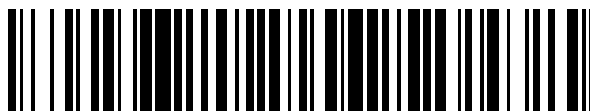


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 494**

51 Int. Cl.:

C09J 123/14 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2013** **PCT/US2013/028255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013** **WO13134038**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2013** **E 13714728 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017** **EP 2823011**

54 Título: **Composición adhesiva poliolefínica**

30 Prioridad:

09.03.2012 US 201261609020 P

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

04.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

COFFEY, JAMES, N.;
RODRIGUEZ, GEORGE;
MATSUNAGA, PHILLIP, T.;
TSE, MUN, FU;
MOWRY, SHAWN, W.;
SCHAUDER, JEAN-ROCH, H.;
DEVOREST, YANN;
SCHROEYERS, JURGEN, J.M. y
DELUCIA, JOSEPH, M.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 621 494 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

Composición adhesiva poliolefínica

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una composición adhesiva de componentes poliolefínicos que es una mezcla de al menos dos polímeros basados en olefina.

Antecedentes

10 Los componentes de composiciones adhesivas, tales como polímeros base, agentes de pegajosidad y ceras, se proporcionan habitualmente como componentes separados para la formulación en una composición adhesiva. Para sistemas de aplicación de adhesivo de fusión en caliente (HMA), el polímero base a menudo se suministra en forma de pelets sólidos, que se pueden fundir y combinar con los otros componentes adhesivos.

15 En aplicaciones de HMA, se buscan composiciones adhesivas que proporcionan una combinación deseada de propiedades físicas, tales como tiempo de fijación reducido y mejor resistencia mecánica. Las composiciones de polímeros base de ejemplo para aplicación de HMA y los métodos para producir dichos polímeros base, se describen en las patentes de EE.UU. n° 7.294.681 y 7.524.910. Varios polímeros descritos en estas patentes y/o producidos por los métodos descritos en estas patentes se han vendido en ExxonMobil Chemical Company como polímeros LINXAR™. Además, la plataforma del procedimiento descrito en estas patentes a veces puede ser de una fiabilidad limitada para el desarrollo de nuevos productos o la alteración del diseño del producto para satisfacer necesidades del usuario.

20 Por lo tanto, lo que se desea es un nuevo polímero base para adhesivos que tenga propiedades de rendimiento del adhesivo equivalentes o mejores que las de los polímeros LINXAR™ y los polímeros descritos en las patentes de EE.UU. n° 7.294.681 y 7.524.910, y se puedan producir en plataformas alternativas para proporcionar una plataforma de procedimiento más fiable.

Compendio

Los métodos y productos descritos en la presente memoria abordan los retos anteriores y/u otros retos.

25 En un aspecto, se proporciona una mezcla multimodal de polímeros para usar en una composición adhesiva. La mezcla de polímeros incluye un primer polímero basado predominantemente en propileno, en donde el primer polímero basado predominantemente en propileno es un homopolímero de propileno o comprende un comonomero de etileno o una alfa-olefina C₄ a C₁₀; y un segundo polímero basado predominantemente en propileno, en donde el segundo polímero basado predominantemente en propileno es un homopolímero de propileno o comprende un comonomero de etileno o una alfa-olefina C₄ a C₁₀; en donde el segundo polímero basado predominantemente en propileno es composicionalmente diferente del primer polímero basado predominantemente en propileno. La mezcla multimodal de polímeros tiene un Mw de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol, y un calor de fusión entre aproximadamente 10 J/g a aproximadamente 90 J/g. Cuando se somete a fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura, la mezcla multimodal de polímeros presenta: una primera fracción que es soluble a -15°C en un disolvente hidrocarbonato, tal como xileno u orto-diclorobenceno, teniendo la primera fracción una tacticidad de tríadas isotácticas (mm) de aproximadamente 70% en moles a aproximadamente 90% en moles; y una segunda fracción que es insoluble o menos soluble que la primera fracción a -15°C en el disolventes hidrocarbonado, teniendo la segunda fracción una tacticidad de tríadas isotácticas (mm) de aproximadamente 85% en moles a aproximadamente 98% en moles.

40 Estos y otros aspectos de la presente invención se describen con mayor detalle en la siguiente descripción detallada y se ilustran en los dibujos que acompañan.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa un procedimiento generalizado para preparar un componente adhesivo poliolefínico.

45 La figura 2 representa un dispositivo de desvolatilización generalizado adecuado para usar en los procedimientos y sistemas de la invención.

La figura 3 es un diagrama de fases que ilustra la operación de un separador de fase líquida que se puede usar en procedimientos y sistemas según una o más realizaciones de la presente invención.

La figura 4 es una gráfica de cromatografía de permeabilidad en geles que ilustra la distribución de pesos moleculares de muestras de polímeros recogidas de la fase pobre en polímero de un separador de alta presión.

50 La figura 5 es una gráfica que ilustra la concentración de polímero en la fase pobre de un separador de alta presión.

La figura 6 es una gráfica de TREF-GPC que ilustra un polímero de la invención según una o más realizaciones de

la presente invención; los ejes horizontales son log(peso molecular) y temperatura en °C.

La figura 7 es una gráfica de TREF-GPC que ilustra un polímero comparativo; los ejes horizontales son log(peso molecular) y temperatura en °C.

Descripción detallada

Se ha descubierto que algunas mezclas multimodales de polímeros que tienen una combinación única y conveniente de propiedades ventajosas para aplicaciones de adhesivos, que incluyen tiempos de fijación y resistencia mecánica equivalentes o mejores que los polímeros LINXAR™, se pueden producir usando una nueva plataforma de procedimiento que es más fiable y carece de muchas de las limitaciones y dificultades asociadas con los procedimientos usados para hacer los polímeros LINXAR™ y los descritos en las patentes de EE.UU. nº 7.294.681 y 7.524.910.

Ventajosamente, los polímeros se pueden producir usando la nueva plataforma de procedimiento que comparte muchas de las características de los polímeros LINXAR™ que hacen a los polímeros LINXAR™ unos excelentes polímeros para usar en aplicaciones adhesivas. Se pueden producir polímeros nuevos usando la nueva plataforma de procedimiento que tiene otras características que, aunque diferencia a los polímeros de los polímeros LINXAR™, se cree que contribuyen al nuevo rendimiento adhesivo excelente de los polímeros. Por ejemplo, se pueden producir polímeros usando la nueva plataforma de procedimiento, que son mezclas multimodales de polímeros de al menos dos polímeros diferentes, en los que la mezcla tiene un Mw de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol, y un calor de fusión entre aproximadamente 10 J/g a aproximadamente 90 J/g. Cuando se someten a fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura, estos polímeros también pueden presentar una primera fracción que es soluble a -15°C en orto-diclorobenceno, y una segunda fracción que es insoluble o menos soluble que la primera fracción a -15°C en orto-diclorobenceno. La primera fracción puede tener una tacticidad de tríadas isotácticas (mm) de aproximadamente 70% en moles a aproximadamente 90% en moles, y la segunda fracción puede tener una tacticidad de tríadas isotácticas (mm) de aproximadamente 85% en moles a aproximadamente 98% en moles. En realizaciones preferidas, están representadas en cada fracción porciones de cada polímero de la mezcla multimodal de polímeros.

Métodos de preparación de componentes y composiciones poliolefinicas adhesivas

En la figura 1 se ilustra en general un procedimiento de polimerización en solución para preparar un componente poliolefinico adhesivo. En una realización de ejemplo, el procedimiento se lleva a cabo por un sistema 10 que incluye un primer reactor 20, un segundo reactor 40 en paralelo con el primer reactor 20, un separador de fase líquida 60, un recipiente de desvolatilización 70 y una peletizadora 80. El primer reactor 20 y el segundo reactor 40 pueden ser, por ejemplo, reactores de tanque agitado continuos.

El primer reactor 20 puede recibir una primera alimentación de monómero 22 de un primer monómero, una segunda alimentación de monómero 24 de un segundo monómero, y una alimentación de catalizador 26 de un primer catalizador. El primer reactor 20 también puede recibir alimentaciones de un disolvente y un activador. La alimentación del disolvente y/o el activador se pueden combinar con cualquiera de la primera alimentación de monómero 22, la segunda alimentación de monómero 24 o la alimentación de catalizador 26, o el disolvente y el activador se pueden suministrar al reactor en corrientes de alimentación separadas 28, 30. Se produce un primer polímero en el primer reactor 20 y sale del primer reactor 20 por una primera corriente de producto 32. La primera corriente de producto 32 comprende el primer polímero, disolvente y cualquier monómero sin reaccionar.

En cualquier realización, el primer monómero puede ser propileno y el segundo monómero puede ser etileno o una olefina C₄ a C₁₀. En cualquier realización, el segundo monómero puede ser etileno, buteno, hexeno y octeno. En general, la elección de monómeros y cantidades relativas de los monómeros seleccionados usados en el procedimiento, depende de las propiedades deseadas del primer polímero y la mezcla multimodal de polímeros. Para composiciones adhesivas, el etileno y hexeno son comonómeros particularmente preferidos para la copolimerización con propileno. En cualquier realización, las cantidades relativas de propileno y comonómero suministradas al primer reactor 20, se pueden diseñar para producir un polímero que es predominantemente de propileno, es decir, un polímero que es más de 50% en moles propileno. En otra realización, el primer reactor 20 puede producir un homopolímero de propileno.

El segundo reactor 40 puede recibir una tercera alimentación de monómero 42 de un tercer monómero, una cuarta alimentación de monómero 44 de un cuarto monómero, y una alimentación de catalizador 46 de un segundo catalizador. El segundo reactor 40 también puede recibir alimentaciones de un disolvente y un activador. La alimentación del disolvente y/o el activador se pueden combinar con cualquiera de la tercera alimentación de monómero 42, la cuarta alimentación de monómero 44 o segunda alimentación de catalizador 46, o el disolvente y el activador se pueden suministrar al reactor en corrientes de alimentación separadas 48, 50. Se produce un segundo polímero en el segundo reactor 40 y sale del segundo reactor 40 por una segunda corriente de producto 52. La segunda corriente de producto 52 comprende el segundo polímero, disolvente y cualquier monómero sin reaccionar.

En cualquier realización, el tercer monómero puede ser propileno y el cuarto monómero puede ser etileno o una olefina C₄ a C₁₀. En cualquier realización, el cuarto monómero puede ser etileno, buteno, hexeno y octeno. En

cualquier realización, las cantidades relativas de propileno y comonomero suministradas al segundo reactor 40, se pueden diseñar para producir un polímero que es predominantemente de propileno, es decir, un polímero que es más de 50% en moles de propileno. En otra realización, el segundo reactor 40 puede producir un homopolímero de propileno.

Preferiblemente, el segundo polímero es diferente del primer polímero. La diferencia se puede medir, por ejemplo, por el contenido de comonomero, calor de fusión, cristalinidad, índice de ramificación, peso molecular medio ponderado y/o polidispersidad de los dos polímeros. En cualquier realización, el segundo polímero puede comprender un comonomero diferente del primer polímero, o un polímero puede ser un homopolímero de propileno y el otro polímero puede comprender un copolímero de propileno y etileno o una olefina C₄ a C₁₀. Por ejemplo, el primer polímero puede comprender un copolímero de propileno-etileno y el segundo polímero puede comprender un copolímero de propileno-hexeno. En cualquier realización, el segundo polímero puede tener un peso molecular medio ponderado (Mw) diferente del primer polímero y/o una viscosidad del fundido diferente del primer polímero. Además, en cualquier realización, el segundo polímero puede tener una cristalinidad y/o calor de fusión diferentes del primer polímero. Los ejemplos específicos de tipos de polímeros que se pueden combinar para producir mezclas multimodales ventajosas se describen con mayor detalle en la presente memoria.

Aunque no se ilustra en la figura 1, debe indicarse que se puede usar cualquier número de reactores adicionales para producir otros polímeros que se pueden integrar con (p. ej., inyectar) o mezclar con el primer y segundo polímeros. En cualquier realización, un tercer reactor puede producir un tercer polímero. El tercer reactor puede estar en paralelo con el primer reactor 20 y el segundo reactor 40, o el tercer reactor puede estar en serie con uno del primer reactor 20 y el segundo reactor 40.

Se puede encontrar una descripción adicional de métodos de ejemplo para la polimerización de polímeros descritos en la presente memoria, en la patente de EE.UU. n° 6.881.800.

La primera corriente de producto 32 y la segunda corriente de producto 52 se pueden combinar para producir una corriente de mezcla multimodal 54. Por ejemplo, la primera corriente de producto 32 y la segunda corriente de producto 52 pueden suministrar el primer y segundo polímero a un recipiente de mezcla, tal como un tanque de mezcla con un agitador.

La corriente de mezcla multimodal 54 se puede alimentar a un recipiente de separación de fase líquida 60 para producir una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero. La fase pobre en polímero puede comprender el disolvente y estar sustancialmente exenta de polímero. Al menos una parte de la fase pobre en polímero puede salir del recipiente de separación de fase líquida 60 por una corriente de recirculación de disolvente 64. La corriente de recirculación de disolvente 64 puede incluir además monómero sin reaccionar. Al menos una parte de la fase rica en polímero puede salir del recipiente de separación de fase líquida 60 por una corriente rica en polímero 62.

En cualquier realización, el recipiente de separación de fase líquida 60 puede trabajar basado en el principio de separación de fases de temperatura crítica inferior de disolución (LCST). Esta técnica usa el principio termodinámico de la descomposición espinodal para generar dos fases líquidas; una sustancialmente exenta de polímero y la otra que contiene el polímero disuelto en una concentración mayor que la alimentación líquida sola al recipiente de separación de fase líquida 60.

La separación de fase líquida se puede lograr pasando la corriente de mezcla multimodal por un límite de LCST como se ilustra en la figura 3. En este ejemplo ilustrativo, la polimerización tiene lugar a 100 o 120 bar en el o los reactores de polimerización a la presión que también prevalece corriente arriba del dispositivo de disminución de presión a un nivel como se muestra mediante la línea A. La temperatura se mantiene y/o se eleva a un intervalo marcado por la llave mostrada en B a entre 150°C y 200°C o 220°C. A la temperatura que prevalece, la presión disminuye a lo largo de la flecha hasta un nivel marcado con X. Cuando la presión se reduce a través de la válvula de disminución de 100 bar a 40 bar, la mezcla de polimerización pasa de una sola fase homogénea, a través del límite de temperatura crítica inferior de disolución marcada LCST, a una región de dos fases (L-L). Es decir, para una temperatura dada, la presión empieza a una presión superior a la mayor de las curvas de presión-temperatura que representan la temperatura crítica superior de disolución (UCST), la LCST y la presión de vapor, y la presión después de la disminución para la temperatura dada, está por debajo de la curva de presión-temperatura que representa el límite espinodal y por encima de la curva de presión-temperatura que representa la presión de vapor. La caída de presión es suficientemente rápida para evitar la formación de un polímero continuo y formar una fase de disolvente/monómero discontinua. La caída de presión a través del límite de región por el límite de la LCST (binosal) y el límite espinodal puede ser especialmente rápida para inducir separación de fase por la descomposición espinodal, que conduce a la separación de fase rápida y asentamiento.

El nivel X está por encima de otro límite de fase marcado como presión de vapor, por debajo del cual la mezcla entra en la región de V-L-L en la que es en parte vapor y en parte dos fases líquidas. La presión en el nivel X a la salida del separador es suficientemente alta de manera que no se forma vapor.

Mediciones experimentales anteriores han mostrado que aunque la concentración del polímero en la fase pobre es una función de la familia de producto, estando en el intervalo de aproximadamente 300 ppm en peso para

elastómeros de propileno-etileno de alto peso molecular (es decir, elastómeros de propileno-etileno que tienen un peso molecular medio ponderado en el intervalo de 100k-300k g/mol) a aproximadamente 1000 ppm en peso para caucho de etileno propileno monómero dieno ("EPDM") y plastómeros, el peso molecular para la fracción de polímero en la fase pobre medido por cromatografía de permeabilidad en geles, en general era menor de 10.000 g/mol. Véase, p. ej., la patente de EE.UU. nº 7.163.989. Por lo tanto, se esperaba que la separación de fase líquida de polímeros de peso molecular menor, tales como polímeros que tiene un peso molecular medio ponderado en el intervalo de 5.000 g/mol a 100.000 g/mol, diera como resultado una concentración de polímero en la fase pobre que fuera sustancialmente mayor que la de los elastómeros de propileno-etileno, EPDM y plastómeros de mayor peso molecular. Este resultado habría sido incluso menos conveniente para el procesado de mezclas multimodales de polímeros en realizaciones en las que uno de los polímeros tiene un peso molecular medio ponderado significativamente menor que el otro polímero o polímeros. Sorprendentemente, como se describe en el ejemplo 1 y ejemplo 2, se descubrió que este no era el caso.

