercial de Isopar E. Se hace pasar propileno puro a través de un lecho de Selexsorb COS para la purificación antes de la mezcla con una corriente de reciclaje que contiene disolvente, propileno, etileno e hidrógeno. Tras la mezcla con la corriente de reciclaje, se hace pasar la corriente combinada a través de un lecho de un 75 % en peso de un tamiz molecular, 13x y 25 % en peso de Selexsorb CD para la purificación adicional antes de su uso en una bomba de alimentación de alta presión (700 psig (4,83 Mpa)) para hacer pasar los contenidos al reactor. Se hace pasar etileno fresco a través de un lecho de Selexsorb COS para su purificación antes de comprimir la corriente hasta 750 psig (53,5 bar). Se mezcla hidrógeno (un telógeno utilizado para reducir el peso molecular) con el etileno comprimido antes de que los dos se mezclen/disuelvan en el material de alimentación líquido. La corriente total se enfría hasta una temperatura

de alimentación apropiada (5 °C). El reactor opera a 500-525 psig (3,45-3,62 MPa) y la temperatura de control se presenta en las Tablas. La conversión de propileno en el reactor se mantiene controlando la velocidad de inyección del catalizador. La temperatura de reacción se mantiene por medio del control de la temperatura del agua a través del lado de la cubierta del intercambiador de calor a 85 °C. El tiempo de residencia en el reactor es corto (aproximadamente 10 minutos). La conversión de propileno por cada paso por el reactor se presenta en las tablas.

Tras salir del reactor, se inyectan agua y aditivo a la disolución de polímero. El agua hidroliza el catalizador, terminando la reacción de polimerización. Los aditivos consisten en antioxidantes, es decir, 500 ppm de una sustancia fenólica, y 1000 ppm de un fosfito, que permanecen con el polímero y actúan como estabilizadores para evitar la degradación del polímero durante el almacenamiento antes de la fabricación posterior en la instalación del usuario final. Se sobre-calienta la disolución de pos-reactor desde la temperatura del reactor hasta 230 °C para la preparación de la desvolatilización de dos etapas. Durante el proceso de desvolatilización se eliminan el disolvente y los monómeros sin reaccionar. El polímero fundido se bombea hasta un troquel para cortarlo en gránulos con enfriamiento en agua.

Los vapores de monómero y disolvente que salen por la parte superior de los desvolatilizadores se envían a un dispositivo de coalescencia. El dispositivo de coalescencia elimina el polímero que entra en el vapor durante la desvolatilización. La corriente de vapor limpia que sale del dispositivo de coalescencia se condensa parcialmente a través de una serie de cambiadores de calor. La mezcla de dos fases entra en un tambor de separación. Los monómeros y el disolvente condensado se purifican (ésta es la corriente de recirculación descrita anteriormente) y se reutilizan en el proceso de reacción. Los vapores que salen del tambor de separación, que contienen principalmente propileno y etileno, se envían a una antorcha en bloque y se queman.

Cada uno de los Copolímeros P-E de CE1 y de los Ejemplos 1-4 contenía aproximadamente 5 % de unidades procedentes de etileno. Los valores de peso molecular expresado en número (Mn) y peso molecular medio expresado en peso (Mw) para estos copolímeros de P-E se presentan en la Tabla 1B, y las proporciones g así como otras propiedades de los copolímeros P-E se presentan en la Tabla 1C. Estos ejemplos demuestran, entre otras cosas, los elevados valores de afinado por cizalladura para los polímeros de la invención en comparación con los copolímeros disponibles comercialmente. Estos datos también demuestran que se obtienen valores más elevados de afinado por cizalladura a medida que aumenta la temperatura del reactor desde 130 hasta 160 °C.

TABLA 1A

Condiciones de Reacción Seleccionadas de la Fabricación de Copolímeros P-E						
Ejemplo	I2 (230°C)	I10/I2 (230°C)	Densidad (g/cc)	Tipo de catalizador	Temp. Reacción (°C)	Conversión de propileno (%)
CE1	9	6,3	0.888	B	100	60
1	8,5	9,4	0,887	A	130	80
2	7,5	9,5	0,887	A	145	81
3	7,0	11,7	0.888	A	155	79
4	7,3	14,6	0,887	A	165	80

TABLA 1B

Mn y Mw de los Copolímeros de P-E		
Ejemplo	Mn (GPC)	Mw (GPC)
CE1	76.000	189.000
1	72,000	203,000
2	77,000	216,000



Mn y Mw de los Copolímeros de P-E		
Ejemplo	Mn (GPC)	Mw (GPC)
3	62.000	209,000
4	61.000	225,000

TABLA 1C

Propiedades Seleccionadas de los Copolímeros P-E							
Ej.	12 (2,16kg/ 230°C)	I10/I2 @230°C	Densidad (g/cc)	Proporción g' @MH	Proporción g' @Mw	Grado de Endurecimiento por Deformación	Isotacticidad (%mm)
CE1	9	6,3	0.888	1	1	1	97
1	8,5	9,4	0,887	0,93	0,98	1,9	96
2	7,5	9,5	0,887	0,95	0,96	--	96
3	7,0	11,7	0.888	0,81	0,9	4,6	96
4	7,3	14,6	0,887	0,74	0,95	--	96

## Reología Mecánica Dinámica:

- 5 Los datos adicionales para demostrar el comportamiento mejorado de afinado por cizalladura de los polímeros de la invención están basados en los datos de reología mecánico dinámica (DMS) obtenidos a una temperatura de fusión de 190 °C para intervalo de frecuencia de velocidad de cizalladura de 0,1 a 100 radianes por segundo (r/s). La FIGURA 1 muestra los datos de viscosidad compleja frente a frecuencia de velocidad de cizalladura. Estas curvas demuestran el comportamiento más elevado (mejorado) de afinado por cizalladura de los copolímeros de PE de la invención. Los ejemplos que se presentan en la Figura 1 se caracterizan además usando un valor de proporción de reología que se calcula a partir de la viscosidad a 0,1 r/s dividido entre la viscosidad a 100 r/s. Los valores de proporción de reología reflejan la pendiente total de la viscosidad frente a las curvas de frecuencia de velocidad de cizalladura y son análogos a la proporción de I10/I2. Los copolímeros de P-E con valores de proporción de reología más elevados tienen un comportamiento de afinado por cizalladura más elevado (mejorado).
- 10
- 15 Las viscosidades menores a tasas de cizalladura más elevadas se deben a la presencia de ramificación de cadena larga en los copolímeros P-E de la invención. La presencia de ramificación de cadena larga viene indicada a partir de la respuesta no lineal de los diagramas o curvas de Mark-Houwink. La Figura 2 muestras estos datos. Para estos datos, se utilizan un cromatógrafo de permeabilidad de gel (GPC) equipado con detectores triples (dispersión de luz láser, refractómetro diferencial y viscosímetro). El método GPC de detector triple para cuantificar la ramificación de cadena larga de poliolefinas se describe por parte de Wood-Adams, Paula M.; Dealy, John M.; deGroot, A. Willem; Redwine, O, David, en Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behaviour of Polyethylene, Macromolecules (2000), 33(20), 7489-7499. Esto se acopla con la técnica descrita por Scholet y col. en Journal of Applied Polymer Science, Vol.29, 3763-3782 (1984) que muestra al experto en la técnica el modo de llevar a cabo una corrección simple para los copolímeros aleatoriamente ramificados.
- 20
- 25 La proporción de  $g'$  es la proporción de valor de viscosidad intrínseca para el copolímero de propileno-etileno ramificado dividida entre el valor de viscosidad intrínseca para el copolímero lineal de propileno-etileno que tiene un contenido de etileno similar, es decir, densidad de polímero, y peso molecular similar, es decir, caudal en masa fundida. "Similar" significa dentro de veinte por ciento (20 %) de cada valor. Estas proporciones de  $g'$  se calculan a valores de peso molecular medio expresado en número (Mn) y valores de peso molecular medio expresado en peso
- 30 (Mw). Los valores de  $g'$  para el ejemplo comparativo y los ejemplos de la invención se muestran en la Tabla 1C.

$$g' = (IV_{\text{ramificado}}/IV_{\text{lineal}})$$

Los valores IV se obtienen a valores de Mn y Mw.

Los ejemplos también se caracterizan en cuanto a resistencia en masa fundida a 190°C. Este método utiliza un reómetro capilar equipado con un dispositivo mecánico que mide la fuerza de la hebra fundida sometida a extrusión como función de la velocidad lineal. Estos datos de resistencia en masa fundida se muestran en la Figura 3. Los valores más elevados de resistencia en masa fundida vienen indicados por la fuerza más elevada con respecto a los valores de velocidad. Los copolímeros de P-E de la invención muestran valores más elevados de resistencia en masa fundida en comparación con el copolímero de P-E comparativo. Los datos de resistencia en masa fundida para los copolímeros de P-E de la invención son coherentes con los valores de I10/I2 más elevados y los valores más elevados de proporción de reología.

#### Comparaciones de Procesado por Extrusión

Se comparan los copolímeros de P-E Comparativo y de la Invención en la Tabla 1, en cuanto a su capacidad de procesado en masa fundida usando un extrusor de Haake y una unidad de control de dirección. El extrusor tiene una proporción de longitud:diámetro (L/D) de 24:1, un husillo individual de 18 mm de diámetro (mm) equipado con un tubo que tiene unas dimensiones de 2,54 mm de diámetro externo (OD) y 1,78 mm de diámetro interno (ID). El hueco de la boquilla es de 0,038 mm. La temperatura de extrusión se fija en 130°C. Los copolímeros se someten a extrusión en masa fundida usando el extrusor y la boquilla a velocidades de husillo de 20, 40, 60 y 80 revoluciones por minuto (rpm). La Figura 4A muestra la curva de calibración de velocidad de cizalladura frente a la velocidad de husillo (en revoluciones por minuto (rpm)). A 40 rpm la velocidad de cizalladura es de 4.000 segundos inversos (seg-1). Se controla el momento del extrusor a cada velocidad de husillo. A cada velocidad de husillo, se determina la calidad superficial del artículo (tubo) sometido a extrusión. La Figura 4B muestra los datos de momento frente a velocidad de husillo. Estos datos muestran la capacidad de procesado mejorada de los copolímeros de la invención. Además, para el copolímero comparativo, se observa la fractura en masa fundida sobre la superficie del tubo a una velocidad de husillo de 20 rpm. Para los copolímeros de la invención, se observa la fractura en masa fundida sobre la superficie del tubo a 80 rpm. Estos datos de fractura en masa fundida también demuestran la capacidad de procesado mejorado de los copolímeros de la invención.