Por lo tanto, se ha determinado que el uso un recipiente de separación de fase líquida 60 que usa la descomposición espinodal para lograr la formación de dos fases líquidas, puede ser un método eficaz para separar el disolvente de las mezclas multimodales de polímeros, en particular en casos en los que uno de los polímeros de la mezcla tiene un peso molecular medio ponderado menor que 100.000 g/mol, e incluso más en particular entre 10.000 g/mol y 60.000 g/mol. También se ha encontrado que la concentración de polímero en la fase pobre en polímero se puede reducir más por la selección de catalizador. Se encontró que los catalizadores de fórmula I (descritos en la sección de catalizadores y activadores de esta descripción), en particular dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-5-fenilindenil)hafnio, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)-dimetilzirconio, y dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)-dimetilhafnio, eran catalizadores particularmente eficaces para minimizar la concentración de polímero en la fase pobre. Por consiguiente, en una realización, uno, ambos, o todos los polímeros se pueden producir usando un catalizador de fórmula I, en particular dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-5-fenilindenil)hafnio, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)-dimetilzirconio, y dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)-dimetilhafnio.

Con referencia de nuevo a la figura 1, tras salir del recipiente de separación de fase líquida 60, la corriente rica en polímero 62 después se puede alimentar a un recipiente de desvolatilización 70 para la recuperación adicional de polímero. En cualquier realización, la corriente rica en polímero 62 también se puede alimentar a un separador de baja presión antes de alimentarla a la entrada del recipiente de desvolatilización 70. Mientras está en el recipiente, la composición de polímero se puede someter a un vacío en el recipiente de modo que se separe al menos una parte del disolvente de la composición de polímero y se reduzca la temperatura de la composición de polímero, formándose así una segunda composición de polímero que comprende la mezcla multimodal de polímeros y que tiene un contenido de disolvente inferior y una temperatura menor que la composición de polímero cuando la composición de polímero se introduce en el recipiente. Después, la composición de polímero se puede descargar desde la salida del recipiente por una corriente de descarga 72.

El recipiente de desvolatilización 70 puede ser un dispositivo de desvolatilización que se conoce en la técnica. Se puede usar cualquiera de dichos dispositivos capaz de separar disolvente de un fundido de polímero para lograr el enfriamiento por evaporación descrito en la presente memoria. Se describen algunos de estos dispositivos con más detalle a continuación.

En cualquier realización, el recipiente de desvolatilización puede incluir una cámara de vacío que tiene una entrada para recibir un fundido de polímero, una salida para descargar un fundido de polímero, un puerto de vacío por el cual se pueden separar los componentes volátiles y un puerto de eje de agitador para la introducción de un eje de agitador. El eje de agitador puede pasar por al menos un puerto de eje de agitador, extenderse en la cámara de vacío y llevar un medio de agitación, tal como una o más: palas circulares o elípticas convencionales, álabes convencionales, varillas convencionales, o combinaciones de las mismas. El medio de agitación incluye cualquier aparato de agitación convencional conocido para el experto en la técnica. El desvolatilizador puede incluir un motor situado fuera de la cámara de vacío para el eje rotatorio.

El desvolatilizador puede comprender también un eje de husillo asociado con la salida de la cámara de vacío para dirigir el polímero hacia la salida. En este caso, la cámara de vacío también tendrá un puerto de eje de husillo por el cual pasa el eje de husillo a la cámara, y el puerto del eje de husillo también incluirá un sellado del eje de husillo que tiene una parte externa fuera de la cámara de vacío. Preferiblemente, el desvolatilizador también comprende medios, tal como un recinto provisto de un gas con bajo contenido en oxígeno para cubrir la parte externa del sellado del eje de husillo con el gas con bajo contenido de oxígeno.

Típicamente, la cámara de vacío en general es cilíndrica y es horizontal de modo que el eje del cilindro está en un plano horizontal, y el eje de agitador también se extiende horizontalmente y opcionalmente coincide con el eje del cilindro.

El aparato y procedimiento proporcionados usan cualquier gas con bajo contenido en oxígeno adecuado. Preferiblemente, el gas con bajo contenido en oxígeno tiene menos de 3% en peso de oxígeno, preferiblemente menos de 0,5% en peso de oxígeno. Más preferiblemente, el gas con bajo contenido en oxígeno carece sustancialmente o carece completamente (0,0% en peso) de oxígeno. Los gases con bajo contenido en oxígeno

incluyen gases convencionales que no contienen oxígeno, tales como helio, argón, nitrógeno, vapor, dióxido de carbono, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el gas con bajo contenido en oxígeno es nitrógeno.

Opcionalmente, el volumen interno de la cámara de vacío es al menos 2 m³, por ejemplo, al menos 4 m³ y opcionalmente es como máximo 15 m³, por ejemplo 11 m³. Opcionalmente, la cámara de vacío en general es cilíndrica con una longitud de al menos 4 m, opcionalmente al menos 6 m y un diámetro de al menos 1 m.

Típicamente, el desvolatizador de vacío comprende o está conectado con al menos una bomba para aplicar un vacío a la cámara de vacío mediante un puerto de vacío o puertos de vacío.

La figura 2 muestra la disposición de un desvolatizador 100 de ejemplo adecuado para usar en los procedimientos y sistemas de la invención. El desvolatizador 100 incluye una cámara de vacío 101 que está provista de una entrada 102 para una composición de polímero que comprende polímero y disolvente, una salida 103 para que el polímero fluya a una peletizadora y dos puertos de vacío 104 y 105 que están conectados mediante conductos a un sistema de vacío que comprende una bomba. La cámara de vacío 101 generalmente es cilíndrica y puede tener una longitud de aproximadamente 2 a 10 metros y un diámetro de aproximadamente 1 metro. La cámara de vacío 101 está montada horizontalmente y está provista en cada extremo de un puerto para el eje de agitador 106 y 107. El eje de agitador 108 se extiende horizontalmente a través de los puertos de eje de agitador 106 y 107, y es coaxial con el eje de la cámara de vacío cilíndrica 101. El puerto del eje de agitador 106 está provisto de un sellado del eje de agitador 109 para el sellado entre la cámara de vacío 101 y el eje de agitador 108. El puerto del eje de agitador 107 está provisto de un sellado del eje de agitador 110 similar. La función de los sellados de los ejes de agitadores 109 y 110 es prevenir la entrada de atmósfera externa a la cámara de vacío 101 al interior de la cámara de vacío 101. El desvolatizador de vacío 100 incluye además dos motores hidráulicos 111, 112 montados en los extremos del eje de agitador 108 para accionar el eje de agitador 108. Esos motores 111, 112 son impulsados por transmisiones hidráulicas 113 y 114, respectivamente. Se proporciona una serie de palas 115 a lo largo de la longitud del eje de agitador 108 para agitar el polímero dentro de la cámara de vacío 101.

En el extremo de la cámara de vacío 101 alejado de la entrada 102, está montado un eje de husillo 116 montado horizontalmente ortogonal al eje de agitador 108 (en la figura 2, el eje de husillo aparece en la dirección vertical por claridad). El eje de husillo 116 es accionado por el motor hidráulico 117, que es impulsado por la transmisión hidráulica 114. La función del eje de husillo 116 es conducir el polímero fuera de la cámara de vacío 101 y a través de la salida 103 hacia la peletizadora corriente abajo. El eje de husillo 116 entra en la cámara de vacío por un puerto de eje de husillo 118, que está provisto de un sellado de eje de husillo 119.

El sellado 109 tiene una parte 109a que se extiende fuera de la cámara de vacío 101. La parte externa 109a del sellado 109 está contenido dentro del recinto 120, que es un recinto cilíndrico que se extiende desde el extremo de la cámara de vacío 101 a la cubierta del motor 111. Cuando el desvolatizador 100 está en funcionamiento, se suministra nitrógeno al recinto 120 desde una fuente de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte dentro del recinto 120, de modo que se cubra la parte externa 109a del sellado 109 con una atmósfera inerte. De esta forma cualquier fuga en el sellado 109 extrae nitrógeno del recinto interior 120 al interior de la cámara de vacío 101 en lugar de aire de la atmósfera. El suministro de nitrógeno al recinto 120 se puede vigilar mediante un monitor de modo que cualquier subida repentina de salida de flujo de nitrógeno del recinto 120 se detectará como una indicación de una posible fuga en el sellado 109. De una forma similar, el sellado del eje de agitador 110 tiene una parte que se extiende externo a la cámara de vacío 101, que está encerrada dentro del recinto cargado de nitrógeno 121, y el sellado del eje de husillo 119 tiene una parte que se extiende externo a la cámara de vacío 101 que está encerrada dentro del recinto cargado de nitrógeno 122. Los recintos 121 y 122 pueden tener cada uno su propio suministro independiente de nitrógeno, cada uno con su propio monitor independiente para detectar cualquier aumento en el flujo de nitrógeno al recinto.

Como puede verse en la figura 2, cada uno de los motores 111, 112 y 117 tiene una cubierta que forma parte de los recintos 120, 121 y 122, respectivamente.

El sellado 109 está provisto de una bomba de inyección de aceite dedicada 123 que alimenta aceite lubricante al sellado 109, mejorando así la acción de sellado y prolongando la vida útil del relleno del sellado. La bomba 123 es una bomba de pistón accionada por aire que mide una cantidad exacta de aceite al sellado para cada golpe asegurando así que no se inyecta excesivo aceite en el sellado. El flujo de aceite se controla con cuidado para limitar la entrada de aceite del sellado en el polímero. Alternativamente, el aceite se puede presurizar con el suministro de nitrógeno 124 que aplica una presión a un depósito de aceite lubricante forzando así al aceite a una presión especificada dentro del sellado 109.

De una forma similar, el sellado 110 se proporciona con una bomba de aceite 125 y un suministro de aire o suministro de nitrógeno 126 asociado, y el sellado 119 se proporciona con una bomba de aceite 127 que tiene un suministro de nitrógeno 128 asociado.

Durante el funcionamiento del desvolatizador 100, una composición de polímero que comprende un polímero semicristalino y un disolvente, fluye a la entrada 102 de la cámara de vacío 101. Dentro de la cámara de vacío, la composición de polímero se agita mediante las paletas 115 fijadas al eje de agitador 108, que puede rotar a una

velocidad, por ejemplo, entre 20 y 45 rpm. La agitación expone continuamente superficie nueva del polímero dentro de la cámara de vacío 101 y el material de disolvente volátil es sacado por los puertos de vacío 104, 105, hacia el sistema de vacío, el vacío se mantiene dentro de la cámara de vacío 101 a una presión de aproximadamente 20 mm de Hg. El polímero fluye a lo largo de la longitud de la cámara de vacío 101 y es conducido al extremo de la cámara de vacío 101 por el eje de husillo 116 que rota a través de la salida 103 hacia la peletizadora 200 corriente abajo.

Se pueden encontrar realizaciones adicionales y una descripción más detallada del funcionamiento de los dispositivos de desvolatilización adecuados para usar en la presente memoria, en la patente de EE.UU. nº de serie 12/972.140, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad. Los dispositivos de desvolatilización adecuados están disponibles en el comercio, por ejemplo, en LIST USA, Inc.

Refiriéndose de nuevo a la figura 1, la corriente de descarga 72 enfriada se puede alimentar después a una peletizadora 80 donde la mezcla de polímero multimodal después se descarga a través de la hilera de peletización en forma de pelets formados 82. La peletización del polímero puede ser mediante una peletizadora bajo agua, de cara caliente, filamentos, anillo de agua, u otras similares. Preferiblemente se usa una peletizadora bajo agua, pero también se pueden usar otras unidades peletizadoras equivalentes conocidas por los expertos en la técnica. Las técnicas generales para la peletización bajo agua son conocidas para los expertos en la técnica. Se pueden encontrar ejemplos de dispositivos peletizadores bajo agua útiles en las patentes de EE.UU. nº 7.033.152; 7.226.553 y 7.470.118.

En cualquier realización, se puede usar una peletizadora bajo agua para peletizar el polímero enfriado. En dichas realizaciones, el polímero se puede extruir a través de una hilera peletizadora para formar filamentos, y después los filamentos se pueden cortar mediante cuchillas cortadoras giratorias en la caja de agua de la peletizadora bajo agua. El agua puede fluir continuamente a través de la caja de agua para enfriar más y solidificar los pelets y llevar los pelets fuera de la caja de agua de la peletizadora bajo agua para el procesamiento posterior. En cualquier realización, la temperatura del agua en la unidad peletizadora bajo agua puede ser de aproximadamente 0°C a 25°C. Preferiblemente, un sistema de enfriamiento del agua enfría el agua que va a la caja de agua de la peletizadora bajo agua (cámara de corte) a aproximadamente 5°C.

En cualquier realización, la hilera de la peletizadora puede estar regulada térmicamente por medios conocidos para los expertos en la técnica, con el fin de prevenir que los agujeros de la hilera se congelen.

En cualquier realización, la unidad peletizadora bajo agua puede tener un bucle de circulación de suspensión en agua enfriada. El agua enfriada ayuda a eliminar la tendencia de los pelets a pegarse entre sí y permite que los filamentos de polímero extruidos sean cortados más limpiamente. El bucle de circulación de suspensión en agua puede estar en conexión fluida con la caja de agua de la peletizadora bajo agua, y puede llevar la suspensión de pelets en agua a una unidad de secado de pelets, y después reciclar el agua de vuelta a la peletizadora bajo agua. En cualquier realización, el tiempo de permanencia de los pelets en el bucle de circulación de suspensión en agua enfriada puede ser al menos 10 segundos, o al menos 20 segundos, o al menos 30 segundos, o al menos 40 segundos, o al menos 50 segundos o más. Debido a que los pelets recientes pueden tener tendencia a unirse y aglomerarse si los pelets no han tenido el tiempo adecuado para cristalizar y endurecer, se prefiere que los pelets tengan suficiente tiempo de permanencia en el bucle de agua de pelets para endurecer.

En la misma u otras realizaciones, el agua enfriada se puede usar para separar los pelets de la cuchilla cortadora y transportarlos por un tamiz que atrapa y separa pelets agregados grandes o aglomerados. El agua puede después transportar los pelets a través de un dispositivo de desagado y a una secadora centrífuga o lecho fluidizado para separar el exceso de humedad superficial de los pelets. Los pelets después pueden pasar por una boca de descarga para la recolección o pueden avanzar al procesamiento adicional.

La hilera de peletización se puede usar para hacer pelets de diferentes formas, que incluyen, pero no se limitan a esferas, varillas, tablillas, o polígonos. Preferiblemente, se hacen pelets casi esféricos. Se prefiere una forma del pelet que permitirá que los pelets fluyan fácilmente.

La velocidad a la que funciona la peletizadora se selecciona de acuerdo con el tamaño de la placa de la hilera, el número de orificios en la hilera, y el tamaño y forma de pelets deseados. El número de orificios en la hilera y la geometría de los orificios se seleccionan según sea adecuado para el caudal de alimentación del polímero y el material fundido, y dichas determinaciones se basan en el conocimiento y experiencia de los expertos en la técnica.

La cristalización incompleta del material polimérico en los pelets después de que los pelets hayan salido del bucle de suspensión de pelets en agua, puede conducir a una mala geometría de los pelets, deformación de los pelets y menor capacidad de los pelets para fluir. Al grado de cristalización de los pelets le afecta el tiempo de permanencia y la temperatura de los pelets. Además, la dureza de los pelets varía con el tiempo de permanencia y la temperatura.

Opcionalmente, se puede añadir un agente antibloqueo al agua en la caja de agua de la peletizadora bajo agua o el bucle de suspensión en agua enfriada. La adición de un agente antibloqueo al bucle de agua y pelets es útil para prevenir que los pelets se peguen entre sí en el bucle.