Se someten a extrusión los copolímeros comparativo y de la invención presentados en la Tabla 2, para dar lugar a películas de multi-capa usando un proceso de extrusión de película por soplado. El equipo usa un tubo de película soplada de Gloucester equipado con una boquilla de 6 pulgadas (15,24 cm). El extrusor es un extrusor de husillo individual de 2,5 pulgadas de diámetro (6,35 cm) 30:1 (L/D), equipado con un husillo de barrera. Las condiciones de extrusión de película soplada se muestran en la Tabla 3. Se controla el espesor de película soplada hasta un espesor de 0,051 mm (0,002 pulgadas). Para estas condiciones de extrusión, se observa fractura en masa fundida para la película soplada preparada a partir de los copolímeros comparativos. No se observa fractura en masa fundida sobre la película soplada a partir de los copolímeros de la invención.

Tabla 2

Propiedades Seleccionadas de los Copolímeros de P-E y Condiciones de Reacción Seleccionadas							
Ej.	12 (230°C)	I10/I2 (230°C)	Densidad (g/cc)	Tipo de Cat	Temp. Reacción (°C)	Conversión de propilo (%)	Etilo (% en peso)
CE2	2	11,3	0.888	B	105	60	5
CE3	2	9,7	0,877	B	105	60	9
5	2	15,5	0,887	A	130	80	5
6	2	14,9	0,876	A	130	80	9

TABLA 3

Condiciones de Extrusión de Película Soplada				
Ejemplo	Velocidad de tornillo (rpm)	Temperatura de ajuste de la Boquilla(°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Superficie de Película (Observación)
CE2	69	210	233	Fractura en masa fundida
CE3	55	210	230	Fractura en masa fundida
5	59	210	221	Sin fractura en masa fundida
6	49	210	218	Sin fractura en masa fundida

#### Más Comparaciones del Procesado por Extrusión

5 Se comparan los copolímeros de P-E Comparativo y de la invención en la Tabla 4, en cuanto a capacidad de procesado usando un extrusor Heake y una unidad de control de accionamiento descrita para las comparaciones presentadas para los copolímeros que se incorporan en la Tabla 1, fijándose la temperatura de extrusión en 180 °C. Se someten los polímeros a extrusión en masa fundida usando el extrusor y la boquilla a velocidades de husillo de 20, 40, 60, 80, 120 y 160, controlándose el momento del extrusor a cada velocidad de husillo. A cada velocidad de husillo, se determina la calidad superficial del artículo (tubo) sometido a extrusión. La Figura 5 muestra el momento

10 frente a los datos de velocidad de husillo. Estos datos muestran la capacidad de procesado mejorada de los copolímeros de la invención. Además, para los copolímeros comparativos se observa una fractura en masa fundida sobre la superficie del tubo a una velocidad de husillo de 40 rpm y 180 °C (Figuras 6A-6C). Estos datos de fractura en masa fundida también demuestran la capacidad de procesado mejorada de los copolímeros de la invención.

Tabla 4

Propiedades Seleccionadas de los Copolímeros de P-E y Condiciones de Reacción Seleccionadas						
Ejemplo	I2 (230°C)	Densidad (g/cc)	Tipo de Cat	Temp. Reacción (°C)	Conversión de propilo (%)	Etilo (% en peso)
CE4 (VISTAMAXX <sup>tm</sup> 6100)	3	0.854	--	--	--	14
CE5 (VISTAMAXX <sup>tm</sup> 3000)	8	0,868	--	--	--	10
7	8	0,876	A	130	80	9

15

#### Formación de Bloques de Pellas a Largo Plazo

La Tabla 5 describe los copolímeros comparativo y de la invención de estos ejemplos de formación de bloques. Se añaden el copolímero de etileno-octeno y el copolímero de polipropileno aleatorio al polímero de base y se mezcla en masa fundida y se somete a formación de pellas. La densidad del copolímero de etileno-octeno es de 0,900 g/cc y el índice en masa fundida (I2 a 190°C y 2,16 kg) es de 6,0 g/10 min. La densidad del copolímero de polipropileno aleatorio es de 0,900 g/cc y el caudal en masa fundida (I2 a 230°C y 2,16 kg) es de 7,0 g/10 min.

20

Para cada muestra, se introducen 100 gramos de pellas en un cilindro metálico de "concha de almeja" de dos piezas, de 2 pulgadas (5,08 cm) de diámetro. Se introduce una carga de 4,25 libras (1,9 kg) sobre las pellas del cilindro. Esta cantidad de peso simula la carga colocada sobre la capa inferior de una bandeja de soporte de 8 capas (bolsas de 50 libras (22,7 kg)). Se colocan los cilindros en un horno a 37 °C. Trascorridas 4 semanas, se retiran los cilindros del horno, se retiran las cargas, y se abren los cilindros de metal exteriores. Se determina la resistencia de rendimiento no confinada (unidades de libras por pie cuadrado (libras/pie<sup>2</sup>)) a partir de la carga máxima (libras)

25

sobre las pellas antes de la fractura. Los datos de las Figuras 7A y 7B demuestran claramente el carácter de no formación de bloques de los copolímeros de la invención.

TABLA 5

Descripción de los Copolímeros Usados para la Comparación de Formación de Bloques					
Ej.	12 (230°C)	Densidad (g/cc)	Tipo de catalizador	Descripción Adicional del Copolímero	Etilo (% en peso)
CE6	2	0,8585	B	--	15
8	2	0,8585	A	Copolímero de Base	15
9	--	--	--	Ej. 8 con 10 % en peso de Copolímero de Etileno-Octileno	
10	--	--	--	Ej. 8 con 10 % en peso de Copolímero de Polipropileno	
11	8	0,8585	A	Copolímero de Base	15
12	--	--	--	Ej. 11 con 10 % en peso de Copolímero de Etileno-Octeno	
13	--	--	--	Ej. 11 con 10 % en peso de Copolímero de Polipropileno Aleatorio	
14	25	0,8585	A	Copolímero de Base	15

## 5 Análisis de Deriva de la Composición

### Muestras:

Se evalúan tres muestras usando metodología GPC-FT/IR. Los Ejemplos 15 y 16 usan copolímeros de propileno-etileno preparados con un Catalizador A. Por motivos de comparación, también se evalúa una muestra de polipropileno copolimérico aleatorio (CE8). Se produce la muestra comparativa con un catalizador de Ziegler-Natta. Las tres muestras se describen de forma adicional en la TABLA 6.

### Medición:

La técnica GPC-FT/IR permite la medición de composiciones poliméricas fraccionales como función del peso molecular del polímero. Esta técnica de caracterización utiliza cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) acoplada con Espectroscopia de Infrarrojos de Transformada de Fourier (FT/IR). Para este análisis, se acopla una unidad de GPC de alta temperatura de Waters (#150) a un Magna System 560 FT/IT (Water Corp., Milford, M.A.). La fase móvil o el disolvente es tetracloroetileno. Las siguientes referencias describen la presente técnica.

P.J. Deslauriers, D.C. Rohlfing, E.T. Hsieh, "Quantifying Short Chain Branching in Ethylene 1-olefin Copolymers using Size Exclusion Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Polymer*, 43, 159-170 (2002).

R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, *ACS Symposium Series: Chromatography of Polymers*, 521, 270-276 (1993).

Las muestras se disuelven en tetracloroetileno y se analizan en un GPC-FT/IR. Se separan las muestras por medio de fracción de peso molecular y a medida que estas fracciones eluyen se analizan por medio de FT/IR. Para los polímeros basados en propileno, se obtiene la región espectral de infrarrojos a partir de 2750 a 3050  $\text{cm}^{-1}$  como función de peso molecular. Dentro de esta región espectral, se usa el área de absorbancia parcial a más de 2940  $\text{cm}^{-1}$  para el contenido de metilo. A partir de estas mediciones, el experto en la técnica puede desarrollar curvas de calibración del contenido de etileno para comparar la deriva de la composición de las muestras frente a la distribución de peso molecular. Se calcula la deriva de la composición como el contenido de etileno en porcentaje en peso al 90 % de la fracción de GPC acumulada y al 10 % de la fracción de GPC acumulada. Se restan estos dos

valores de etileno y posteriormente se divide el resultado entre el contenido de etileno en porcentaje en peso de la muestra.

Análisis:

5 Las Figuras 8A-8C muestran las curvas GPC-FT/IR para las tres muestras. Estos datos muestran el contenido de etileno frente a log10 de peso molecular. A partir de estos datos, se calcula la deriva de la composición. La TABLA 6 muestra un resumen de los datos de deriva de la composición.

Tabla 6

Propiedades Seleccionadas de los Copolímeros P-E y Datos de Deriva de la Composición					
Muestra No.	Figura	I2 (230°C)	% en peso de etileno	Isotacticidad (% en moles mm)	Deriva de la Composición
15	8A	8	5	96	21
16	8B	8	12	96	8
CE8	8C	7	5,5	93	-150

Análisis de la Viscosidad Extensional

10 Muestras:

Las mediciones de viscosidad extensional se llevan a cabo sobre un ejemplo comparativo de propileno-etileno (CE9), sobre dos polímeros de propileno-etileno diferentes de la invención (17 y 18) y sobre un PRO-FAX PF814 por medio de un ejemplo comparativo (CE10) de Poliolefinas de Basell (un polipropileno ramificado de pos-reactor). Las mediciones de flujo de extensión se describen en John Dealy y Ronald Larson, Structure and Rheology of Molten Polymers (2006), Hanser Publishers, Munich.

15 El "grado de endurecimiento por deformación" se define de manera adicional en la referencia anterior (Capítulo 10, pp. 381 y 382). El experto en la técnica puede calcular el "grado de endurecimiento por deformación" por medio de la comparación y la medición de los datos de flujo extensional y viscosidad en masa fundida.

TABLA 7

Información de la muestra		
Ejemplo núm.	Catalizador	Temperatura del reactor
CE1	B	100°C
1	A	130°C
4	A	165°C
CE10	No aplicable	No aplicable

20 Preparación de la Muestra de Ensayo:

Se preparan muestras de ensayo para la medición de la viscosidad extensional en una prensa superior de sobremesa Tetrahedron programable. El programa mantiene la fusión en 177°C (350°F) durante 5 minutos a una presión de 1500 psi (107 Pa). A continuación se retira el tope para que enfriar el dispositivo de sobremesa. Se reviste el tope de espesor 0,79 mm con tres rectángulos de 77×51 mm<sup>2</sup>. Después de someter las muestras a presión, se cortan con troquel usando una punzonadora y un troquel de accionamiento manual con las dimensiones de 10×18 mm<sup>2</sup> (W×L). Se miden y registran el espesor (normalmente dentro del intervalo de 0,7~1,2 mm) y la anchura de muestra. Se introducen estas mediciones en la configuración de ensayo y se usan en los cálculos del instrumento.

25

Se preparan muestras para la medición de viscosidad en masa fundida en una prensa de sobremesa Tetrahedron programable. El programa mantiene la fusión en 177°C (350°F) durante 5 minutos a una presión de 1500 psi (107 Pa). A continuación se retira el tope para que enfriar el dispositivo de sobremesa. El tope revestido con Teflon tenía un espesor de 3 mm y produjo muestras de ensayo de 25 mm de diámetro (es decir, discos). Estos discos se usan para la medición de las viscosidades en masa fundida de los ejemplos.

Mediciones:

Se miden las viscosidades extensionales a 180 °C por medio del uso del Aparato de Viscosidad Extensional (EVF). Las Figuras 9A y 9B muestran los diseños del aparato. Se diseña el aparato para que se adapte a un reómetro ARES. Se une una película de polímero a cada uno de los tambores por medio de un perno. Posteriormente, se cierra el horno para permitir que la temperatura se equilibre. Como se muestra en la Figura 9B, el ensayo comienza con la rotación del tambor externo alrededor del tambor central al tiempo que se fija el tambor central durante el ensayo. Se divide todo el ensayo en tres zonas. La primera zona es la zona de pre-estiramiento que estira la película a una tasa de deformación lenta (0.005 s-1) durante 11 segundos. La finalidad de esta etapa es reducir la deformación de la película provocada por la carga de película. Sigue una zona de relajación (10 segundos) para minimizar el efecto de la posible tensión residual introducida durante el moldeo por compresión. La tercera zona es la zona de estirado en la que se usan los datos para el análisis. Se aplican cuatro tasas de deformación de Hencky de 0,01, 0,1, 1 and 10 s-1 para cada muestra y se usa una nueva muestra para cada tasa de deformación.

Se miden las viscosidades en masa fundida a 180 °C usando un espectrómetro mecánico (ARES Rheometer, TA Instruments). Se coloca cada muestra de ensayo polimérica en el horno de reómetro ARES entre dos aparatos metálicos paralelos de 25 mm de diámetro. Se cierra el horno para equilibrar la temperatura. Se ajusta la distancia entre los dos aparatos metálicos a un hueco de 2 mm. Posteriormente, se obtienen los valores de viscosidad en masa fundida desde 0,1 a 100 s-1. Se usan estos datos de viscosidad en masa fundida con datos de viscosidad de extensión para calcular el "grado de endurecimiento por deformación".

Resultados y Análisis:

Las Figuras 10-13 muestran el resultado de viscosidad extensional de las muestras. A partir de la Figura 10 se puede observar que la muestra CE1 producida con el Catalizador B no muestra ningún endurecimiento por deformación importante en ninguna de las cuatro tasas de deformación. El resultado indica que no existe ramificación de cadena larga en la muestra. Esto es porque en los polímeros semicristalinos lineales, tales como PE, PP, el peso molecular de las moléculas tiene que ser extremadamente elevado para lograr el endurecimiento por deformación a una tasa de deformación experimentalmente accesible, y este no es el caso de las muestras del presente estudio. El resultado de viscosidad extensional también es coherente con los datos del Detector GPC-Triple, en los cuales no se observó desviación a partir del material lineal de referencia en el aparato piloto de Mark-Houwink.

No obstante, para las moléculas con estructura molecular multi-ramificada, se puede obtener fácilmente el endurecimiento por deformación. Las Figuras 11 y 12 muestran el resultado de viscosidad extensional de las Muestras 1 y 4, respectivamente, preparadas con Catalizador A pero a diferentes temperaturas de reactor. Se puede observar el endurecimiento por deformación para ambas muestras, y la muestra preparada a temperatura de reactor más elevada (165 °C) muestra un endurecimiento por deformación mucho más intenso que la preparada a una temperatura de reactor más baja (130 °C). A modo de comparación, se mide la viscosidad extensional de CE10, una muestra de polipropileno con elevada ramificación de cadena larga, modificada de pos-reactor y disponible comercialmente, en las mismas condiciones. El resultado se muestra en la Figura 13. Se puede observar un endurecimiento por deformación incluso más intenso a partir del gráfico.

Un método para evaluar cuantitativamente y comparar el endurecimiento por deformación de diferentes materiales consiste en el uso de un "grado de endurecimiento por deformación" o viscosidad extensional "reducida", que se define como se muestra a continuación:

$$\eta_{ER}^+(t, \dot{\epsilon}) \equiv \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

en la que  $\dot{\epsilon}$  es la tasa de deformación,

$$\eta_E^+$$

es la viscosidad extensional y  $\eta^+$  es la viscosidad obtenida a partir de la medición visco-elástica a la misma temperatura, tal como el curvado de la frecuencia o el comienzo de las mediciones de cizalladura estacionaria a baja velocidad de cizalladura. En teoría, este valor debería ser igual a uno si no hubiera endurecimiento por deformación

y debería ser mayor que uno si hubiera endurecimiento por deformación. Para estas evaluaciones, se usa el valor de viscosidad  $\eta_+$  a partir de la medición de viscosidad en masa fundida a la misma temperatura (180°C).

5 La Tabla 8 compara el grado de los valores de endurecimiento por deformación, calculados usando la ecuación anterior, para las muestras presentadas. Para estos cálculos, se obtienen los datos de viscosidad extensional y se comparan a una tasa de deformación de 1 s<sup>-1</sup> y un tiempo de medición de estiramiento de 3,0 segundos. Se obtienen los valores correspondientes de viscosidad en masa fundida a una tasa de deformación de 1 s<sup>-1</sup>.

Tabla 8

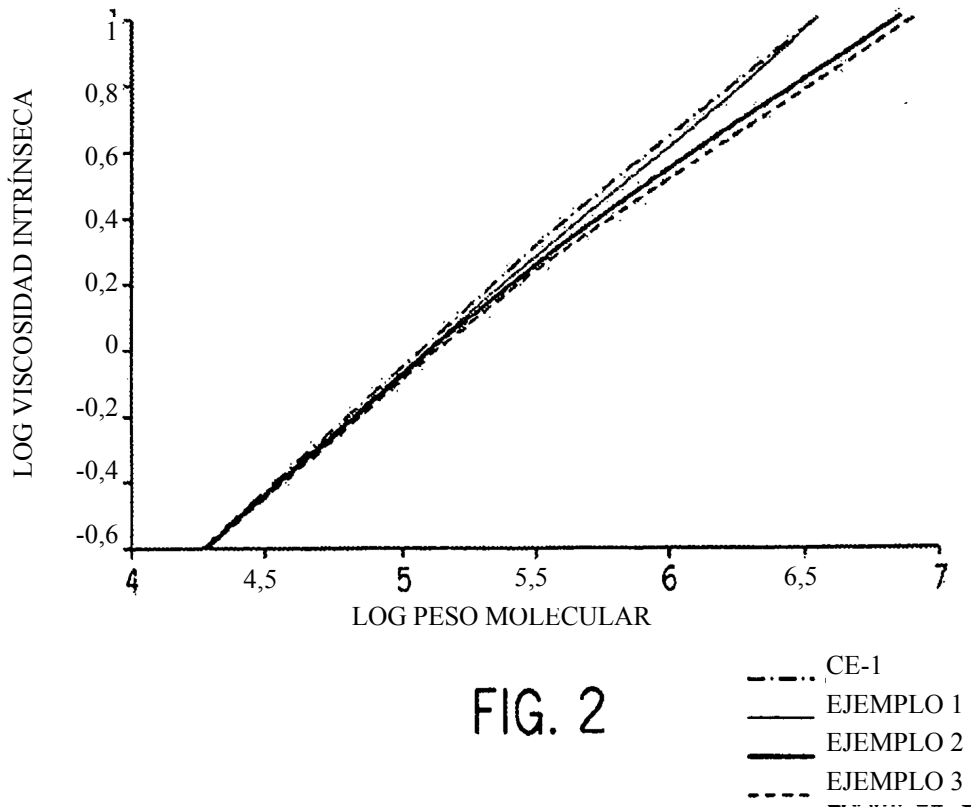
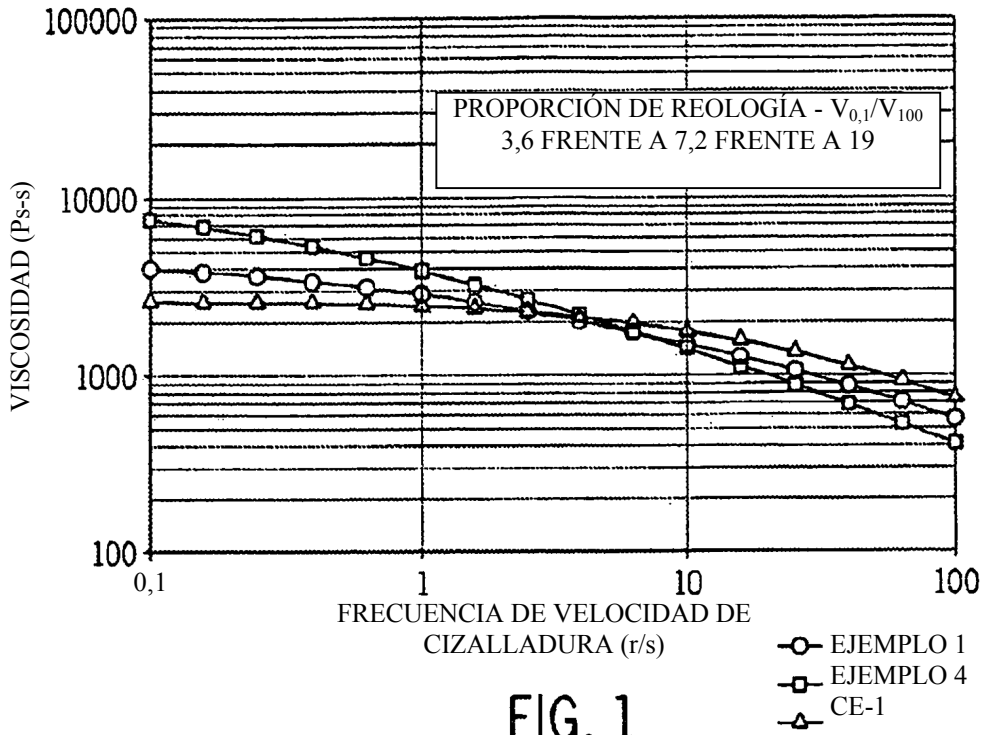
Grado de Endurecimiento por Deformación a una Tasa de Deformación de 1 s <sup>-1</sup> y a un Tiempo de Medición de Estiramiento de 3 Segundos		
Ejemplo núm.	Grado de Endurecimiento por Deformación @ 1 s <sup>-1</sup> y Tiempo de Medición de Estiramiento de 3 segundos	Isotacticidad (%mm)
CE1	1,0	97
1	1,9	96
4	4,6	96
CE10	26,5	>99