A. Monómeros

Los polímeros producidos por cualquiera de los métodos de la invención y/o usados en cualquiera de las composiciones de la invención, se obtienen preferiblemente a partir de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en propileno, etileno, olefinas lineales o ramificadas C₄ a C₂₀ y diolefinas (en particular, olefinas C₄ a C₁₀). El término "monómero" o "comonómero" como se usa en la presente memoria se puede referir al monómero usado para formar el polímero, es decir, el compuesto químico sin reaccionar en la forma previa a la polimerización, y también se puede referir al monómero después de que se ha incorporado en el polímero, también denominado en la presente memoria como "unidad derivada de [monómero]", que en virtud de la reacción de polimerización típicamente tiene menos átomos de hidrógeno de los que tenía antes de la reacción de polimerización.

Preferiblemente, el polímero es predominantemente de propileno. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, buteno, hexeno y octeno, siendo el etileno el comonómero más preferido. Para los polímeros basados en propileno, a la cristalinidad y al calor de fusión del polímero les afecta el contenido de comonómero y la distribución de secuencias del comonómero dentro de polímero. En general, mayores niveles de comonómero reducirán la cristalinidad proporcionada por la cristalización de secuencias derivadas de propileno estereoregulares.

El contenido de comonómero y la distribución de secuencias de los polímeros se pueden medir usando resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. El contenido de comonómero de intervalos de peso molecular discretos se puede medir usando métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) junto con muestras por GPC, como se describe en Wheeler y Willis, *Applied Spectroscopy*, 1993, Vol. 47, pág. 1128-1130. Para un copolímero de propileno y etileno que contiene más de 75% en peso de propileno, el contenido de comonómero (contenido de etileno) de dicho polímero se puede medir como sigue: Se prensa una película homogénea fina a una temperatura de aproximadamente 150°C o mayor, y se monta en un espectrofotómetro de infrarrojo PE 1760 de Perkin Elmer. Se registra un espectro completo de la muestra de 600 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ y el porcentaje en peso de monómero de etileno se puede calcular de acuerdo con la siguiente ecuación: % en peso de etileno = 82,585 - 111,987X + 30,045X², donde X es la relación de la altura del pico a 1155 cm⁻¹ y la altura del pico bien a 722 cm⁻¹ o 732 cm⁻¹, la que sea mayor. Para copolímeros de propileno y etileno que tienen 75% en peso o menos de contenido de propileno, el contenido de comonómero (etileno) se puede medir usando el procedimiento descrito por Wheeler y Willis.

Se describen diferentes métodos de ensayo que incluyen métodos de medición por GPC y métodos para determinar el contenido de etileno por RMN y mediciones de DSC en la patente de EE.UU. nº 6.525.157.

B. Catalizadores y activadores

La tacticidad de triadas y el índice de tacticidad del polímero se pueden controlar mediante el catalizador, el cual influye en la estereoregularidad de la colocación del propileno, por la temperatura de polimerización, de acuerdo con la cual se puede reducir la estereoregularidad aumentando la temperatura, y por el tipo y cantidad de comonómero, que tiende a reducir la longitud de las secuencias derivadas de propileno cristalinas.

Los polímeros descritos en la presente memoria se pueden preparar usando uno o más sistemas catalíticos. Como se usa en la presente memoria, un "sistema catalítico" comprende al menos un compuesto de metal de transición, también denominado un precursor de catalizador y un activador. El contacto del compuesto de metal de transición (precursor de catalizador) y el activador en una solución corriente arriba del reactor de polimerización o en el reactor de polimerización de los procedimientos descritos, da el componente catalíticamente activo (catalizador) del sistema catalítico. Cualquier compuesto de metal de transición o precursor de catalizador puede dar un componente catalíticamente activo (catalizador) con diferentes activadores, proporcionando una amplia variedad de catalizadores aplicables en los procedimientos de la presente invención. Los sistemas catalíticos de la presente invención comprenden al menos un compuesto de metal de transición y al menos un activador. Sin embargo, los sistemas catalíticos de la presente descripción también pueden comprender más de un compuesto de metal de transición en combinación con uno o más activadores. Dichos sistemas catalíticos pueden incluir opcionalmente depuradores de impurezas. Cada uno de estos componentes se describe con más detalle más adelante.

En cualquier realización, los sistemas catalíticos usados para producir polímeros semicristalinos pueden comprender un compuesto metaloceno. En cualquier realización, el compuesto metaloceno puede ser un metaloceno de bisindenilo con puente que tiene la fórmula general (In¹)Y(In²)MX₂, donde In¹ e In² son grupos indenilo iguales sustituidos o no sustituidos, unidos a M y con puente por Y, Y es un grupo puente en el que el número de átomos en la cadena directa que conecta In¹ con In² es de 1 a 8 y la cadena directa comprende C, Si o Ge; M es un metal de transición del grupo 3, 4, 5 o 6; y X₂ son grupos lábiles. In¹ e In² pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si In¹ e In² están sustituidos con uno o más sustituyentes, los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁ a C₁₀, arilo C₅ a C₁₅, alquilarilo C₆ a C₂₅, y alquilo o arilo que contienen Si, N o P. Cada grupo lábil X puede ser un alquilo, preferiblemente metilo, o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Los compuestos metalocenos de ejemplo de este tipo incluyen, pero no se limitan a μ-dimetilsililbis(indenil)-dimetilhafnio y μ-dimetilsililbis(indenil)-dimetilzirconio.

En cualquier realización, el compuesto metaloceno puede ser un metaloceno de bisindenilo con puente que tiene la fórmula general $(\text{In}^1)\text{Y}(\text{In}^2)\text{MX}_2$, donde In^1 e In^2 son grupos indenilo 2,4-sustituidos iguales, unidos a M y con puente por Y, Y es un grupo puente en el que el número de átomos en la cadena directa que conecta In^1 con In^2 es de 1 a 8 y la cadena directa comprende C, Si o Ge; M es un metal de transición del grupo 3, 4, 5 o 6; y X_2 son grupos lábiles.

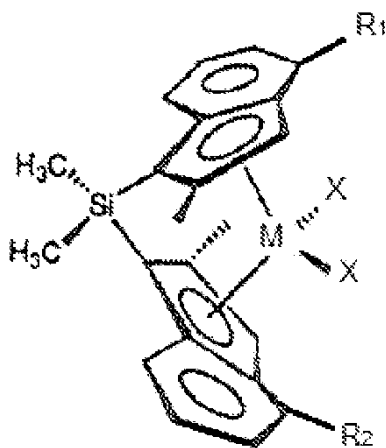
5 In^1 e In^2 pueden estar sustituidos en la posición 2 con alquilo C_1 a C_{10} , preferiblemente un grupo metilo, y en la posición 4 con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en arilo C_5 a C_{15} , alquilarilo C_6 a C_{25} , y alquilo o arilo que contienen Si, N o P. Cada grupo lábil X puede ser un alquilo, preferiblemente metilo, o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Los compuestos metalocenos de ejemplo de este tipo incluyen, pero no se limitan a (dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,5'-di-terc-butilfenil)indenil)-dimetilzirconio, (dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,5'-di-terc-butilfenil)indenil)-dimetilhafnio,

10 (dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)-dimetilzirconio, (dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)-dimetilhafnio, (dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)-dimetilzirconio, y (dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)-dimetilhafnio.

Alternativamente, en cualquier realización, el compuesto metaloceno puede corresponder a una o más de las fórmulas descritas en la patente de EE.UU. n° 7.601.666. Dichos compuestos metalocenos incluyen, pero no se limitan a dimetilsililbis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)-dimetilhafnio, difenilsililbis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)-dimetilhafnio, difenilsililbis(5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)-dimetilhafnio, dicloruro de difenilsililbis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)zirconio, y ciclopropilsililbis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)-dimetilhafnio.

En cualquier realización, los activadores de los sistemas catalíticos usados para producir polímeros semicristalinos pueden comprender un componente catiónico. En cualquier realización, el componente catiónico puede tener la fórmula $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{AH}]^+$, donde A es nitrógeno, R^1 y R^2 juntos son un grupo $-(\text{CH}_2)_a-$, donde a es 3, 4, 5 o 6 y forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo no aromático de 4, 5, 6 o 7 miembros, con el cual pueden estar condensados, por átomos de carbono del anillo adyacentes, opcionalmente uno o más anillos aromáticos o heteroaromáticos, y R^3 es alquilo C_1 , C_2 , C_3 , C_4 o C_5 , o N-metilpirrolidinio o N-metilpiperidinio. Alternativamente, en cualquier realización, el componente catiónico tiene la fórmula $[\text{R}_n\text{AH}_{4-n}]^+$, donde A es nitrógeno, n es 2 o 3, y todos los R son iguales y son grupos alquilo C_1 a C_3 , tal como por ejemplo trimetilamonio, trimetilanilinio, trietilamonio, dimetilanilinio o dimetilamonio.

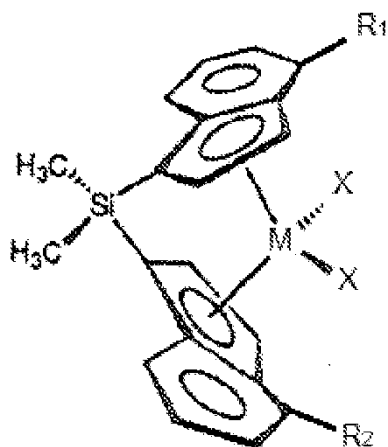
Un catalizador particularmente ventajoso que se puede usar en cualquier realización se ilustra en la fórmula I.



Fórmula I

En cualquier realización, M es un átomo metal de transición del grupo IV, preferiblemente metal de transición del grupo IVB, más preferiblemente hafnio o circonio, y X son cada uno un alquilo, preferiblemente metilo o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Son más preferidos los grupos salientes metilo o cloruro. En cualquier realización, R_1 y R_2 se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, fenilo y naftilo. R_1 preferiblemente es igual que R_2 . Especies particularmente ventajosas de fórmula I son dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)-dimetilzirconio, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, y dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)-dimetilhafnio.

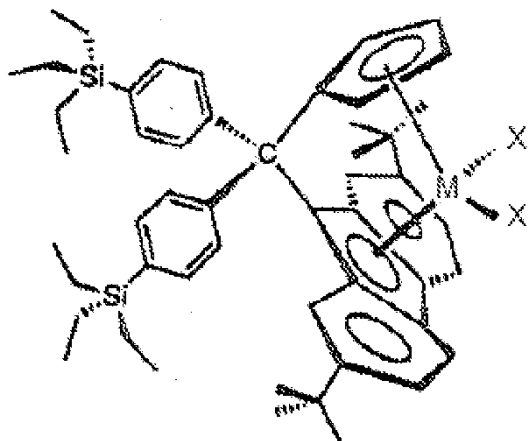
Otro catalizador ventajoso que se puede usar en cualquier realización se ilustra en la fórmula II.



Fórmula II

En cualquier realización, M es un átomo metal de transición del grupo IV, preferiblemente metal de transición del grupo IVB, más preferiblemente hafnio o circonio, y X son cada uno un alquilo, preferiblemente metilo o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Son más preferidos los grupos salientes metilo o cloruro. En cualquier realización, R1 y R2 se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, fenilo y naftilo. R1 preferiblemente es igual que R2. Especies particularmente ventajosas de fórmula II son dimetilsililbis(indenil)-dimetilhafnio, dicloruro de dimetilsililbis(indenil)hafnio, dimetilsililbis(indenil)-dimetilzirconio y dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio

En cualquier realización, uno o más de los polímeros también se puede producir usando el catalizador ilustrado en la fórmula III.



Fórmula III

En cualquier realización, M es un átomo metal de transición del grupo IV, preferiblemente metal de transición del grupo IV, más preferiblemente hafnio o circonio, y X son cada uno un alquilo, preferiblemente metilo o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Son más preferidos los grupos salientes metilo o cloruro. Especies particularmente ventajosas de fórmula III son 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)-dimetilhafnio; dicloruro de 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)hafnio; 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)-dimetilzirconio; y dicloruro de 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)zirconio.

Cualquier sistema catalítico que resulte de cualquier combinación de un compuesto metaloceno, un componente activador catiónico y un componente activador aniónico mencionados en esta descripción, se considerará descrita explícitamente en la presente memoria y se puede usar de acuerdo con la presente invención en la polimerización de uno o más monómeros olefinicos. También, se pueden usar combinaciones de dos activadores diferentes con el mismo o diferentes metalocenos.

En cualquier realización, los activadores de los sistemas catalíticos usados para producir los polímeros semicristalinos pueden comprender un componente aniónico, $[Y]^-$. En cualquier realización, el componente aniónico puede ser un anión no coordinante (NCA), que tiene la fórmula $[B(R^4)_4]^-$, donde R^4 es un grupo arilo o un grupo arilo

sustituido, de los cuales el uno o más sustituyentes son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en grupo alquilo, arilo, un átomo de halógeno, arilo halogenado y halogenoalquilarilo. Los sustituyentes pueden ser grupos arilo perhalogenados, o grupos arilo perfluorados, incluyendo, pero no limitado a perfluorofenilo, perfluoronaftilo y perfluorobifenilo.

- 5 Juntos, los componentes catiónico y aniónico de los sistemas catalíticos descritos en la presente memoria forman un compuesto activador. En cualquier realización, el activador puede ser N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis(perfluorobifenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluorofenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluoronaftil)borato, trifenilcarbenio-tetrakis(perfluorobifenil)borato o trifenilcarbenio-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato.

Se puede usar un activador de anión no coordinante con los catalizadores de fórmula I, fórmula II y fórmula III. Un activador particularmente ventajoso es el dimetilaniliniotetrakis(heptafluoronaftil)borato.

- Los activadores adecuados para los procedimientos de la presente invención también incluyen aluminóxanos (o alumoxanos) y alquilaluminios. Sin querer estar limitados por la teoría, un alumoxano se cree típicamente que es un compuesto de aluminio oligómero representado por la fórmula general $(R^x-Al-O)_n$, que es un compuesto cíclico, o $R^x(R^x-Al-O)_nAlR^x_2$, que es un compuesto lineal. Se cree que lo más habitualmente el alumoxano es una mezcla de compuestos cíclicos y lineales. En la fórmula general del alumoxano, R^x es independientemente un radical alquilo C_1-C_{20} , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, isómeros de los mismos y similares, y n es un número entero de 1-50. En cualquier realización, R^x puede ser metilo y n puede ser al menos 4. El metilalumoxano (MAO), conocido también como MAO modificado que contiene algunos grupos alquilo superiores para mejorar la solubilidad, etilalumoxano, isobutilalumoxano, y similares, son útiles para los procedimientos descritos en la presente memoria.

- Además, los sistemas catalíticos adecuados para usar en la presente invención pueden contener, además del compuesto de metal de transición y el activador descrito antes, activadores adicionales (coactivadores) y/o depuradores. Un coactivador es un compuesto capaz de reaccionar con el complejo de metal de transición, de modo que cuando se usa en combinación con un activador, se forma un catalizador activo. Los coactivadores incluyen alumoxanos y alquilaluminios,

- En cualquier realización, se pueden usar depuradores para "limpiar" la reacción de cualquier veneno que de otra forma reaccionaría con el catalizador y lo desactivaría. Los componentes de alquil-aluminio o boro útiles como depuradores se representan por la fórmula general R^xJZ_2 donde J es aluminio o boro, R^x es un radical alquilo C_1-C_{20} , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo e isómeros de los mismos, y cada Z es independientemente R^x o un ligando aniónico univalente diferente tal como halógeno (Cl, Br, I), alcóxido (OR^x), y similares. Los alquilaluminios de ejemplo incluyen trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-*n*-octilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, trimetilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los alquilboros de ejemplo incluyen trietilboro. Los compuestos depuradores también pueden ser alumoxanos y alumoxanos modificados que incluyen metilalumoxano y metilalumoxano modificado.

C. Disolventes

- El disolvente usado en el sistema de reacción de la presente invención puede ser cualquier especie no polimérica que se puede separar de la composición de polímero por calentamiento a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del polímero y/o reduciendo la presión de la mezcla de disolvente/polímero. En cualquier realización, el disolvente puede ser un fluido hidrocarbonado alifático o aromático.

- Los ejemplos de fluidos hidrocarbonados preferiblemente inertes adecuados son hidrocarburos líquidos fácilmente volátiles, que incluyen, por ejemplo, hidrocarburos que contiene de 1 a 30, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos incluyen propano, *n*-butano, isobutano, butanos mezclados, *n*-pentano, isopentano, neopentano, *n*-hexano, ciclohexano, isohexano, octano, otros hidrocarburos saturados de C_6 a C_8 , tolueno, benceno, etilbenceno, clorobenceno, xileno, nafta virgen ligera desulfurada, y otros disolventes hidrocarbonados reconocidos por los expertos en la técnica que son adecuados para los fines de esta invención. Los disolventes particularmente preferidos para usar en los procedimientos descritos en la presente memoria son *n*-hexano y tolueno.