10 Aunque se ha descrito la invención con detalle considerable a través de la memoria descriptiva y los ejemplos, estos detalles son con fines de ilustración. Se pueden llevar a cabo muchas variaciones y modificaciones sin alejarse del alcance de la invención como se describe en las siguientes reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un interpolímero de propileno sustancialmente isotáctico que tiene ramificación de cadena larga y segmentos de cadena de propileno que tienen un índice de triada isotáctico de al menos 70 por ciento en moles y que comprende (A) al menos 60 por ciento en moles (% en peso) de unidades procedentes de propileno, y (B) entre 1 y 40 % en peso de unidades procedentes de etileno, caracterizándose el interpolímero de propileno por una proporción de g' menor que 1 medida al peso molecular medio expresado en número (Mn) del interpolímero, y en el que el interpolímero de propileno isotáctico está libre de comonómeros que contienen dieno.
2. El interpolímero de propileno isotáctico de la Reivindicación 1, en el que la proporción g' es menor que 0,96.
- 10 3. El interpolímero de propileno isotáctico de la Reivindicación 1 que comprende entre 1 y 20 % en peso de unidades procedentes de etileno.
4. El interpolímero de propileno isotáctico de la Reivindicación 1 caracterizado además por al menos una de las siguientes propiedades:
  - (a) Un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de al menos 50.000 gramos por mol (g/mol);
  - (b) Una distribución unimodal de peso molecular, y un Mw/Mn menor que 4;
  - 15 (c) Una velocidad de cizallamiento crítica al comienzo de la fractura superficial de la masa fundida (OSMF) de al menos 4,000 seg-1; y
  - (d) Una cristalinidad en porcentaje de peso nominal mayor que 2 a 40 % en peso.
5. El interpolímero de propileno isotáctico de la Reivindicación 4 que además comprende al menos dos de las propiedades (a)-(d).
- 20 6. El interpolímero de propileno isotáctico de la Reivindicación 4 que tienen Mw/Mn menor que 3,5.
7. Un artículo que comprende el interpolímero de propileno de la Reivindicación 1.
8. El artículo de la Reivindicación 7, en forma de película, fibra, lámina, tubo, perfil moldeado, revestimiento, dispersión, emulsión o espuma.
- 25 9. El artículo de la Reivindicación 7 en forma de al menos uno de película para invernadero, película termo-sellable, película retráctil, película de laminado, película orientada biaxialmente, película revestida por extrusión, revestimiento, película sobre-enrollada y película agrícola.
10. El artículo de la Reivindicación 7 en forma de fibra de multi-componente.
11. La fibra de la Reivindicación 10 en forma de una fibra de núcleo/cubierta en la que el interpolímero de propileno sustancialmente isotáctico comprende una capa superficial externa.
- 30 12. La fibra de la Reivindicación 11 en forma de fibra cortada, fibra de estopa, fibra rizada o monofilamento.
13. Un interpolímero de propileno reticulado y sustancialmente isotáctico de la Reivindicación 1.
14. Una mezcla que comprende el interpolímero de propileno sustancialmente isotáctico de la Reivindicación 1 y al menos otro polímero.





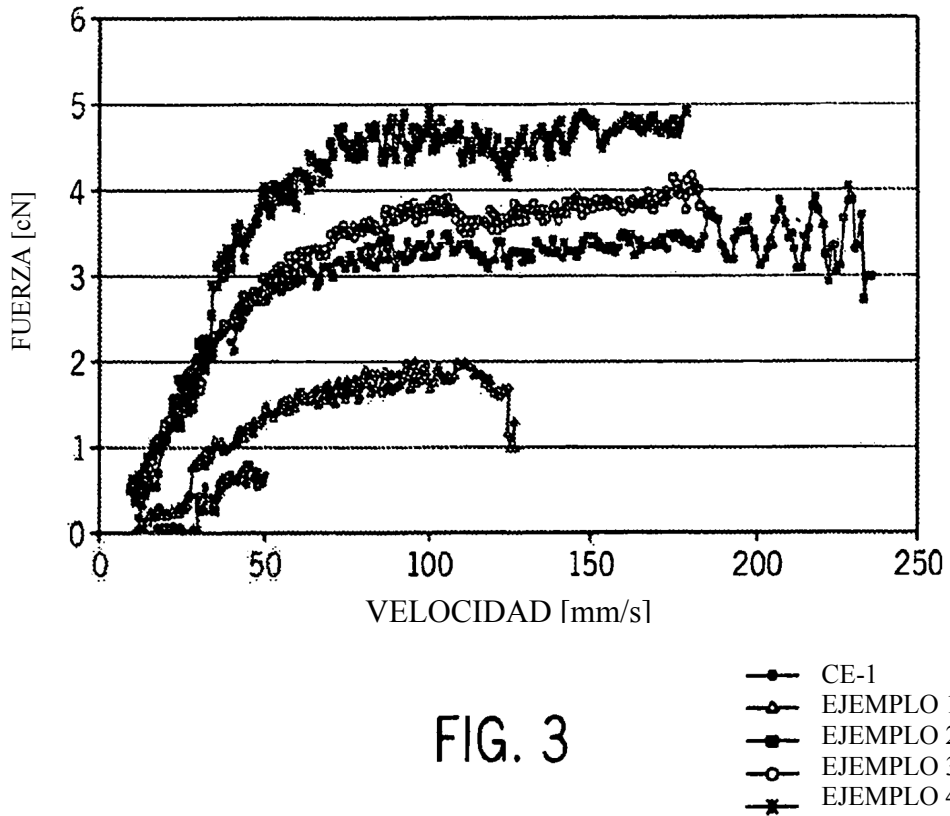


FIG. 3

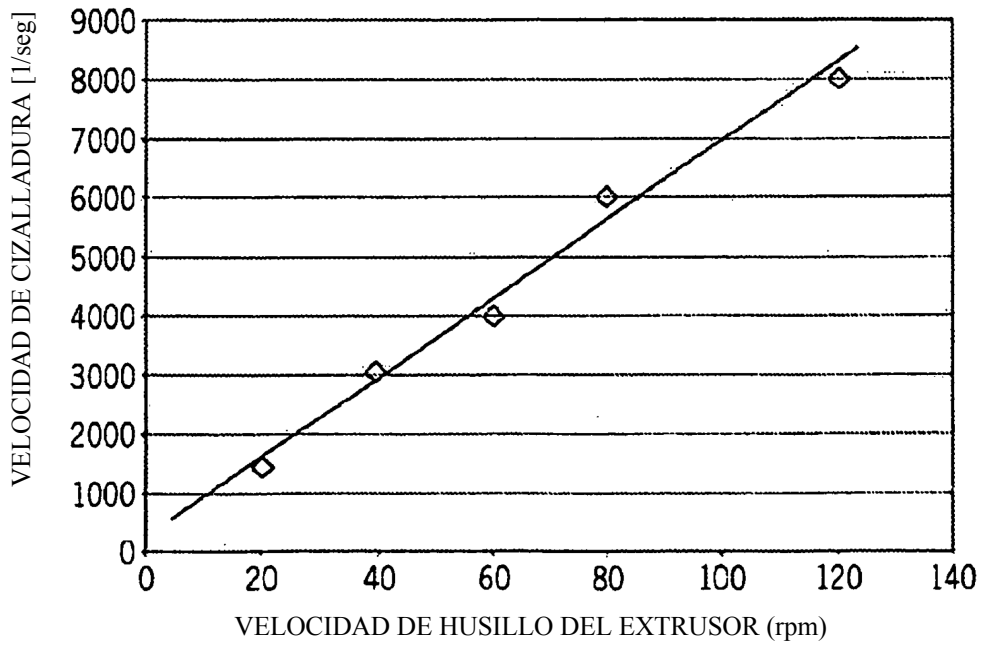


FIG. 4A

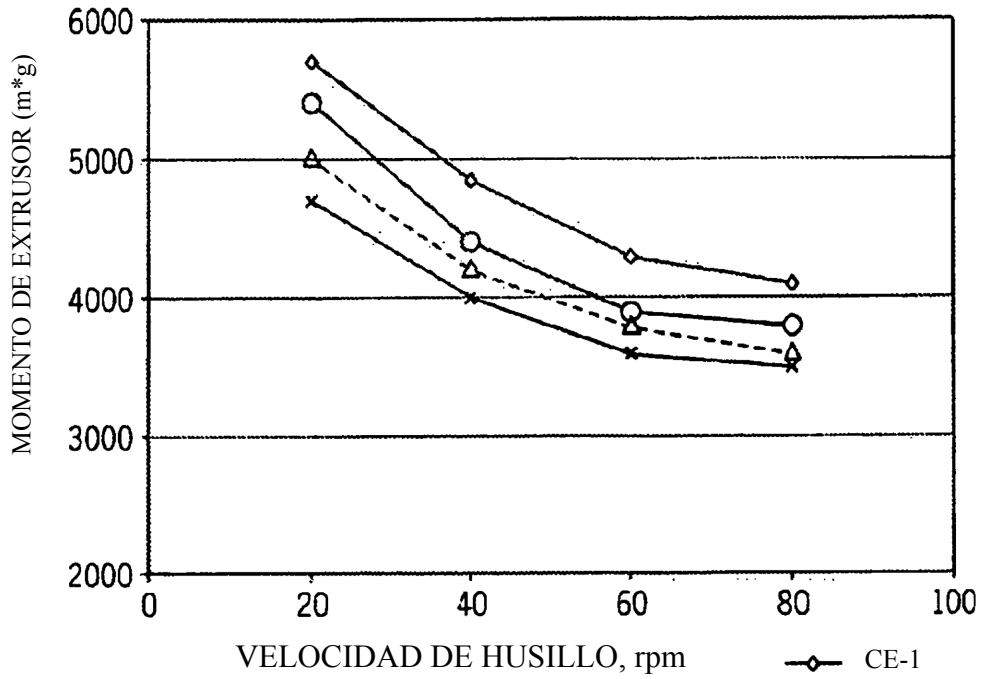


FIG. 4B

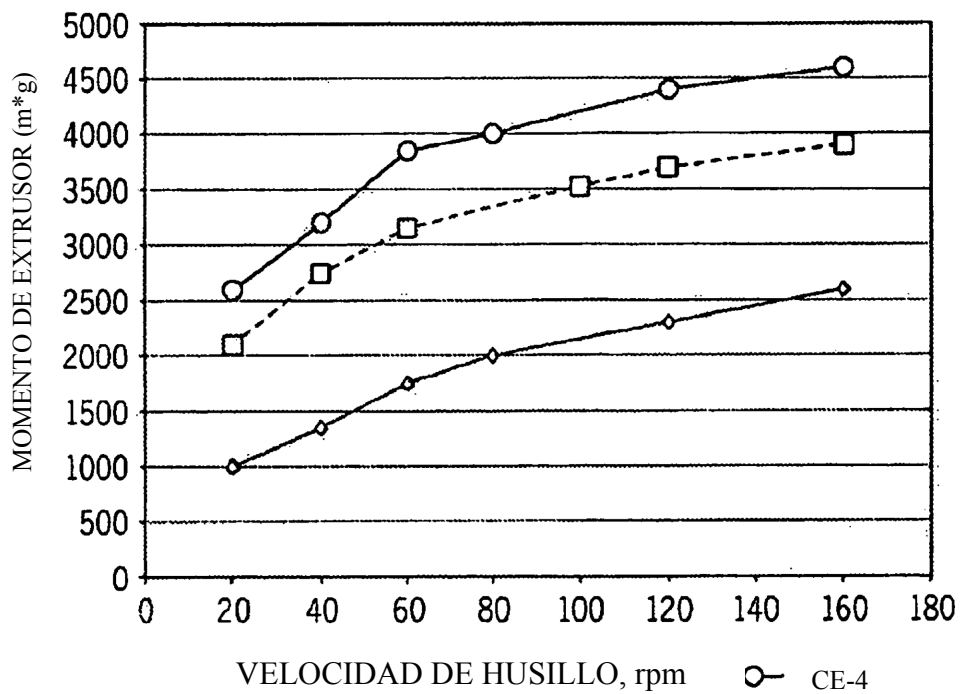


FIG. 5

CE-4 A 40 rpm

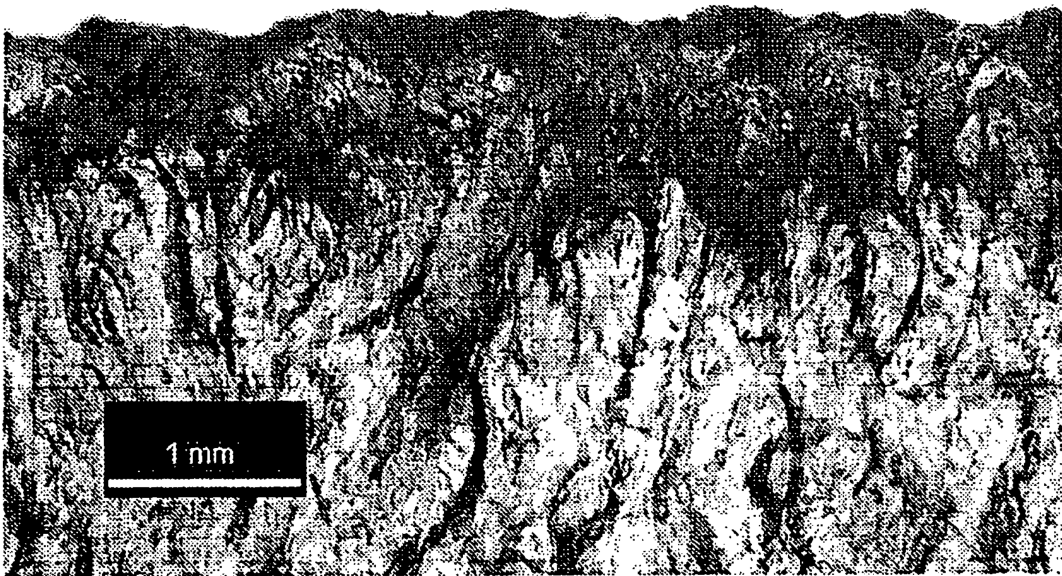