- La cantidad óptima de disolvente presente en combinación con el polímero en la entrada del desvolatizador en general dependerá del cambio de temperatura deseado del fundido de polímero dentro del desvolatizador, y lo pueden determinar fácilmente los expertos en la técnica. Por ejemplo, la composición de polímero puede comprender, en la entrada del desvolatizador de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 50% en peso de disolvente, o de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 45% en peso de disolvente, o de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 40% en peso de disolvente, o de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 35% en peso de disolvente.

D. Polímeros

Los polímeros que se pueden fabricar en los métodos descritos en la presente memoria, en general incluyen

cualquiera de los polímeros formados de los monómeros descritos en la presente memoria. Los polímeros preferidos son polímeros basados en propileno semicristalinos. En cualquier realización, los polímeros pueden tener un peso molecular relativamente bajo, preferiblemente de aproximadamente 150.000 g/mol o menos. En cualquier realización, el polímero puede comprender un comonomero seleccionado del grupo que consiste en etileno y olefinas y diolefinas C₄ a C₂₀ lineales o ramificadas. En cualquier realización, el comonomero puede ser etileno o una olefina C₄ a C₁₀.

El término "polímero" como se usa en la presente memoria incluye, pero no se limita a homopolímeros, copolímeros, interpolímeros, terpolímeros, etc. y aleaciones y mezclas de los mismos. Además, como se usa en la presente memoria, el término "copolímero" se entiende que incluye polímeros que tienen dos o más monómeros, opcionalmente con otros monómeros, y puede referirse a interpolímeros, terpolímeros, etc. El término "polímero" como se usa en la presente memoria incluye copolímeros de impacto, bloques, injerto, aleatorios y alternados. El término "polímero" incluirá además todas las posibles configuraciones geométricas salvo que se exponga específicamente otra cosa. Dichas configuraciones pueden incluir simetrías isotácticas, sindiotácticas y aleatorias.

"Basado en propileno" o "basado predominantemente en propileno" como se usan en la presente memoria, se entiende que incluye cualquier polímero que comprende propileno, sea solo o en combinación con uno o más comonomeros, en el que el propileno es el componente mayoritario (es decir, más de 50% en moles de propileno).

En cualquier realización, uno o más polímeros de la mezcla pueden comprender uno o más polímeros basados en propileno, que comprenden propileno y de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 30% en moles de uno o más comonomeros seleccionados de α -olefinas C₂ y C₄-C₁₀. En cualquier realización, las unidades de comonomero de α -olefina pueden derivar de etileno, buteno, penteno, hexeno, 4-metil-1-penteno, octeno o deceno. Las realizaciones descritas a continuación se describen con referencia al etileno y hexeno como el comonomero α -olefina, pero las realizaciones se pueden aplicar igualmente a otros copolímeros con otros comonomeros α -olefina. En relación con esto, los copolímeros pueden denominarse simplemente como polímeros basados en propileno con referencia al etileno o hexeno como la α -olefina.

En cualquier realización, el uno o más polímeros de la mezcla pueden incluir al menos aproximadamente 5% en moles, al menos aproximadamente 6% en moles, al menos aproximadamente 7% en moles, o al menos aproximadamente 8% en moles, o al menos aproximadamente 10% en moles, o al menos aproximadamente 12% en moles de unidades derivadas de etileno o derivadas de hexeno. En esas u otras realizaciones, los copolímeros pueden incluir hasta aproximadamente 30% en moles, o hasta aproximadamente 25% en moles, o hasta aproximadamente 22% en moles, o hasta aproximadamente 20% en moles, o hasta aproximadamente 19% en moles, o hasta aproximadamente 18% en moles, o hasta aproximadamente 17% en moles de unidades derivadas de etileno o derivadas de hexeno, donde el porcentaje en moles se basa en los moles totales de las unidades derivadas de propileno y derivados de α -olefina. Expuesto de otra forma, el polímero basado en propileno puede incluir al menos aproximadamente 70% en moles, o al menos aproximadamente 75% en moles, o al menos aproximadamente 80% en moles, o al menos aproximadamente 81% en moles de unidades derivadas de propileno, o al menos aproximadamente 82% en moles de unidades derivadas de propileno, o al menos aproximadamente 83% en moles de unidades derivadas de propileno; y en estas u otras realizaciones, los copolímeros pueden incluir hasta aproximadamente 95% en moles, o hasta aproximadamente 94% en moles, o hasta aproximadamente 93% en moles, o hasta aproximadamente 92% en moles, o hasta aproximadamente 90% en moles, o hasta aproximadamente 88% en moles de unidades derivadas de propileno, donde el porcentaje en moles se basa en los moles totales de unidades derivadas de propileno y derivadas de α -olefina. En cualquier realización, el polímero basado en propileno puede comprender de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 25% en moles de unidades derivadas de etileno o derivadas de hexeno, o de aproximadamente 8% en moles a aproximadamente 20% en moles de unidades derivadas de etileno o derivadas de hexeno, o de aproximadamente 12% en moles a aproximadamente 18% en moles de unidades derivadas de etileno o derivadas de hexeno.

El uno o más polímeros de la mezcla de una o más realizaciones se caracterizan por un punto de fusión (T_f), que se puede determinar por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para los fines de la presente memoria, se considera que el máximo del pico de temperatura más alto es el punto de fusión del polímero. Un "pico" en este contexto se define como un cambio en la pendiente general de la curva de DSC (flujo de calor frente a temperatura) de positiva a negativa, formando un máximo sin un desplazamiento en el valor base donde se representa la curva de DSC, de modo que se mostraría una reacción endotérmica con un pico positivo.

En cualquier realización, la T_f de uno o más polímeros de la mezcla (determinado por DSC) puede ser menor de aproximadamente 125°C, o menor de aproximadamente 120°C, o menor de aproximadamente 115°C, o menor de aproximadamente 110°C, o menor de aproximadamente 100°C, o menor de aproximadamente 90°C. En cualquier realización, la T_f de uno o más polímeros de la mezcla puede ser mayor de aproximadamente 25°C, o mayor de aproximadamente 30°C, o mayor de aproximadamente 35°C, o mayor de aproximadamente 40°C.

En una o más realizaciones, la primera temperatura de cristalización (T_{c1}) del polímero (determinada por la curva de viscosidad) es menor de aproximadamente 100°C, o menor de aproximadamente 90°C, o menor de aproximadamente 80°C, o menor de aproximadamente 70°C, o menor de aproximadamente 60°C, o menor de aproximadamente 50°C, o menor de aproximadamente 40°C, o menor de aproximadamente 30°C, o menor de

aproximadamente 20°C, o menor de aproximadamente 10°C. En las mismas u otras realizaciones, la Tc1 del polímero es mayor de aproximadamente 0°C, o mayor de aproximadamente 5°C, o mayor de aproximadamente 10°C, o mayor de aproximadamente 15°C, o mayor de aproximadamente 20°C. En cualquier realización, el límite inferior de la Tc1 del polímero puede ser 0°C, 5°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C; y la temperatura límite superior de la Tc1 puede ser 100°C, 90°C, 80°C, 70°C, 60°C, 50°C, 40°C, 30°C, 25°C y 20°C, estando contemplados intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

En una o más realizaciones, la segunda temperatura de cristalización (Tc2) del polímero (determinada por DSC) es menor de aproximadamente 100°C, o menor de aproximadamente 90°C, o menor de aproximadamente 80°C, o menor de aproximadamente 70°C, o menor de aproximadamente 60°C, o menor de aproximadamente 50°C, o menor de aproximadamente 40°C, o menor de aproximadamente 30°C, o menor de aproximadamente 20°C, o menor de aproximadamente 10°C. En la misma u otras realizaciones, la Tc2 del polímero es mayor de aproximadamente 0°C, o mayor de aproximadamente 5°C, o mayor de aproximadamente 10°C, o mayor de aproximadamente 15°C, o mayor de aproximadamente 20°C. En cualquier realización, el límite superior de la Tc2 del polímero puede ser 0°C, 5°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C; y la temperatura límite superior de Tc2 puede ser 100°C, 90°C, 80°C, 70°C, 60°C, 50°C, 40°C, 30°C, 25°C y 20°C, estando contemplados intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

Los polímeros adecuados para usar en la presente memoria se dice que son "semicristalinos", que significa que en general tienen una cristalinidad relativamente baja. El término "cristalino" como se usa en la presente memoria caracteriza ampliamente aquellos polímeros que tienen un grado alto de orden tanto inter como intramolecular, y que preferiblemente funden a más de 110°C, más preferiblemente a más de 115°C y lo más preferiblemente por encima de 130°C. Un polímero que tiene un orden inter e intramolecular alto se dice que tiene un nivel "alto" de cristalinidad, mientras que un polímero que tiene un orden inter e intramolecular bajo se dice que tiene un nivel "bajo" de cristalinidad. La cristalinidad de un polímero se puede expresar cuantitativamente, p. ej., en términos de porcentaje de cristalinidad, normalmente con respecto a alguna cristalinidad patrón o de referencia. Como se usa en la presente memoria, la cristalinidad se mide con respecto al homopolímero de polipropileno isotáctico. Preferiblemente, se usa el calor de fusión para determinar la cristalinidad. Así, por ejemplo, suponiendo que el calor de fusión para un homopolímero de polipropileno altamente cristalino es 190 J/g, un copolímero de propileno semicristalino que tiene un calor de fusión de 95 J/g tiene una cristalinidad de 50%. El término "cristalizable" como se usa en la presente memoria, se refiere a aquellos polímeros que pueden cristalizar después de estirado o recocido. Por lo tanto, en algunas realizaciones específicas, el polímero semicristalino puede ser cristalizable. Los polímeros semicristalinos usados en realizaciones específicas de esta invención preferiblemente tienen una cristalinidad de 2% a 65% de la cristalinidad del polipropileno isotáctico. En realizaciones adicionales, los polímeros semicristalinos pueden tener una cristalinidad de aproximadamente 3% a aproximadamente 40%, o de aproximadamente 4% a aproximadamente 30%, o de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% de la cristalinidad del polipropileno isotáctico.

El polímero semicristalino puede tener un nivel de isotacticidad expresado como porcentaje de triadas isotácticas (tres unidades de propileno consecutivas), medidas por RMN de ^{13}C , de 75% en moles o mayor, 80% en moles o mayor, 85% en moles o mayor, 90% en moles o mayor, 92% en moles o mayor, 95% en moles o mayor, o 97% en moles o mayor. En una o más realizaciones, la tacticidad de triadas puede estar en el intervalo de aproximadamente 75% en moles a aproximadamente 99% en moles, o de aproximadamente 80% en moles a aproximadamente 99% en moles, o de aproximadamente 85% en moles a aproximadamente 99% en moles, o de aproximadamente 90% en moles a aproximadamente 99% en moles, o de aproximadamente 90% en moles a aproximadamente 97% en moles, o de aproximadamente 80% en moles a aproximadamente 97% en moles. La tacticidad de triadas se determina por los métodos descritos en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n° 2004/0236042.

El polímero semicristalino puede tener un índice de tacticidad m/r en el intervalo desde un límite inferior de 4 o 6, hasta un límite superior de 10 o 20 o 25. El índice de tacticidad expresado en la presente memoria como "m/r" se determina por resonancia magnética nuclear de ^{13}C ("RMN"). El índice de tacticidad m/r se calcula como define H.N. Cheng en 17 *Macromolecules*, 1950 (1984). La designación "m" o "r" describe la estereoquímica de parejas de grupos propileno contiguos, refiriéndose "m" a meso y "r" a racémico. Una relación m/r de 1,0 en general describe un polímero atáctico y cuando la relación m/r se aproxima a cero, el polímero es cada vez más sindiotáctico. El polímero es cada vez más isotáctico cuando la relación m/r aumenta por encima de 1,0 y se acerca al infinito.

En una o más realizaciones, el polímero semicristalino puede tener una densidad de aproximadamente 0,85 g/cm³ a aproximadamente 0,92 g/cm³, o de aproximadamente 0,86 g/cm³ a aproximadamente 0,90 g/cm³, o de aproximadamente 0,86 g/cm³ a aproximadamente 0,89 g/cm³ a temperatura ambiente medido por el método de ensayo ASTM D-792.

En una o más realizaciones, el polímero semicristalino puede tener un peso molecular medio ponderado (M_w) de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, o de aproximadamente 7.500 a aproximadamente 300.000 g/mol, o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000 g/mol, o de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 175.000 g/mol.

El peso molecular medio ponderado, M_w , la distribución de pesos moleculares (MWD) o M_w/M_n donde M_n es el peso molecular medio numérico, y el índice de ramificación, $g'(\text{vis})$, se caracterizan usando un cromatógrafo de exclusión

por tamaños (SEC) a alta temperatura, equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI), un detector de dispersión de luz (LS) conectado en línea y un viscosímetro. Los detalles experimentales, que no se muestran a continuación, que incluyen cómo se calibran los detectores, se describen en: T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, y W.W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, número 19, pág. 6812-6820, 2001.

- 5 El disolvente para el experimento por SEC se prepara disolviendo 6 g de hidroxitolueno butilado como un antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de calidad reactivo de Aldrich. La mezcla de TCB después se filtra a través de un prefiltro de vidrio de 0,7 μm y posteriormente a través de un filtro de Teflon de 0,1 μm . Después se desgasifica el TCB con un desgasificador conectado antes de entrar en el SEC. Las soluciones de polímero se preparan poniendo el polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, y después
- 10 calentando la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 h. Todas las cantidades se miden de forma gravimétrica. Las densidades de TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135°C. La concentración de la inyección está en el intervalo de 1,0 a 2,0 mg/ml, usándose las concentraciones inferiores para las muestras de mayor peso molecular. Antes de ejecutar cada muestra, el detector de DRI y el inyector se purgan. Después el caudal en el
- 15 aparato se aumenta a 0,5 ml/min, y el DRI se deja estabilizar durante 8-9 h antes de inyectar la primera muestra. El láser del LS se enciende de 1 a 1,5 h antes de ejecutar las muestras.

La concentración, c , en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la señal del DRI restado el valor inicial, I_{DRI} , usando la siguiente ecuación:

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

- 20 donde K_{DRI} es una constante determinada calibrando el DRI, y dn/dc es lo mismo descrito más adelante para el análisis por LS. Las unidades de los parámetros a lo largo de esta descripción del método de SEC son tales que la concentración se expresa en g/cm^3 , el peso molecular se expresa en kg/mol y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g .

- 25 El detector de dispersión de luz usado es un mini-DAWN de alta temperatura de Wyatt Technology. El peso molecular del polímero, M , en cada punto del cromatograma se determina analizando el resultado del LS usando el modelo Zimm para la dispersión de luz estática (M. B. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, 1971):

$$[K_0 c / \Delta R(\theta, c)] = [1/MP(\theta)] + 2A_2 c$$

- 30 donde $\Delta R(\theta)$ es el exceso de intensidad de dispersión de Rayleigh medida en el ángulo de dispersión θ , c es la concentración de polímero determinada por el análisis de DRI, A_2 es el segundo coeficiente del virial, $P(\theta)$ es el factor de forma para un ovillo estadístico monodisperso (descrito en la referencia anterior), y K_0 es la constante óptica para el sistema:

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

- 35 en el que N_A es el número de Avogadro, y dn/dc es el aumento de índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, $n = 1,500$ para el TCB a 135°C y $\lambda = 690 \text{ nm}$. Además, $A_2 = 0,0015$ y $dn/dc = 0,104$ para polímero de etileno, mientras que $A_2 = 0,0006$ y $dn/dc = 0,104$ para polímeros de propileno.