FIG. 6A

CE-5 A 40 rpm

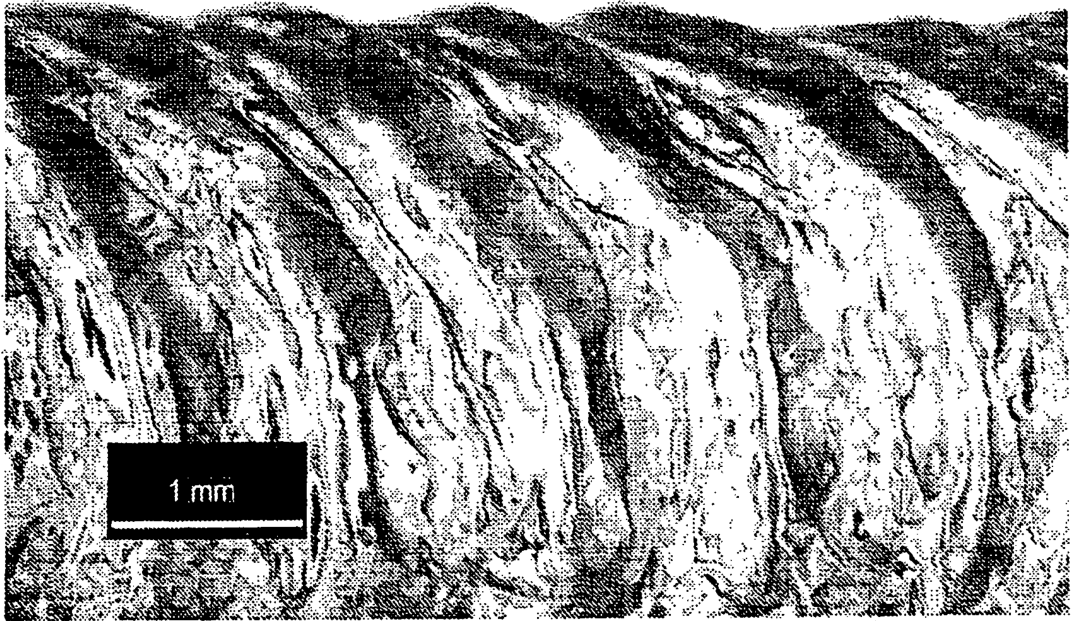


FIG. 6B

EJEMPLO 7 A 40 rpm

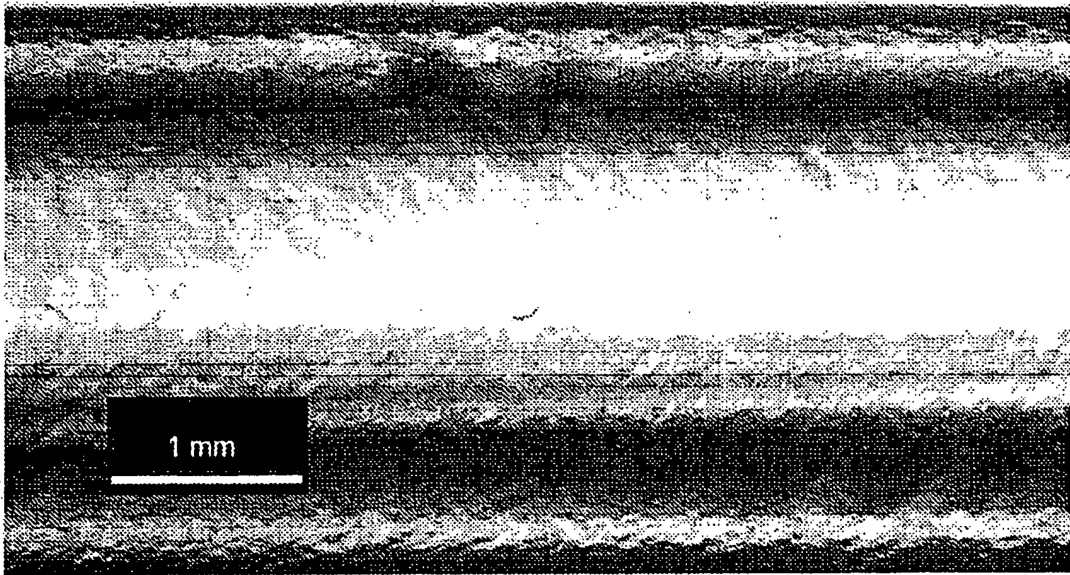


FIG. 6C

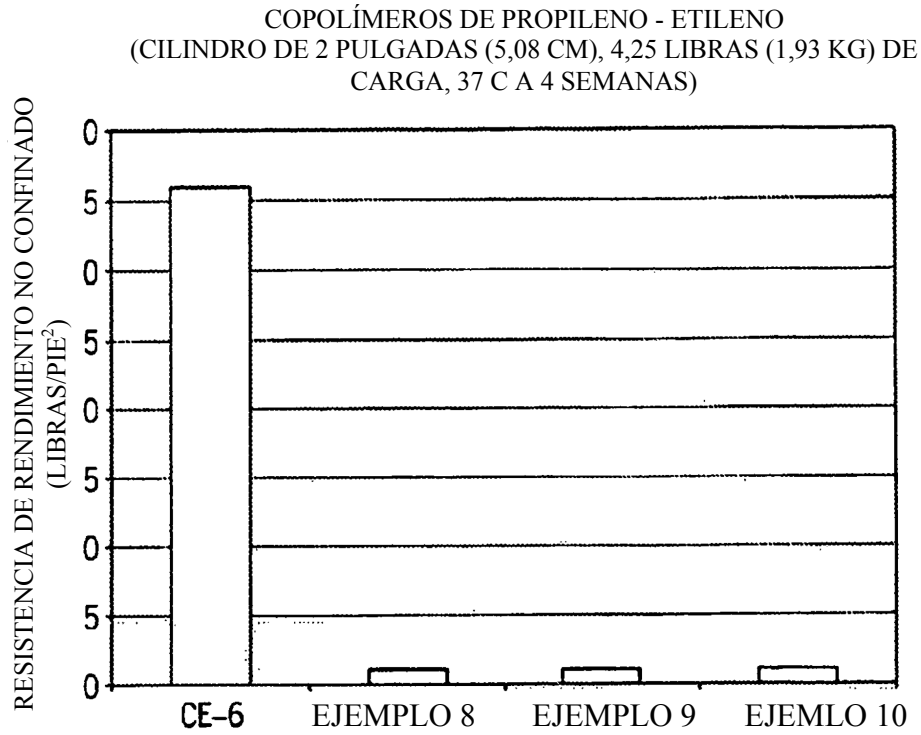


FIG. 7A

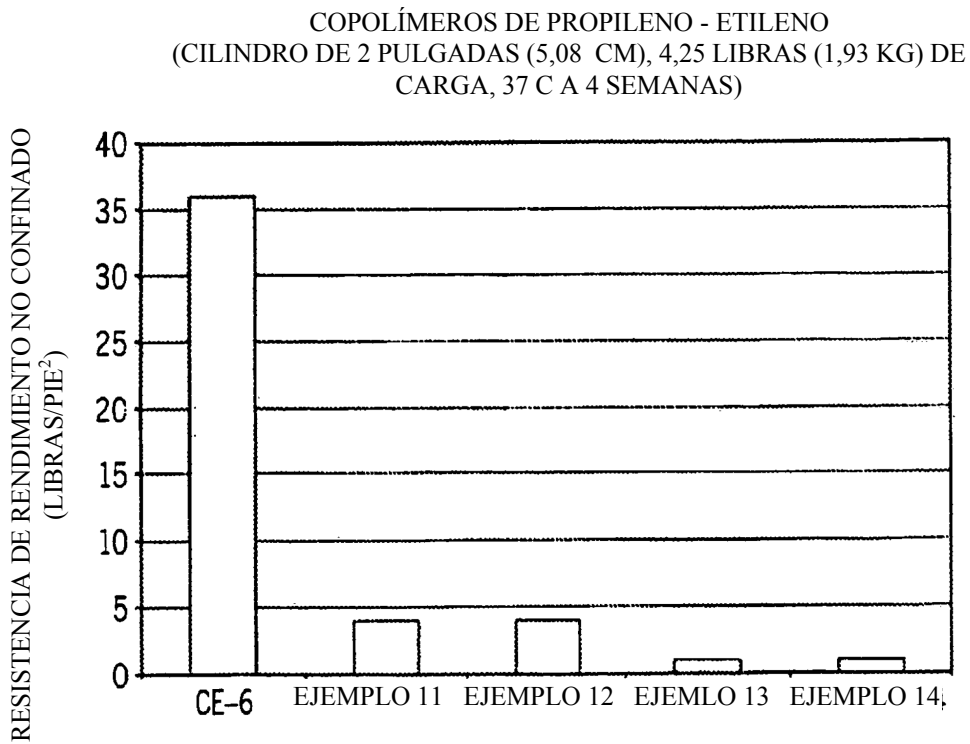


FIG. 7B

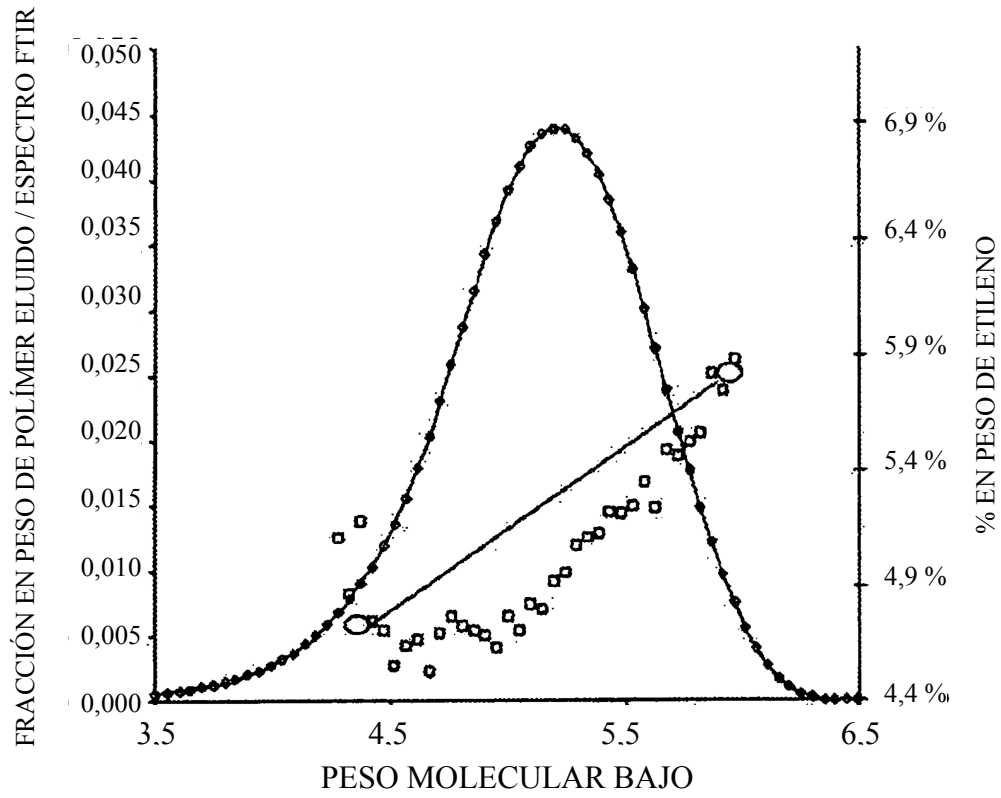


FIG. 8A



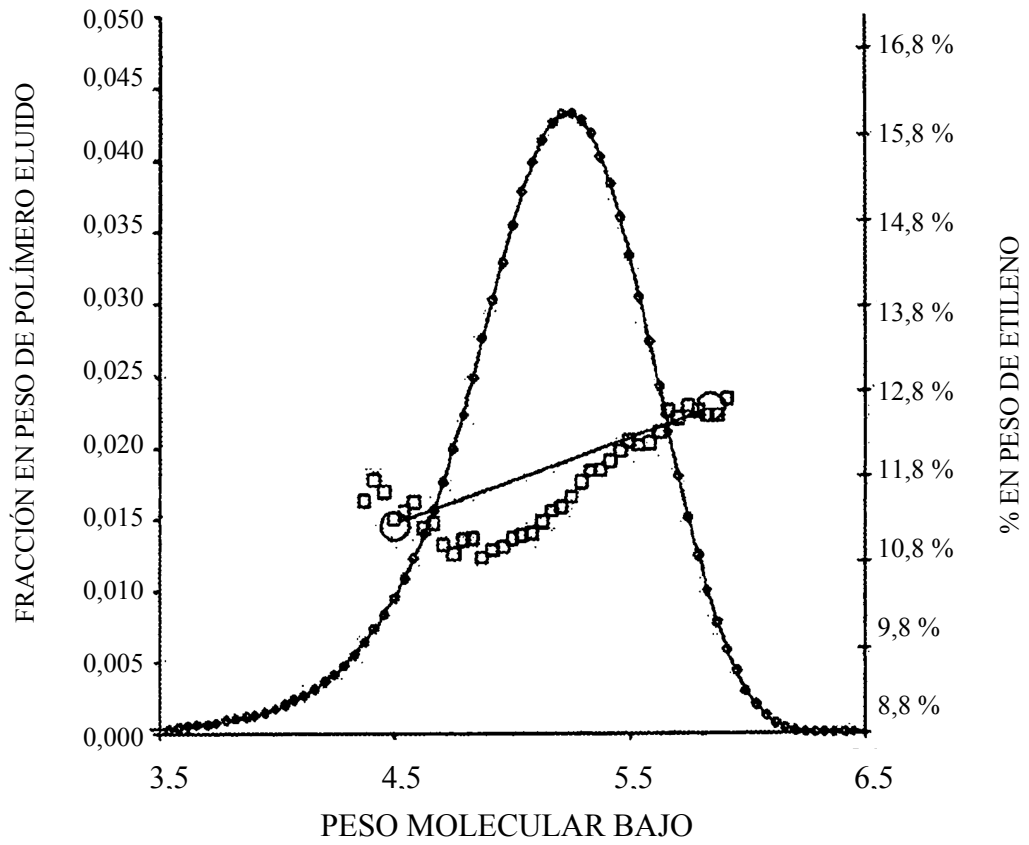


FIG. 8B

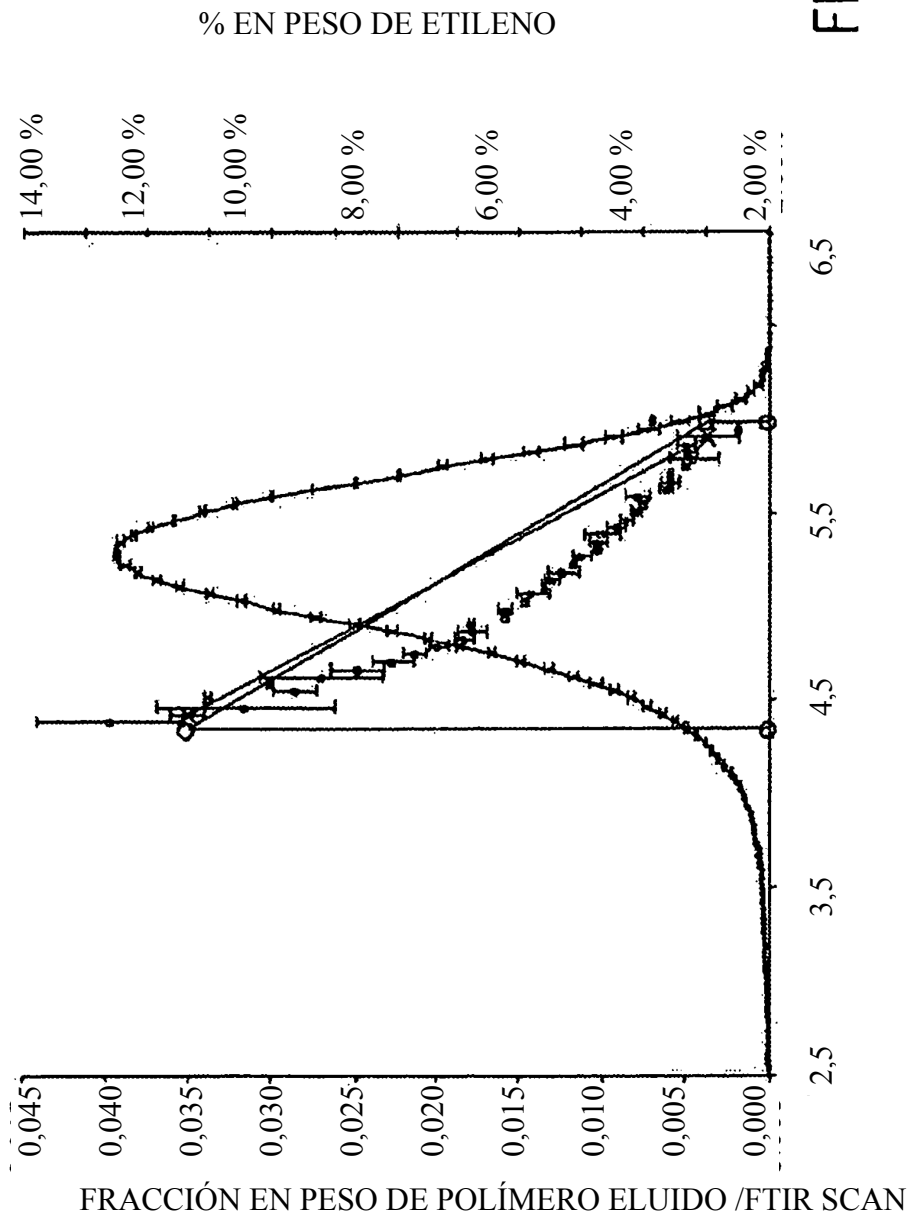


FIG. 8C

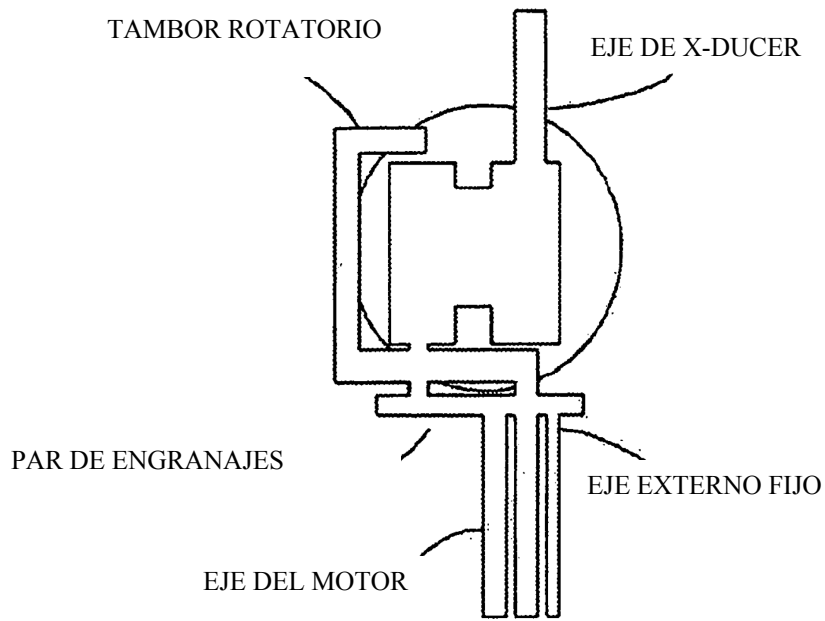


FIG. 9A

VISTA SUPERIOR