- 40 Los promedios de pesos moleculares normalmente se definen considerando la naturaleza discontinua de la distribución en la que existen las macromoléculas en fracciones discretas i que contienen N_i moléculas de peso molecular M_i . El peso molecular medio ponderado, M_w , se define como la suma de los productos de peso molecular M_i de cada fracción multiplicado por su fracción molecular w_i :

$$M_w \equiv \sum w_i M_i = (\sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i)$$

puesto que la fracción en peso w_i se define como el peso de las moléculas de peso molecular M_i dividido entre el peso total de todas las moléculas presentes:

$$w_i = N_i M_i / \sum N_i M_i$$

- 45 El peso molecular medio numérico, M_n , se define como la suma de los productos de peso molecular M_i de cada fracción multiplicado por su fracción molar x_i :

$$M_n \equiv \sum x_i M_i = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

puesto que la fracción molar x_i se define como N_i dividido entre el número total de moléculas

$$x_i = N_i / \sum N_i$$

- 5 En la SEC, se usa un viscosímetro Viscotek Corporation a alta temperatura, que tiene cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente de Wheatstone con dos transductores de presión. Un transductor mide la disminución de presión total a través del detector, y el otro, colocado entre los dos lados del puente, mide la presión diferencial. La viscosidad específica, η_s , para la solución que fluye a través del viscosímetro se calcula a partir de sus resultados. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la siguiente ecuación:

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

- 10 donde c se determinó a partir del resultado del DRI.

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

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

donde los sumatorios son a lo largo de los cortes cromatográficos, i , entre los límites de integración.

- 15 El índice de ramificación g' se define como:

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

donde $k = 0,000579$ y $\alpha = 0,695$ para polímeros de etileno; $k = 0,0002288$ y $\alpha = 0,705$ para polímeros de propileno; y $k = 0,00018$ y $\alpha = 0,7$ para polímeros de buteno.

M_v es el peso molecular medio por viscosidad basado en los pesos moleculares determinados por análisis de LS:

20
$$M_v = (\sum c_i M_i^\alpha / \sum c_i)^{1/\alpha}$$

- En una o más realizaciones, el polímero semicristalino puede tener una viscosidad (también denominada viscosidad Brookfield o viscosidad del fundido) medida a 190°C y determinada de acuerdo con la norma ASTM D-3236 de aproximadamente 100 cP a aproximadamente 500.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 100.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 50.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 25.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 15.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000 cP, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 15.000 cP, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 cP, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 cP, o de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 cP, en donde 1 cP = 1 mPa.sec.

- 30 En una o más realizaciones, el polímero semicristalino se puede caracterizar por su viscosidad a 190°C. En una o más realizaciones, el polímero semicristalino puede tener una viscosidad que es al menos aproximadamente 100 cP (centipoise), o al menos aproximadamente 500 cP, o al menos aproximadamente 1.000 cP, o al menos aproximadamente 1.500 cP, o al menos aproximadamente 2.000 cP, o al menos aproximadamente 3.000 cP, o al menos aproximadamente 4.000 cP, o al menos aproximadamente 5.000 cP. En estas u otras realizaciones, el
- 35 polímero semicristalino se puede caracterizar por una viscosidad a 190°C menor de aproximadamente 100.000 cP, o menor de aproximadamente 75.000 cP, o menor de aproximadamente 50.000 cP, o menor de aproximadamente 25.000 cP, o menor de aproximadamente 20.000 cP, o menor de aproximadamente 15.000 cP, o menor de aproximadamente 10.000 cP, o menor de aproximadamente 5.000 cP, estando contemplados intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

- 40 E. Mezclas multimodales de polímeros

En cualquier realización, uno o más de los polímeros descritos en la presente memoria se pueden mezclar con otro polímero, tal como otro polímero descrito en la presente memoria, para producir una mezcla física de polímeros, preferiblemente una mezcla multimodal de polímeros. El término "mezcla" se usa en la presente memoria para referirse a una mezcla de dos o más polímeros. El término "multimodal" como se usa en la presente memoria, se

refiere a una mezcla de dos o más especies de polímeros diferentes en la que cada especie se distingue de otra especie presente en la mezcla basándose en al menos una propiedad química o física, tal como el peso molecular, distribución de pesos moleculares, viscosidad del fundido, contenido de comonomero, cristalinidad y combinaciones de las mismas.

- 5 En cualquier realización, la mezcla multimodal de polímeros puede incluir un primer polímero basado en propileno y un segundo polímero basado en propileno. El primer y segundo polímeros basados en propileno, independientemente, pueden ser un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y etileno o una alfa-olefina C_4 a C_{10} . En cualquier realización, el segundo polímero basado en propileno puede ser composicionalmente diferente del primer polímero basado en propileno. La expresión "composicionalmente diferente" como se usa en la
- 10 presente memoria se refiere a una diferencia en cristalinidad, tacticidad, contenido de comonomero, calor de fusión, peso molecular, distribución de pesos moleculares, viscosidad del fundido, o una combinación de los mismos, entre dos polímeros. Preferiblemente, los dos polímeros tienen una diferencia en cristalinidad, tacticidad, contenido de comonomero, calor de fusión o una combinación de los mismos. En cualquier realización, la mezcla multimodal de polímeros puede tener un M_w de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol, y un calor de
- 15 fusión entre aproximadamente 10 J/g a aproximadamente 90 J/g.

Usando los procedimientos descritos en la presente memoria, se pueden diseñar mezclas multimodales de polímeros para que presenten niveles altos de tacticidad de triadas isotácticas (mm) en una primera porción poco cristalina y una segunda porción más cristalina. En particular, se pueden diseñar mezclas multimodales de polímeros para que tengan, cuando se someten a fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura, una primera

20 fracción que es soluble a -15°C en orto-diclorobenceno, teniendo la primera fracción una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de aproximadamente 70% en moles a aproximadamente 90% en moles; y una segunda fracción que es insoluble o menos soluble que la primera fracción a -15°C en orto-diclorobenceno, teniendo la segunda fracción una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de aproximadamente 85% en moles a aproximadamente 98% en moles.

- 25 Ventajosamente, la mezcla multimodal de polímeros se puede diseñar de modo que la primera fracción que es soluble a -15°C en orto-diclorobenceno comprenda porciones de cada polímero de la mezcla multimodal de polímeros. Además, la fracción que es menos soluble o insoluble a -15°C en orto-diclorobenceno puede comprender porciones de cada polímero de la mezcla multimodal de polímeros. Sin querer estar limitados por la teoría, se cree que la adherencia y flexibilidad del adhesivo terminado mejora cuando ambos polímeros de la mezcla multimodal de
- 30 polímeros tienen partes que presentan características amorfas. Sin querer estar limitados por la teoría, se cree que el tiempo de fijación del adhesivo terminado mejora cuando cada polímero de la mezcla multimodal de polímeros tiene porciones que presentan características de semicristalinidad.

En cualquier realización, la mezcla multimodal de polímeros puede ser un producto de doble reactor en el que el primer polímero basado predominantemente en propileno se produce en un primer reactor, y el segundo polímero

35 basado predominantemente en propileno se produce en un segundo reactor que está en paralelo al primer reactor. El producto polimérico de cada reactor después se puede mezclar para formar una mezcla de polímeros en solución que comprende tanto polímeros como un disolvente. La mezcla de polímeros en solución después se puede terminar para separar el disolvente y peletizar en la forma de un pelet polimérico. Preferiblemente cada uno de los polímeros basados predominantemente en propileno tiene una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de aproximadamente 70%

40 en moles a aproximadamente 98% en moles. Los porcentajes en peso relativos de los polímeros de la mezcla pueden variar dependiendo de la aplicación de la formulación adhesiva de fusión en caliente. En cualquier realización, el polímero de mayor cristalinidad puede ser aproximadamente 10% a aproximadamente 90% de la mezcla de polímeros, o de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% de la mezcla de polímeros, o de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% de la mezcla de polímeros, o de aproximadamente 40% a

45 aproximadamente 60% de la mezcla de polímeros.

F. Productos multimodales de polímeros mezclados

También se proporcionan productos multimodales de polímeros mezclados. En cualquier realización, el producto multimodal de polímeros se puede producir por cualquiera de los métodos anteriores. Por ejemplo, los productos multimodales de polímeros se pueden producir usando cualquiera de los monómeros descritos previamente, usando

50 cualquiera de los sistemas catalíticos descritos y/o usando cualquiera de las mezclas de polímeros previamente descritas. En cualquier realización, el producto multimodal de polímeros se puede producir combinando corrientes de producto de dos o más reactores en paralelo para formar una corriente mezclada, y después peletizando la corriente mezclada para formar pelets poliméricos. En cualquier realización, la corriente mezclada se puede alimentar a un separador de fase líquida para separar una parte del disolvente de la corriente mezclada antes de la peletización. En

55 cualquier realización, la corriente mezclada se puede alimentar a un dispositivo de desvolatilización para reducir la temperatura de la corriente y separar el disolvente de la corriente mezclada antes de la peletización.

En cualquier realización, el producto multimodal de polímeros mezclados puede comprender un primer polímero, en donde el primer polímero es un copolímero de propileno y etileno o una olefina C_4 a C_{10} , y un segundo polímero en un segundo reactor en paralelo con el primer reactor, en donde el segundo polímero es un copolímero de propileno y

60 etileno o una olefina C_4 a C_{10} , en donde el primer polímero y el segundo polímero tienen una diferencia en el calor de

fusión de aproximadamente 10 J/g o más, o aproximadamente 20 J/g o más, o aproximadamente 25 J/g o más. En cualquier realización, la diferencia en el calor de fusión entre el primer polímero y el segundo polímero puede ser de aproximadamente 30 J/g o más.

5 En cualquier realización, el primer polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 60 J/g o más, y el segundo polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 30 J/g o menos. En cualquier realización, el primer polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 80 J/g o más, y el segundo polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 50 J/g o menos. En cualquier realización, el primer polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 50 J/g o más, y el segundo polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 15 J/g o menos. En cualquier realización, el primer polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 65 J/g a aproximadamente 85 J/g y el segundo polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 10 J/g a aproximadamente 20 J/g. En cualquier realización, el primer polímero puede tener un calor de fusión de aproximadamente 30 J/g o más y el segundo polímero puede tener un calor de fusión de 20 J/g o menos.

15 En cualquier realización, el producto multimodal de polímeros mezclados puede comprender una pluralidad de pelets que comprenden una mezcla multimodal de polímeros. En cualquier realización, los pelets pueden consistir esencialmente en la mezcla de polímeros, que incluye opcionalmente aditivos estabilizantes tales como antioxidantes. En otras realizaciones, los pelets también pueden incluir una o más ceras y/o agentes de pegajosidad.

20 En cualquier realización, los pelets se pueden usar en un sistema de aplicación de adhesivo de fusión en caliente para producir un adhesivo. El adhesivo se puede aplicar y usar para unir entre sí varios sustratos, incluyendo, pero no limitado a bolsas basadas en papel, películas poliméricas, materiales no tejidos celulósicos y poliméricos, encuadernación de libros y madera.

III. Realizaciones específicas

La invención también se puede entender en relación con las siguientes realizaciones específicas:

Apartado A: Una mezcla multimodal de polímeros para usar en una composición adhesiva que comprende:

25 un primer polímero basado predominantemente en propileno, en donde el primer polímero basado predominantemente en propileno es un homopolímero de propileno o comprende un comonomero de etileno o una alfa-olefina C₄ a C₁₀;

30 un segundo polímero basado predominantemente en propileno, en donde el segundo polímero basado predominantemente en propileno es un homopolímero de propileno o comprende un comonomero de etileno o una alfa-olefina C₄ a C₁₀; en donde el segundo polímero basado predominantemente en propileno es diferente del primer polímero basado predominantemente en propileno;

en donde la mezcla multimodal de polímeros tiene un Mw de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol, y un calor de fusión entre aproximadamente 10 J/g a aproximadamente 90 J/g; y

35 en donde, cuando se somete a fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura, la mezcla multimodal de polímeros presenta:

una primera fracción que es soluble a -15°C en un disolvente hidrocarbonado, teniendo la primera fracción una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de aproximadamente 70% en moles a aproximadamente 90% en moles; y

40 una segunda fracción que es insoluble o menos soluble que la primera fracción a -15°C en el disolvente hidrocarbonado, teniendo la segunda fracción una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de aproximadamente 85% en moles a aproximadamente 98% en moles.

Apartado B: La mezcla multimodal de polímeros del apartado A, en donde la primera fracción comprende una primera porción del primer polímero basado predominantemente en propileno y una primera porción del segundo polímero basado predominantemente en propileno.

45 Apartado C: La mezcla multimodal de polímeros del apartado A o apartado B, en donde la segunda fracción comprende una segunda porción del primer polímero basado predominantemente en propileno y una segunda porción del segundo polímero basado predominantemente en propileno.

Apartado D: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-C, en donde el primer polímero basado predominantemente en propileno tiene una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de aproximadamente 70% en moles a aproximadamente 98% en moles.

50 Apartado E: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-D, en donde el segundo polímero basado predominantemente en propileno tiene una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de aproximadamente 70% en moles a aproximadamente 98% en moles.

Apartado F: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-E, en donde la primera fracción representa menos de 90% en peso de la mezcla multimodal de polímeros.

Apartado G: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-F, en donde la segunda fracción tiene una temperatura de elución de -10°C a 60°C y tiene una Mw/Mn de 2,2 o menos.

- 5 Apartado H: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-G, que además comprende una tercera fracción que tiene una temperatura de elución mayor de 60°C.

Apartado I: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-H, en donde la mezcla multimodal de polímeros tiene un Mw de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000 g/mol.

- 10 Apartado J: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-I, en donde la fracción soluble tiene una Mw/Mn de al menos 2,5.

Apartado K: La mezcla multimodal de polímeros del apartado J, en donde la fracción soluble tiene una Mw/Mn de al menos 4,0.

Apartado L: La mezcla multimodal de polímeros del apartado K, en donde la fracción soluble tiene una Mw/Mn de al menos 4,5.

- 15 Apartado M: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-L, en donde la fracción soluble representa menos de 85% en peso de la mezcla multimodal de polímeros.

Apartado N: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-M, en donde la mezcla multimodal de polímeros es una mezcla de doble reactor.

- 20 Apartado O: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-N, en donde la mezcla multimodal de polímeros es una mezcla en solución.

Apartado P: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-N, en donde la mezcla multimodal de polímeros está en forma de un pelet polimérico.

- 25 Apartado Q: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-P, en donde el primer polímero basado predominantemente en propileno comprende un copolímero de propileno y etileno, y el segundo polímero basado predominantemente en propileno comprende un copolímero de propileno y etileno.

Apartado R: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-Q, en donde el primer polímero basado predominantemente en propileno y el segundo polímero de propileno basado predominantemente en propileno tienen una diferencia en el calor de fusión de al menos 10 J/g.

- 30 Apartado S: La mezcla multimodal de polímeros del apartado R, en donde el primer polímero basado predominantemente en propileno y el segundo polímero de propileno basado predominantemente en propileno tienen una diferencia en el calor de fusión al menos 20 J/g.

Apartado T: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-S, en donde el primer polímero basado predominantemente en propileno y el segundo propileno basado predominantemente en propileno tiene cada uno un Mw de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000 g/mol.

- 35 Apartado U: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-T, en donde el disolvente hidrocarbonado es xileno.

Apartado V: La mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-T, en donde el disolvente hidrocarbonado es orto-diclorobenceno.

Apartado W: Un adhesivo que comprende la mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-V.

- 40 Apartado X: Un adhesivo de fusión en caliente que comprende la mezcla multimodal de polímeros de cualquiera de los apartados A-V.

Ejemplo 1

- 45 En una instalación piloto, se produjeron copolímeros de propileno-etileno haciendo reaccionar una corriente de alimentación de propileno con una corriente de alimentación de etileno en presencia del catalizador de fórmula (I). Las velocidades de alimentación y la temperatura de alimentación se controlaron para producir un copolímero con un calor de fusión objetivo de aproximadamente 45 J/g. A lo largo de la duración del experimento, la viscosidad del fundido se bajó de aproximadamente 20.000 cP a aproximadamente 1000 cP aumentando la temperatura del reactor.

La corriente de producto del reactor que contenía 9-16% de polímero en peso se calentó a entre aproximadamente

200°C y aproximadamente 205°C a una presión de aproximadamente 112,50 kg/cm² (1600 psig). La corriente se alimentó a un separador de alta presión donde la presión que operaba era 42,2 kg/cm² (600 psig). La disminución de presión indujo a la corriente a una región de dos fases más allá de la temperatura crítica inferior de disolución, separando el producto en dos fases líquidas basadas en densidad. Después de asentamiento, la corriente de producto se separó en una fase rica en polímero que se salía por el fondo del separador de alta presión y una fase pobre en polímero que salía por la parte superior en el separador de alta presión.