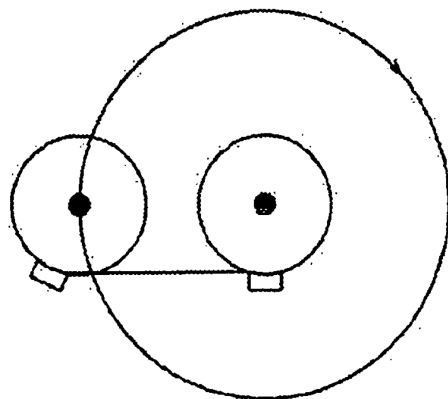


FIG. 9B

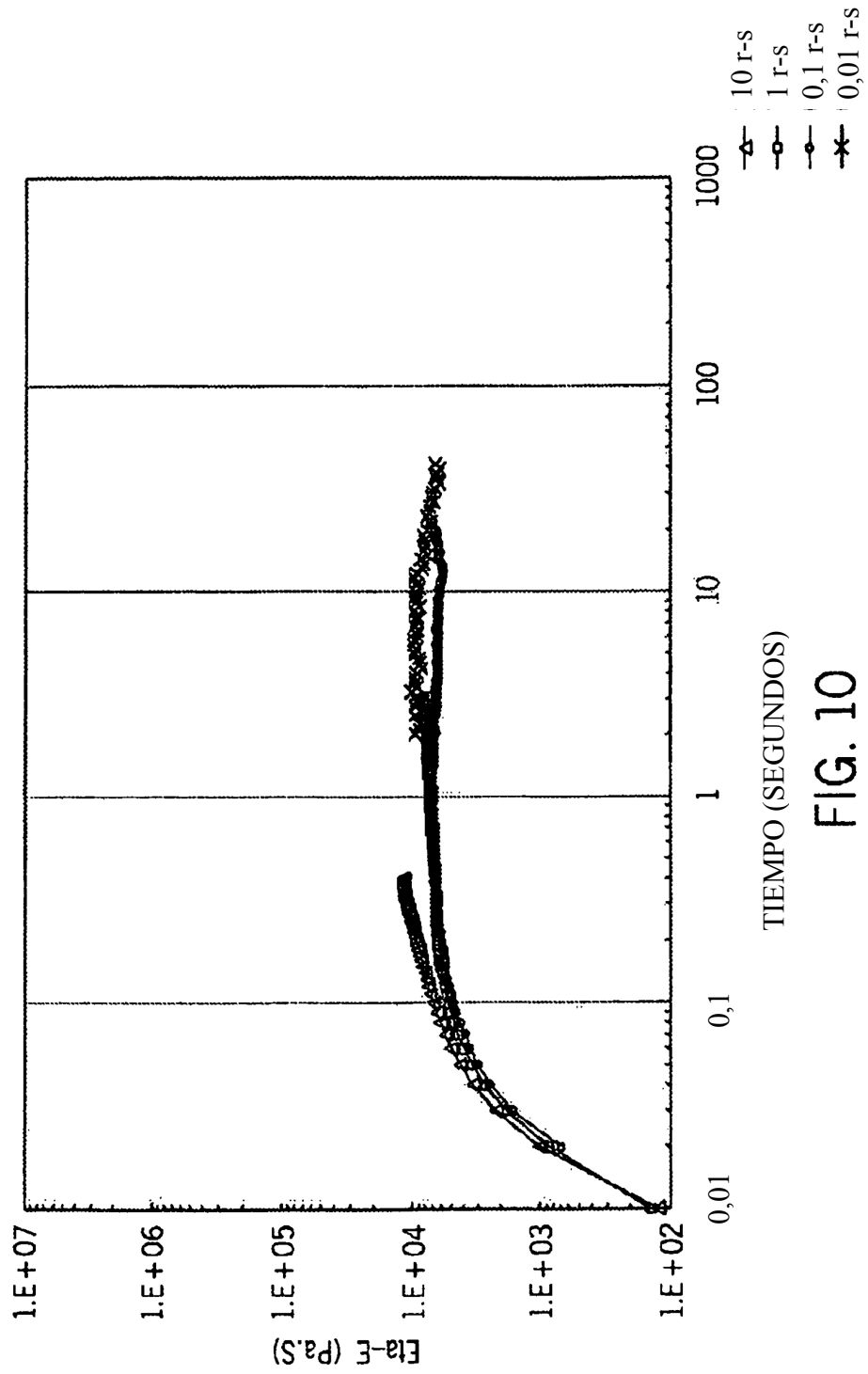


FIG. 10

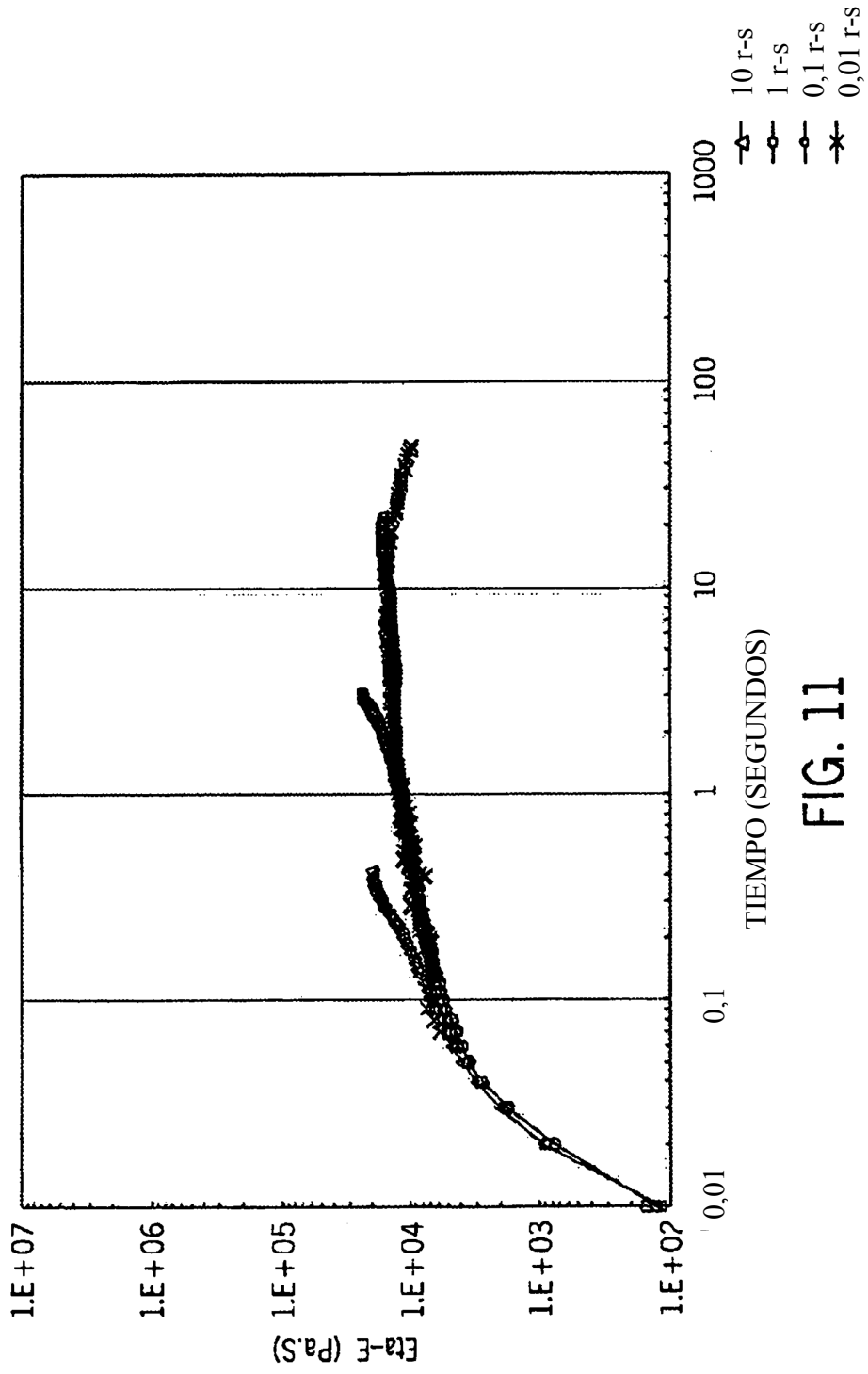


FIG. 11

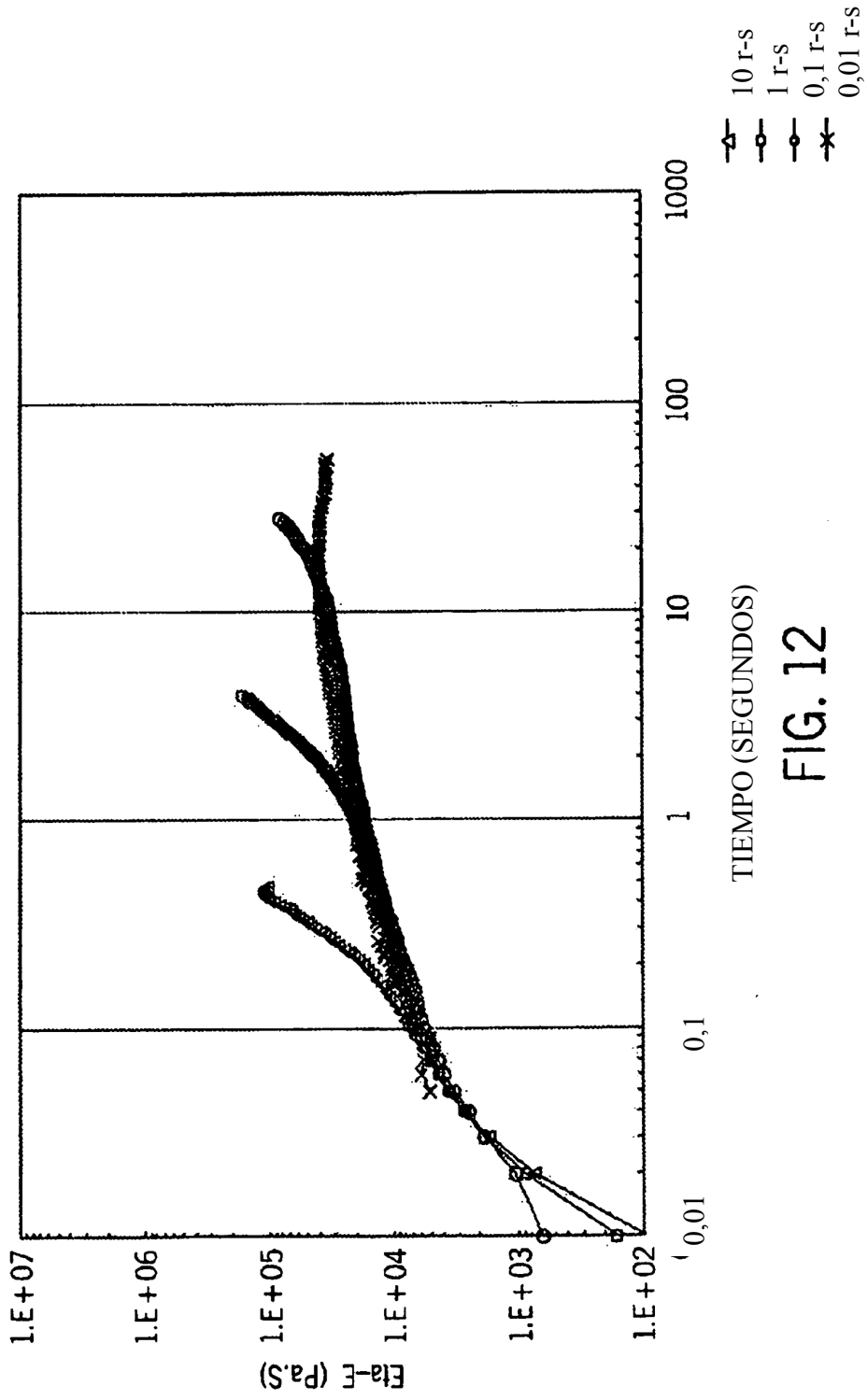


FIG. 12

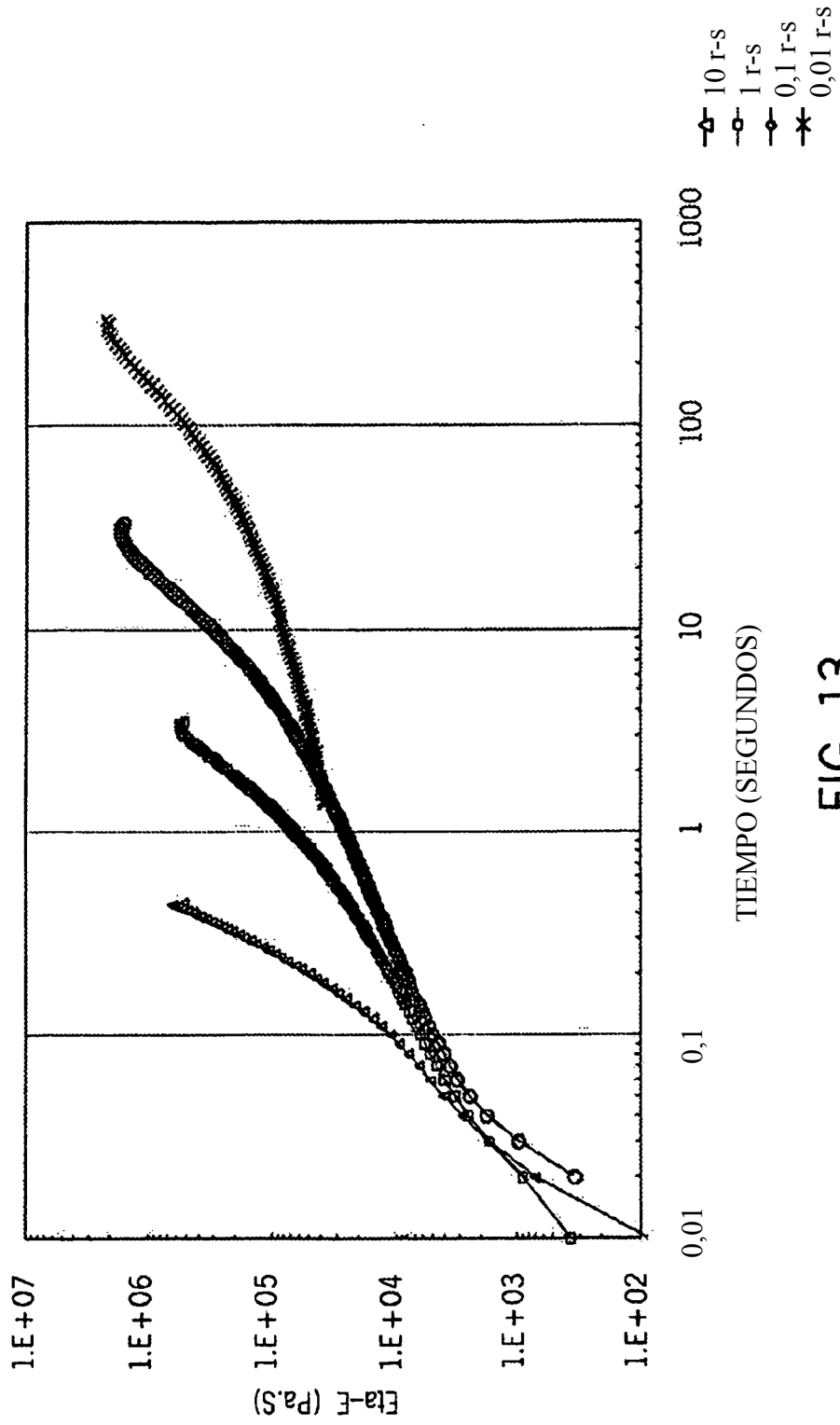


FIG. 13