A lo largo de la duración del experimento, se redujo continuamente el peso molecular del producto y también se redujo la cantidad de polímero en la fase pobre. Estos resultados no son intuitivos porque los polímeros de menor peso molecular tienen mayores cantidades de polímeros que tienen menos de 10.000 g/mol, y por lo tanto, se esperaba encontrar mayores cantidades de polímero en la fase pobre de polímero al reducirse el peso molecular. Sin querer estar limitados por la teoría, se cree que niveles más altos de propileno sin reaccionar ayudaban al mejor reparto del polímero en la fase rica y mantenía la concentración de polímero baja en la fase pobre. Por lo tanto, el uso del separador de alta presión con los polímeros basados en propileno, en particular en las condiciones de baja conversión del reactor en las que permanece una gran concentración de propileno sin reaccionar en la corriente de producto, mejora la separación en el separador de alta presión y reduce o evita los problemas asociados con el polímero que se está separando de la corriente de producto y se lleva por el bucle de recirculación.

Se obtuvieron muestras de polímero de la fase pobre y se analizaron por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) para determinar la distribución de pesos moleculares del polímero en la fase pobre. Los resultados de este análisis se ilustran en la figura 4. Como puede verse en la figura 4, cuando se disminuyó la viscosidad del polímero, la distribución de pesos moleculares del polímero en la fase pobre disminuye. El corte de exclusión del peso molecular también se desplaza a un calor menor (de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 2.000 g/mol en la figura 4). Por lo tanto, se puede ver que dicha separación es particularmente eficaz para los polímeros basados en propileno que tienen un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 100.000 g/mol o menos, e incluso más para los polímeros que tienen un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 60.000 g/mol o menos.

Ejemplo 2

La concentración de polímero en la fase pobre del separador de alta presión también se analizó para un sistema de dos reactores en una instalación piloto. Se evaluaron cinco regímenes de catalizador diferentes. En cada régimen, la viscosidad del fundido del polímero se mantuvo constante a aproximadamente 2.000 cP.

En un primer régimen, se produjeron copolímeros de propileno-etileno usando el catalizador de fórmula (I) en un solo reactor. Se produjeron copolímeros que tenían calores de fusión de aproximadamente 10 J/g, 25 J/g, 35 J/g y 45 J/g. El calor de fusión del copolímero se varió durante el experimento mediante el control de la velocidad de alimentación del comonomero y las temperaturas de alimentación.

En un segundo régimen, se produjeron copolímeros de propileno-etileno usando el catalizador de fórmula (II) en un solo reactor. Se produjeron copolímeros que tenían calores de fusión de aproximadamente 25 J/g y 70 J/g. El calor de fusión del copolímero se varió durante el experimento mediante el control de la velocidad de alimentación del comonomero y las temperaturas de alimentación.

En un tercer régimen, se produjeron copolímeros de propileno-etileno en dos reactores usando el catalizador de fórmula (II) y después se mezclaron. El calor de fusión conjunto del copolímero mezclado era aproximadamente 45 J/g.

En un cuarto régimen, se produjeron copolímeros de propileno-etileno en dos reactores. En un reactor, el copolímero se produjo usando el catalizador de fórmula (I) y en el segundo reactor, el copolímero se produjo usando el catalizador de fórmula (II). El calor de fusión conjunto del copolímero mezclado era aproximadamente 45 J/g.

En un quinto régimen, se produjeron copolímeros de propileno en dos reactores usando el catalizador de fórmula (I) y después se mezclaron. El calor de fusión conjunto del copolímero mezclado era aproximadamente 45 J/g.

Para cada régimen, la corriente de producto del reactor que contenía 9-16% en peso de polímero, se calentó a entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 205°C a una presión de aproximadamente 112,50 kg/cm² (1600 psig). La corriente se alimentó a un separador de alta presión donde la presión que operaba era 42,2 kg/cm² (600 psig). La disminución de presión indujo a la corriente a una región de dos fases más allá de la temperatura crítica inferior de disolución, separando el producto en dos fases líquidas basadas en densidad. Después de asentamiento, la corriente de producto se separó en una fase rica en polímero que se salía por el fondo del separador de alta presión y una fase pobre en polímero que salía por la parte superior en el separador de alta presión.

Se analizaron las concentraciones de polímero en la fase pobre para cada experimento. Como se ilustra en la figura 5, la concentración de polímero en la fase pobre era baja para todos los experimentos excepto para una muestra que se tomó poco después de iniciarse el régimen usando el catalizador de fórmula II. Los polímeros que implicaban el catalizador de fórmula (I) se hicieron todos a una conversión de monómero menor que los polímeros que implicaban el catalizador de fórmula (II), dando como resultado una mayor concentración de monómero en el

separador de alta presión. El hecho de que la concentración de polímero en la fase pobre fuera cercana a cero para los polímeros producidos con el catalizador de fórmula (I), era particularmente sorprendente.

Ejemplo 3

En el ejemplo 3, se caracterizan polímeros de la invención y polímeros comparativos.

- 5 El polímero A es un polímero basado en propileno con un comonomero etileno, producido de acuerdo con la descripción anterior, y es un producto de un solo reactor producido usando rac-dimetilsili-bis(indenil)-dimetilhafnio como catalizador en condiciones de polimerización de propileno. El % en peso de comonomero (% en peso C₂), calor de fusión (Hf), viscosidad Brookfield (BV) a 190°C, relación de peso molecular medio ponderado a peso molecular medio numérico o polidispersidad (M_w/M_n), índice de ramificación (g'), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_f) para el polímero A, se ilustran en la tabla 1.

- 10 El polímero B es un polímero basado en propileno con un comonomero etileno, producido en un reactor continuo de escala de laboratorio, usando rac-dimetilsili-bis(indenil)-dimetilhafnio como catalizador en condiciones de polimerización de propileno. El % en peso de comonomero (% en peso C₂), calor de fusión (Hf), viscosidad Brookfield (BV), relación de peso molecular medio ponderado a peso molecular medio numérico o polidispersidad (M_w/M_n), índice de ramificación (g'), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_f) para el polímero B, se ilustran en la tabla 1.

- 15 El polímero C es un polímero basado en propileno con un comonomero etileno, producido de acuerdo con la descripción anterior, y es un producto de doble reactor en paralelo, producido usando rac-dimetilsili-bis(2-metil-4-fenilindenil)-dimetilzirconio como catalizador en cada reactor en condiciones de polimerización de propileno. El % en peso de comonomero (% en peso C₂), calor de fusión (Hf), viscosidad Brookfield (BV), peso molecular medio ponderado por dispersión de la luz (M_w LS), relación de peso molecular medio ponderado a peso molecular medio numérico o polidispersidad (M_w/M_n), índice de ramificación (g'), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_f) para el polímero C, se ilustran en la tabla 1.

- 20 Los ejemplos comparativos D-H son muestras del polímero comercial vendido por ExxonMobil Chemical Company en diferentes momentos como polímero LINXAR™ 127. El % en peso de comonomero (% en peso, C₆), calor de fusión (Hf), viscosidad Brookfield (BV), temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_f) para los ejemplos comparativos D-H se ilustran en la tabla 2.

- 25 El ejemplo comparativo I es otra muestra de un polímero comercial vendido por ExxonMobil Chemical Company como polímero LINXAR™ 127. El % en peso de comonomero (% en peso, C₆), calor de fusión (Hf), viscosidad Brookfield (BV), temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_f) para el ejemplo comparativo I se ilustran en la tabla 2. El ejemplo comparativo I también tenía un M_w por dispersión de la luz (LS) de 45 kg/mol, una M_w/M_n por DRI de 4,2, y un g' de 0,82.

Tabla 1: Polímeros de la invención

	% en peso C ₂	H _f , J/g	BV, cp	M _w LS, kg/mol	M _w /M _n DRI	g'	T _c , °C	T _f , °C
Polímero A	5,1	37	1150	28	2,41	0,948	50	91
Polímero B	11	15	2600	30	2,18	0,906	22	60
Polímero C	11	37	960	27	2,73	0,894	71	111

35 Tabla 2: Ejemplos comparativos

	% en peso C ₆	H _f , J/g	BV, cp	T _g , °C	T _c , °C	T _f , °C
Comparativo D	9-10	32	880	-14	32,55	124
Comparativo E	9-10	38	880	-15	37,52	129
Comparativo F	9-10	37	932	-14	59,73	128
Comparativo G	9-10	32	922	-15	37,50	128
Comparativo H	9-10	39	1315	-13	34,48	114
Comparativo I	9-10	35	1565	-9,1	62	120

Varios de los polímeros de la invención (polímeros A-C) y ejemplos comparativos (comparativos D, E y G-I) se analizaron por el método combinado de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura y cromatografía de permeabilidad en geles ("TREF-GPC"). El TREF-GPC se llevó a cabo usando un instrumento CFC-

2 de Polymer Char (Valencia, España), y el funcionamiento del instrumento y posterior procesamiento de datos (p. ej., parámetros de suavizado, valores iniciales configurados y límites de integración definitorios) se hicieron según la forma descrita en el manual del usuario de CFC proporcionado con el instrumento o de una forma usada habitualmente en la técnica. El instrumento CFC-2 estaba equipado con una columna de TREF (acero inoxidable; diámetro externo, 9,5 mm (3/8"); longitud, 15 cm; empaquetamiento, microbolas de acero inoxidable no porosas) en la primera dimensión y un conjunto de columnas de GPC (3 x columna Mixed B PLgel 10 μ m de Polymer Labs, Reino Unido) en la segunda dimensión. Corriente abajo de la columna de GPC había un detector de infrarrojo (IR4 de Polymer Char) capaz de generar una señal de absorbancia que es proporcional a la concentración de polímero en solución.

La muestra a analizar se disolvió en un disolvente hidrocarbonado, tal como orto-diclorobenceno (concentración ~2,5 mg/ml), agitando a 150°C durante 75 min. Después se cargó un volumen de 0,5 ml de la solución que contenía 1,25 mg de polímero en el centro de la columna de TREF y la temperatura de la columna se redujo y se estabilizó de 80 a 100°C durante 30 min. Después la columna se enfrió lentamente (0,2°C/min) a -15°C (para experimentos criogénicos) para cristalizar el polímero sobre el soporte inerte. La temperatura baja se mantuvo durante 10 min antes de inyectar la fracción soluble en la columna de GPC. Todos los análisis por GPC se hicieron usando el disolvente orto-diclorobenceno a 1 ml/min, una temperatura de la columna de 140°C y en el modo "Inyecciones de GPC superpuestas". Después, se analizaron las posteriores fracciones de mayor temperatura aumentando la temperatura de la columna de TREF a los puntos de ajuste de las fracciones de una forma gradual, dejando que el polímero se disolviera durante 16 min ("Tiempo de análisis") e inyectando el polímero disuelto en la columna de GPC durante 3 min ("Tiempo de elución").

Se usó el método de calibración universal para determinar la masa molecular de los polímeros que eluían. Se usaron 13 patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha (obtenidos de Polymer Labs, Reino Unido) en el intervalo de 1,5-8200 kg/mol para generar una curva de calibración universal. Los parámetros de Mark-Houwink se obtuvieron del apéndice de "Size Exclusion Chromatography" de S. Mori y H.G. Barth (Springer). Para el poliestireno: $K = 1,38 \times 10^{-4}$ dl/g y $\alpha = 0,7$; y para el polietileno: $K = 5,05 \times 10^{-4}$ dl/g y $\alpha = 0,693$. Las fracciones que tenían un % en peso de recuperación (indicado por el software del instrumento) menor de 0,5% no se procesaron para los cálculos de medias de pesos moleculares (M_n , M_w , etc.) de las fracciones individuales o de los agregados de fracciones.

Como se ilustra en la tabla 3, todos los polímeros de la invención y ejemplos comparativos analizados presentaban una fracción soluble y una o dos fracciones cristalizadas. Cada temperatura en la tabla representa la temperatura de elución de una fracción. El paréntesis junto a la temperatura de elución muestra la cantidad de polímero presente en la fracción (% en peso), el peso molecular medio ponderado (M_w), y el índice de polidispersidad (M_w/M_n) de esa fracción a esta temperatura de elución. Las fracciones solubles de todos estos sistemas poliméricos tienen una MWD ancha, con un índice de polidispersidad mayor que 4,0. Una diferencia entre los polímeros de la invención y los ejemplos comparativos es que los polímeros de la invención presentaban una cantidad relativamente más pequeña de polímero presente en la "fracción cristalizada 1", mientras que los ejemplos comparativos tienen una cantidad grande de polímero presente en la "fracción cristalizada 1". Otra diferencia composicional entre los polímeros de la invención y los ejemplos comparativos es que tanto para la fracción soluble como para la fracción cristalizada 1, los polímeros de la invención presentaban PDI más estrecho comparado con los ejemplos comparativos. Por otra parte, se observa un comportamiento inverso para la fracción cristalizada 2.

Tabla 3: Análisis por TREF-GPC de polímeros de la invención y ejemplos comparativos

	Fracción soluble	Fracción cristalizada 1	Fracción cristalizada 2
Polímero A	-15°C (Área = 11,8%; M_w = 6,2k, M_w/M_n = 8,0)	39°C (Área = 88,2%; M_w = 29k, M_w/M_n = 1,8)	
Polímero B	-15°C (Área = 75,9%; M_w = 21k, M_w/M_n = 4,7)	11°C (Área = 24,1%; M_w = 30k, M_w/M_n = 1,8)	
Polímero C	-15°C (Área = 55,1%; M_w = 26k, M_w/M_n = 4,2)	12°C (Área = 13,5%; M_w = 34k, M_w/M_n = 2,2)	66°C (Área = 31,4%; M_w = 53k, M_w/M_n = 3,2)
Comparativo D	-15°C (Área = 28,3%; M_w = 23k, M_w/M_n = 6,6)	16°C (Área = 41,1%; M_w = 49k, M_w/M_n = 3,0)	73°C (Área = 30,6%; M_w = 36k, M_w/M_n = 2,0)
Comparativo E	-15°C (Área = 24,2%; M_w = 20k, M_w/M_n = 6,1)	18°C (Área = 41,6%; M_w = 49k, M_w/M_n = 2,7)	78°C (Área = 34,2%; M_w = 39k, M_w/M_n = 2,0)
Comparativo G	-15°C (Área = 22,4%; M_w = 19k, M_w/M_n = 6,2)	16°C (Área = 41,0%; M_w = 46k, M_w/M_n = 2,7)	77°C (Área = 36,6%; M_w = 40k, M_w/M_n = 1,9)
Comparativo H	-15°C (Área = 13,6%; M_w = 16k, M_w/M_n = 6,8)	46°C (Área = 72,9%; M_w = 55k, M_w/M_n = 2,3)	72°C (Área = 13,5%; M_w = 42k, M_w/M_n = 1,9)
Comparativo I	-15°C (Área = 18,9%; M_w = 23k, M_w/M_n = 7,5)	36°C (Área = 61,1%; M_w = 55k, M_w/M_n = 2,5)	71°C (Área = 20,0%; M_w = 40k, M_w/M_n = 1,9)

Las curvas de TREF-GPC para el polímero C y el ejemplo comparativo I se muestran en las figuras 6 y 7 respectivamente. Las diferencias composicionales entre los polímeros se pueden observar fácilmente por una comparación visual de las curvas.

- 5 Para ilustrar más las características composicionales del polímero de la invención, un ejemplo representativo del polímero de la invención (polímero C) se fraccionó en dos fracciones en xileno: las fracciones soluble e insoluble a -15°C (relación en peso soluble:insoluble de 64,2:35,8). Basándose en las mediciones de TREF, la fracción soluble a -15°C contenía 100% de fracción soluble sin mostrar ningún componente cristalizado. Se llevaron a cabo estudios por RMN de ¹³C y GPC-3D para estas dos fracciones y los resultados se muestran en la tabla 4. La actividad y datos de inserción de la tabla 4 se obtuvieron usando el procedimiento descrito en el documento EP 0629632B1, en particular en los párrafos [0167]-[0190].

Tabla 4: Análisis composicional por RMN ¹³C y GPC-3D del polímero de la invención

Polímero C	% en peso C ₂	Tacticidad de triadas, % en moles mm	Índice de tacticidad (m/r)	% en moles propileno Inserción 2,1	% en moles propileno Inserción 1,3	M _w LS, kg/mol	M _w /M _n DRI	g'
Fracción soluble a -15°C	13,3	88,8	11,0	0,31	0,26	26	2,6	0,89
Fracción insoluble a -15°C	4,3	94,0	24,3	0,34	0,37	33	2,1	0,85

- 15 Para los fines de comparación, un ejemplo representativo de los polímeros comparativos (comparativo I) se fraccionó en orto-diclorobenceno. Se llevaron a cabo estudios por RMN de ¹³C y GPC-3D para las fracciones resultantes y los resultados se muestran en la tabla 5. No se obtuvo una fracción de este polímero a -15°C porque la solución del polímero se convirtió en un material homogéneo de tipo gel a esta temperatura sin mostrar separación de fase. Sin embargo, se obtuvieron una fracción a -10°C y una fracción a 0°C. Basándose en las mediciones de TREF, cada una de estas fracciones a -10°C y 0°C contenía 100% de fracción soluble sin mostrar ningún componente cristalizado. Por lo tanto, estas fracciones a -10 y 0°C se combinaron y se analizaron juntas descritas como Fracción (0°C) en la tabla 5. También se obtuvo una fracción a 120°C y se analizó y describió como Fracción (120°C) en la tabla 5. Los datos de la tabla 5 se obtuvieron usando el procedimiento descrito en J.C. Randall, *Polymer Reviews*, 1989, 29:2, 201-317, y T. Sugano, Y. Gotoh, y T. Fujita, *Makromol. Chem.*, 1992, 193, 43-51. La relación en peso de la Fracción (0°C) a Fracción (120°C) era aproximadamente 8,78:77,9. Ambas fracciones presentaban un porcentaje menor de recuperación de masa que las dos fracciones del polímero C.

Tabla 5: Análisis composicional por RMN ¹³C y GPC-3D del polímero comparativo

Comparativo I	% en moles C ₆	% en peso C ₆	Tacticidad de triadas, % en moles mm	M _w LS, kg/mol	M _w /M _n DRI	g'
Fracción (0°C)	7,2	13,5	55,2	24	3,3	1,00
Fracción (120°C)	5,3	10,0	81,5	51	2,6	0,81
Polímero entero	6,3	11,8	75,7	45	4,2	0,82

- 30 Se han descrito algunas realizaciones y características usando un conjunto de límites superiores numéricos y un conjunto de límites inferiores numéricos. Debe observarse que están contemplados intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior salvo que se indique otra cosa. Algunos límites inferiores, límites superiores e intervalos aparecen en una o más de las siguientes reivindicaciones. Todos los valores numéricos son "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y variaciones que esperaría el experto en la técnica.

- 35 En la medida en que un término usado en una reivindicación no se ha definido antes, se le debe dar la definición más amplia que los expertos en la técnica pertinente han dado a ese término reflejado en al menos una publicación impresa o patente expedida. Además, todas las patentes, procedimientos de ensayo y otros documentos citados en esta solicitud están totalmente incorporados por referencia en la medida en que dicha descripción no sea discordante con esa solicitud y para todas las jurisdicciones en las que se permita dicha incorporación.

- 40 Aunque lo anterior se dirige a realizaciones de la presente invención, se pueden concebir realizaciones distintas y adicionales de la invención sin desviarse de su alcance básico, y su alcance está determinado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla multimodal de polímeros para usar en una composición adhesiva que comprende:
un primer polímero basado en propileno, en donde el primer polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y etileno o una alfa-olefina C₄ a C₁₀;
- 5 un segundo polímero basado en propileno, en donde el segundo polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y etileno o una alfa-olefina C₄ a C₁₀; en donde el segundo polímero basado en propileno es diferente del primer polímero basado en propileno;
en donde la mezcla multimodal de polímeros tiene un Mw de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol; y
- 10 en donde, cuando se somete a fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura, la mezcla multimodal de polímeros presenta:
una primera fracción que es soluble a -15°C en un disolvente hidrocarbonado, teniendo la primera fracción una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de 70% en moles a 90% en moles; y
una segunda fracción que es insoluble o menos soluble que la primera fracción a -15°C en el disolvente hidrocarbonado, teniendo la segunda fracción una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de 85% en moles a 98% en moles.
- 15 2. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde la primera fracción comprende una primera porción del primer polímero basado en propileno y una primera porción del segundo polímero basado en propileno, y la segunda fracción comprende una segunda porción del primer polímero basado en propileno y una segunda porción del segundo polímero basado en propileno.
- 20 3. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde el primer polímero basado en propileno tiene una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de 70% en moles a 98% en moles, y el segundo polímero basado en propileno tiene una tacticidad de triadas isotácticas (mm) de 70% en moles a 98% en moles.
- 25 4. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde la primera fracción representa menos de 90% en peso de la mezcla multimodal de polímeros.
5. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, que además comprende una tercera fracción que tiene una temperatura de elución mayor de 60°C.
6. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde la mezcla multimodal de polímeros tiene un Mw de 10.000 a 100.000 g/mol.
- 30 7. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde la primera fracción tiene una Mw/Mn de al menos 2,5.
8. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde la mezcla multimodal de polímeros se selecciona del grupo que consiste en mezclas de doble reactor o mezclas en solución.
9. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde la mezcla multimodal de polímeros está
35 en forma de un pelet polimérico.
10. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde el primer polímero basado en propileno comprende un copolímero de propileno y etileno, y el segundo polímero basado en propileno comprende un copolímero de propileno y etileno.
11. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde la mezcla multimodal de polímeros
40 tiene un calor de fusión de entre 10 J/g a 90 J/g, y el primer polímero basado en propileno y el segundo polímero de basado en propileno tienen una diferencia en el calor de fusión de al menos 10 J/g.
12. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde el primer polímero basado en propileno y el segundo polímero basado en propileno tienen cada uno un Mw de 10.000 a 100.000 g/mol.
13. La mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1, en donde el disolvente hidrocarbonado se
45 selecciona del grupo que consiste en xileno y diclorobenceno.
14. Un adhesivo que comprende la mezcla multimodal de polímeros de la reivindicación 1.

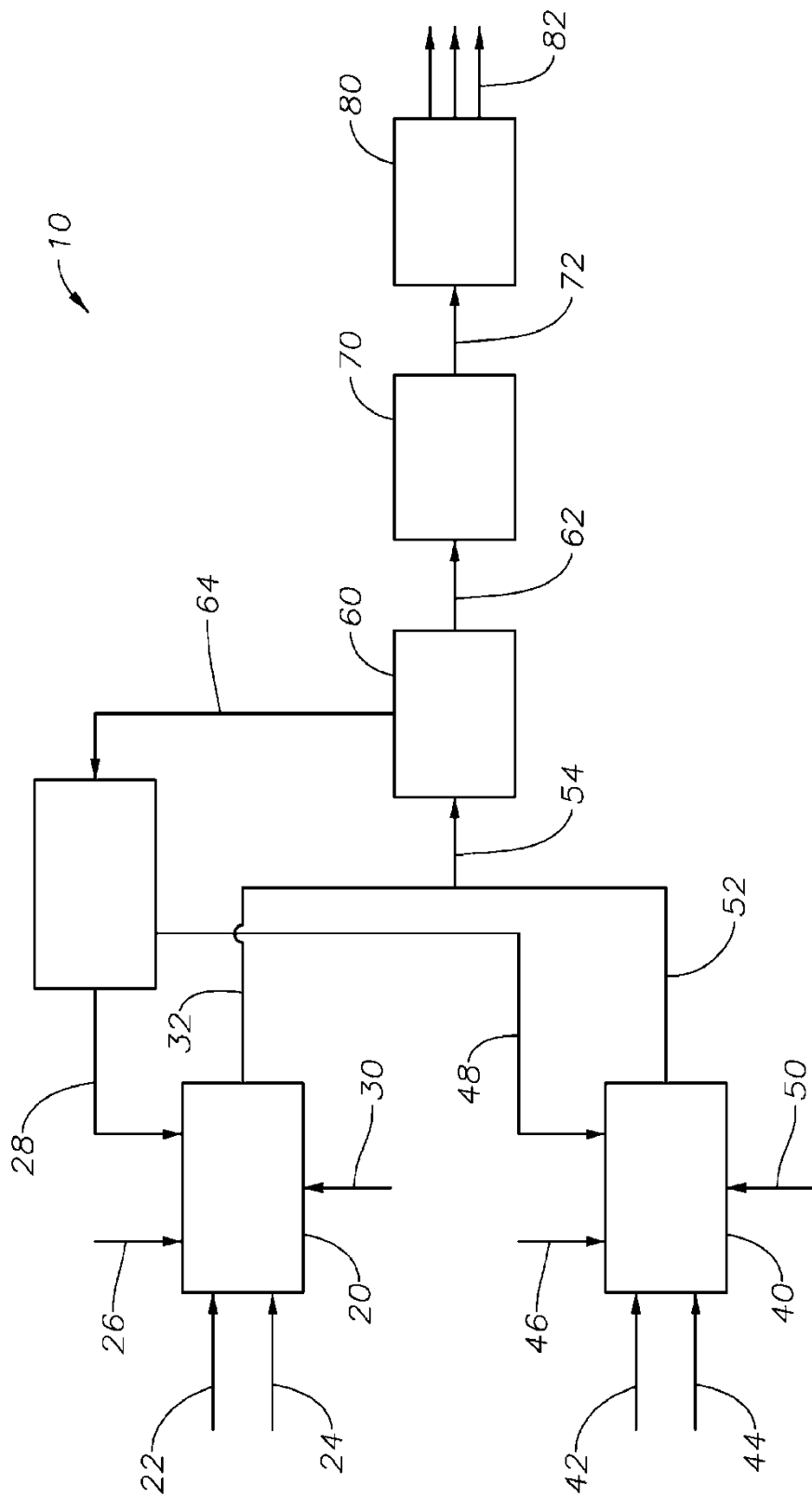


FIG. 1

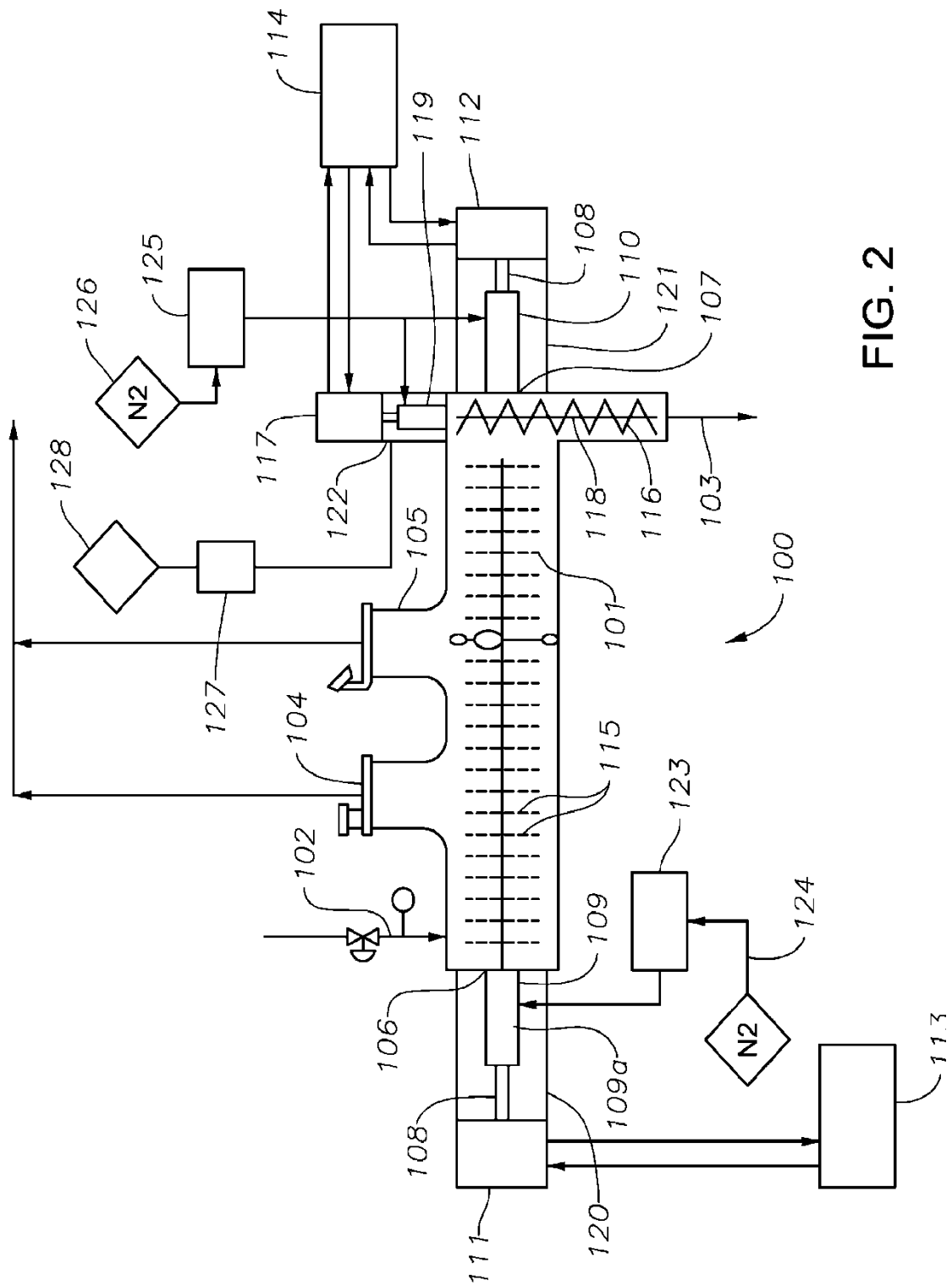
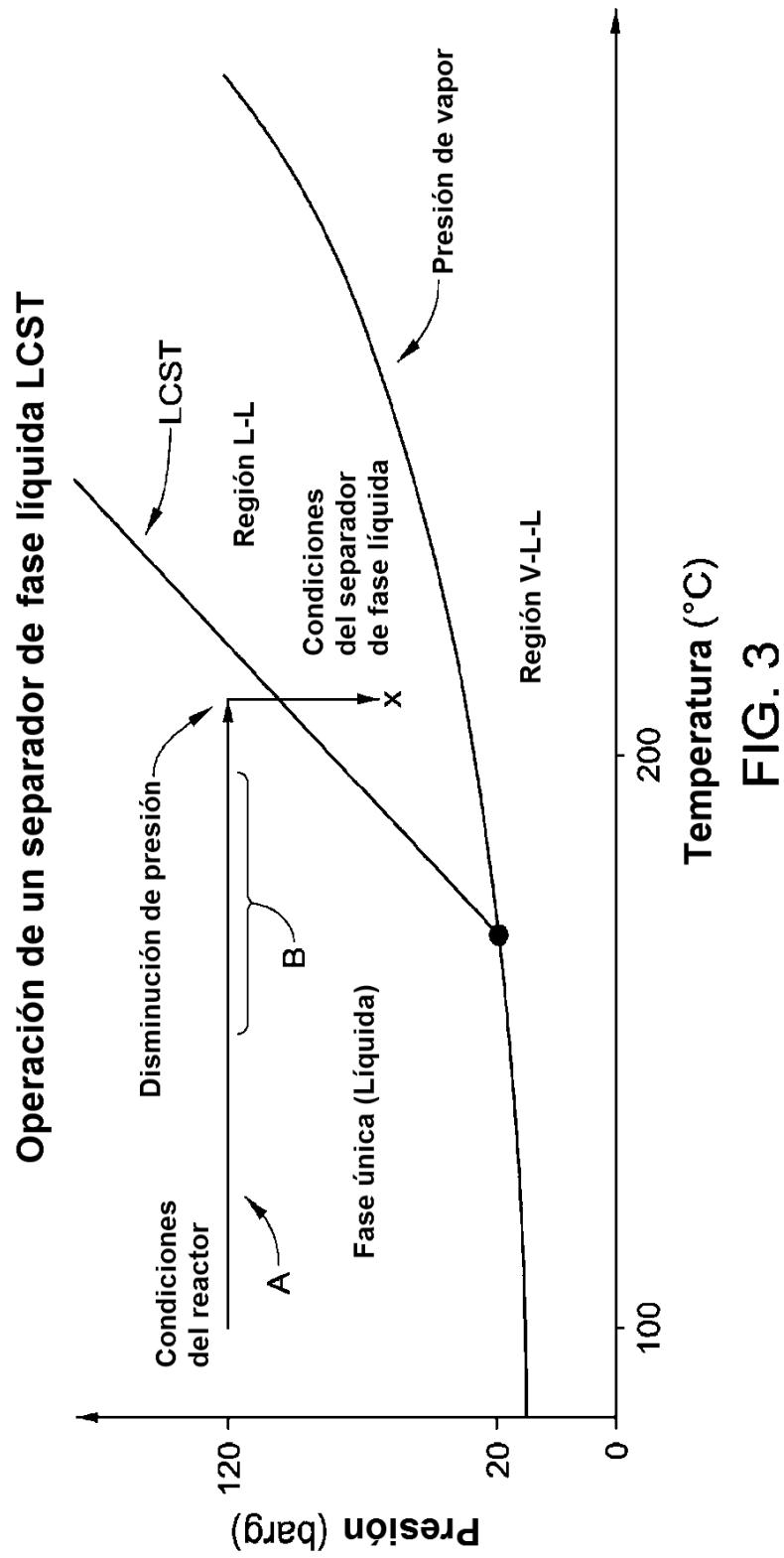


FIG. 2



Resultados de GPC

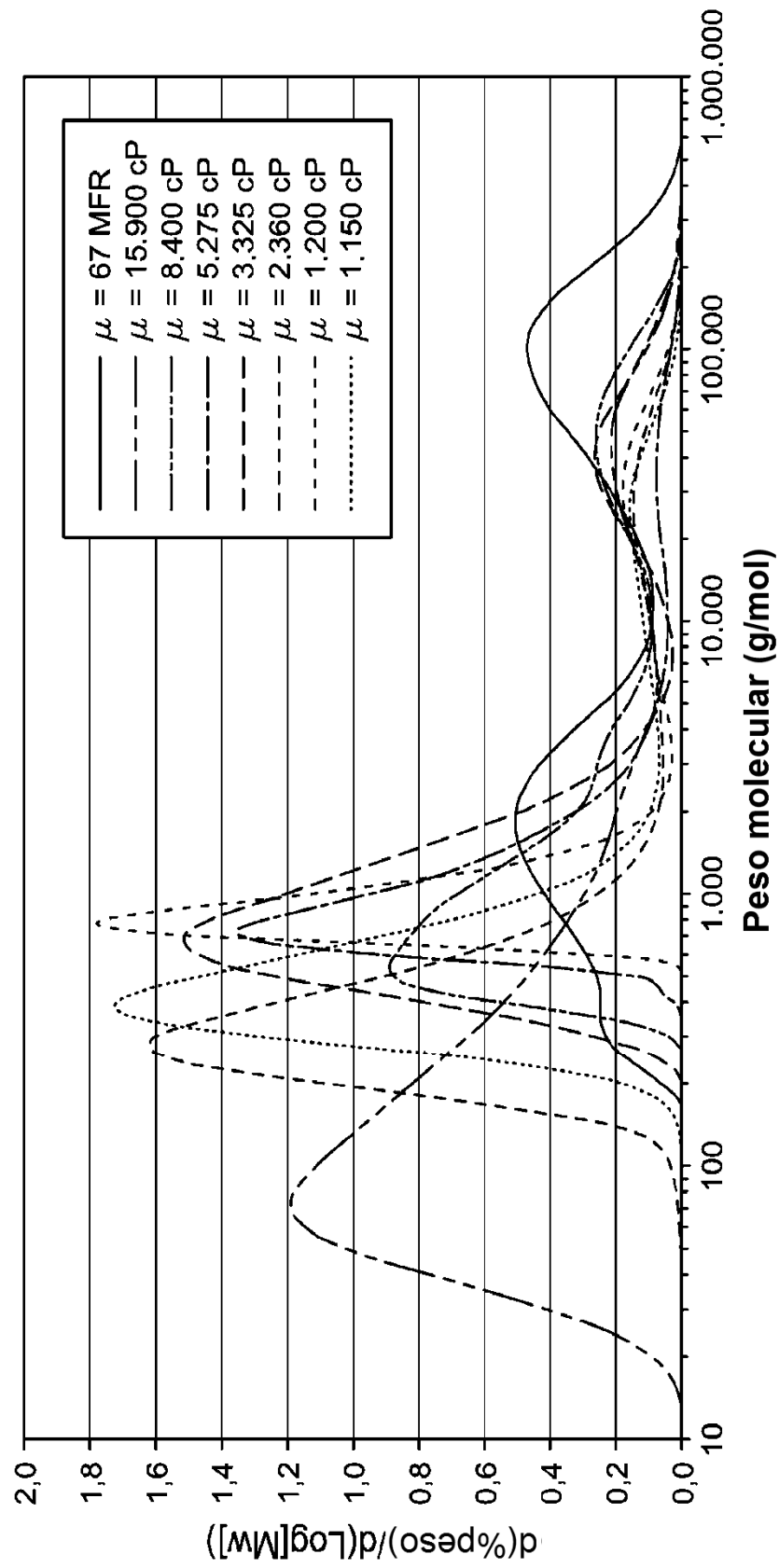


FIG. 4

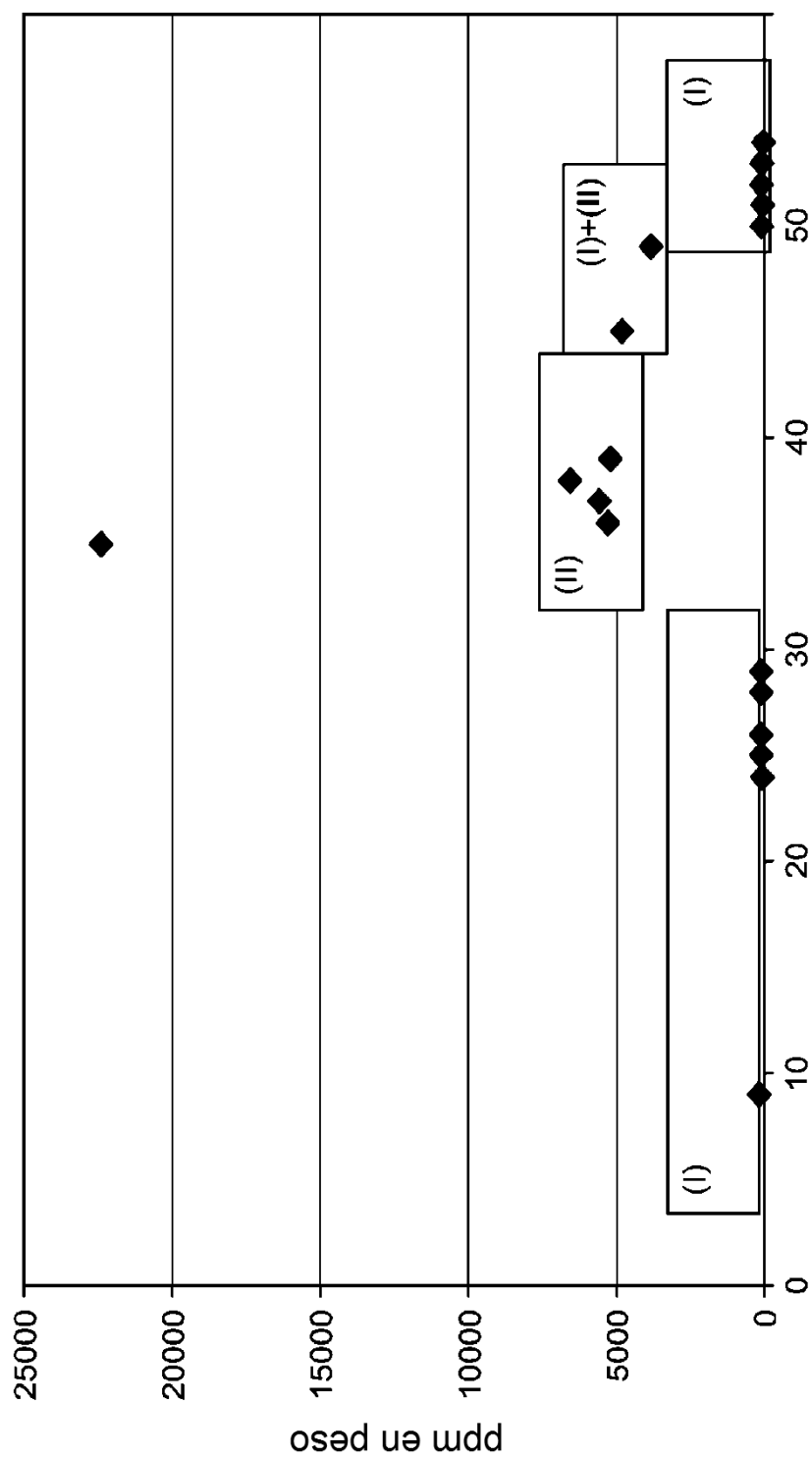
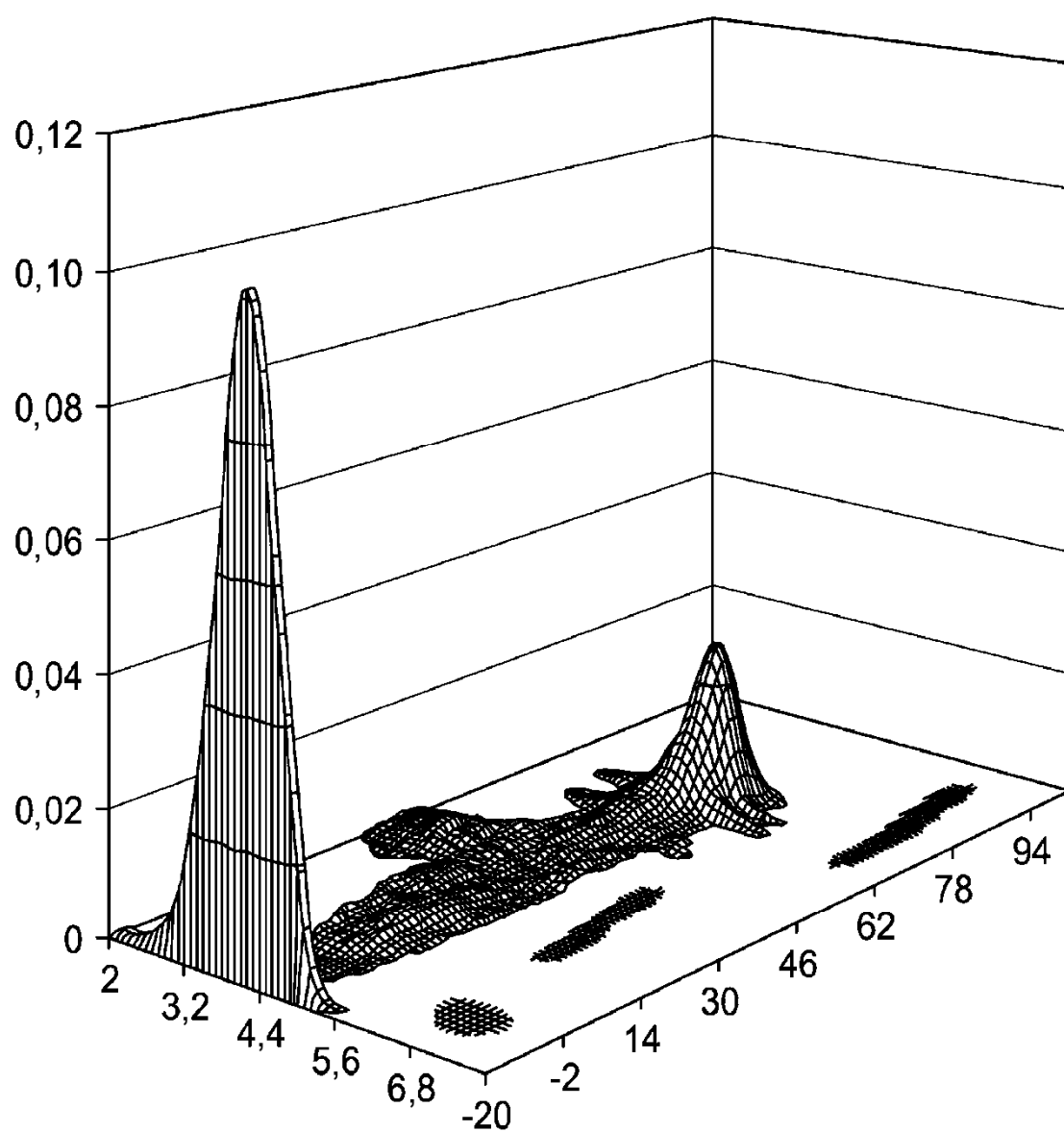
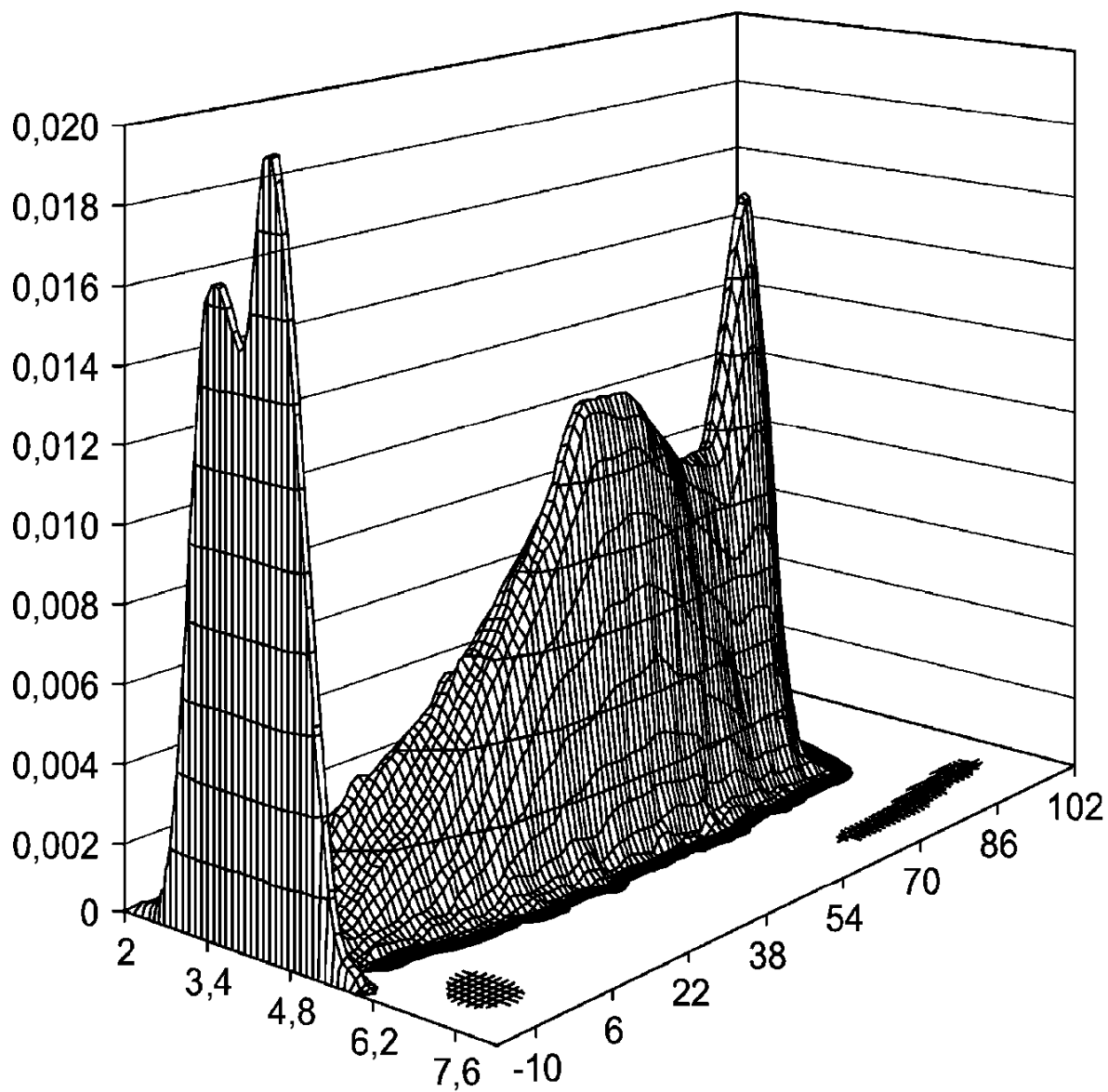


FIG. 5



Curva de TREF-GPC para el polímero C.

FIG. 6



Curva de TREF-GPC para polímero comparativo I.

FIG. 7