

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 915**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2011 PCT/US2011/022754**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11102946**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2011 E 11704350 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2536784**

54 Título: **Mezclas de polímeros elastoméricos y procedimientos para su producción**

30 Prioridad:

19.02.2010 US 305987 P

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

01.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOLB, RAINER;
CHU, JOHN W.;
KISS, GABOR;
REYNOLDS, ROBERT, P.;
SCHAUDER, JEAN-ROCH y
SUN, THOMAS T.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 627 915 T3

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

Descripción

Mezclas de polímeros elastoméricos y procedimientos para su producción

Campo de la invención

5 Las realizaciones de la presente memoria descriptiva se refieren a mezclas elastoméricas y procedimientos para fabricar tales mezclas elastoméricas y, más particularmente, a mezclas de elastómeros que contienen elastómeros a base de propileno.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros poliolefinicos y las mezclas de polímeros poliolefinicos son conocidos por su versatilidad y aplicabilidad en una amplia variedad de usos. En particular, muchos polímeros poliolefinicos, incluyendo copolímeros de propileno con otras α -olefinas tales como etileno, son muy adecuados para su uso en aplicaciones que requieren buena estirabilidad, elasticidad y resistencia. Tales polímeros a menudo comprenden una mezcla de dos o más copolímeros de propileno, y pueden fabricarse mezclando mecánicamente dos o más copolímeros, o mediante mezcla en reactor en línea de los copolímeros.

15 Muchas mezclas de poliolefinas conocidas en la técnica anterior se forman en peletes con fines de almacenamiento intermedio antes de ser conformadas en artículos tales como fibras, películas, no tejidos, revestimientos extruidos y artículos moldeados. Sin embargo, se sabe que algunas de estas composiciones exhiben una pobre estabilidad en peletes durante largos períodos de tiempo, dando lugar a la aglomeración de peletes y dando como resultado una pobre fluidez y capacidad de fluidez de los peletes. Aunque se ha demostrado que la formación de mezclas de reactores en línea de tales copolímeros poliolefinicos mejora las propiedades de estabilidad de los peletes de polímeros, dichos peletes tienen todavía una tendencia a aglomerarse durante el transporte y el almacenamiento a largo plazo, presentando así problemas de procesamiento en los que peletes sueltos son requeridos. Como consecuencia, se espolvorean muchos peletes de mezclas de poliolefinas conocidos, tales como con un polvo de polietileno de baja densidad, para evitar la aglomeración. Sin embargo, el uso de tales polvos puede ser problemático para ciertas aplicaciones, ya que pueden aumentar los niveles de gel en películas, ser inaceptables para su uso en aplicaciones de contacto con alimentos o crear problemas de limpieza debido al aumento de polvo en el ambiente de la planta. Además, los puntos de fusión típicamente bajos de tales mezclas de polímeros conocidas conducen a menudo a aplanamiento u otra deformación de los peletes de polímero durante el almacenamiento a largo plazo, lo que afecta también negativamente a la capacidad de los peletes de polímero de permanecer sueltos.

25 Así, todavía hay una necesidad de mezclas de polímeros poliolefinicos que tengan puntos de fusión mayores manteniendo al mismo tiempo propiedades de estirabilidad, elasticidad y resistencia deseables. Adicionalmente, existe la necesidad de peletes formados a partir de tales mezclas poliméricas mejoradas que tengan una estabilidad de peletes a largo plazo y que estén sueltos sin ser espolvoreadas.

30 Por lo tanto, un objeto de las realizaciones descritas en la presente invención es proporcionar procedimientos para formar mezclas de polímeros poliolefinicos y sistemas catalizadores para su uso en aquellos procesos en los que los polímeros resultantes tienen propiedades mecánicas aceptables y estabilidad de peletes a largo plazo. Idealmente, dicho sistema catalizador también debe presentar una alta actividad catalítica bajo condiciones de polimerización (propileno). Es además un objeto de las realizaciones descritas en la presente memoria proporcionar composiciones poliméricas hechas a partir de los procesos y sistemas catalizadores descritos en la presente memoria. Estas composiciones poliméricas muestran ventajosamente distribuciones de composición estrechas y puntos de fusión elevados en comparación con polímeros previamente conocidos que tienen el mismo contenido de comonomero. Como resultado, los polímeros descritos en este documento presentan propiedades mejoradas, tales como la estabilidad de los peletes, elasticidad y otras propiedades mecánicas deseadas para una variedad de aplicaciones de uso final.

Sumario de la invención

45 Las realizaciones descritas en la presente memoria están dirigidas a mezclas de polímeros y a procesos para su producción. En una o más realizaciones, las realizaciones descritas en la presente memoria se dirigen a composiciones poliméricas elastoméricas que comprenden una mezcla de polímeros que comprende un primer polímero y un segundo polímero, donde el primer polímero comprende de 70 a 90% en peso de unidades derivadas de propileno y de 10% a 30% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C_4-C_{10} y el segundo polímero comprende de 88 a 98% en peso de unidades derivadas de propileno y de 2 a 12% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C_4-C_{10} . Estas composiciones poliméricas elastoméricas se caracterizan además por dos o más de las siguientes propiedades: un contenido total de propileno entre 75% en peso y 90% en peso; un punto de fusión entre 110°C y 145°C; un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 45°C; una tensión de tracción a 300% de deformación de menos de 500 psi (3447 kPa) (según se determina mediante una prueba de esfuerzo de tensión de acuerdo con ASTM D412), o una fuerza máxima media para la separación de peletes de menos de aproximadamente 10 N en una prueba de estabilidad de almacenamiento acelerada.

En realizaciones adicionales, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procedimientos para la producción de composiciones poliméricas elastoméricas que comprenden polimerizar monómeros para producir una solución que comprende un primer polímero en un primer reactor, polimerizar monómeros para producir una solución que comprende un segundo polímero en un segundo reactor, combinando la primera solución de polímero con la segunda solución de polímero para producir una solución de mezcla de polímeros, y procesando la solución de mezcla de polímeros para producir una composición de polímero elastomérico. En tales procedimientos, el primer polímero comprende de 70% en peso a 90% en peso de unidades derivadas de propileno y de 10% en peso a 30% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀, el segundo polímero comprende de 88% en peso a 98% en peso de unidades derivadas de propileno y de 2% en peso a 12% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀, y la composición de polímero elastomérico se caracteriza por dos o más de las siguientes propiedades: un contenido global de propileno de entre 75% en peso y 90% en peso; un punto de fusión entre 110°C y 145°C; un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 45°C; una tensión de tracción a 300% de deformación de menos de aproximadamente 500 psi (3447 kPa) (según se determina mediante una prueba de esfuerzo de tensión de acuerdo con ASTM D412), o una fuerza máxima media para la separación de peletes de menos de 10 N en una prueba de estabilidad de almacenamiento acelerada. En estas u otras realizaciones, los catalizadores usados en el primer y segundo reactor son diferentes entre sí.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa la temperatura de fusión en función del contenido de etileno para una serie de mezclas de polímeros preparadas usando diversos sistemas catalizadores.

20 Descripción detallada de la invención

Las realizaciones descritas en la presente memoria están dirigidas a mezclas de polímeros poliolefinicos y procedimientos para su producción. Más particularmente, las realizaciones de la invención incluyen mezclas de un primer polímero basado en propileno formado en un primer reactor con un segundo polímero basado en propileno producido en un segundo reactor. Las mezclas de polímeros descritas en el presente documento muestran una estabilidad mejorada de los peletes cuando se comparan con mezclas similares preparadas en un solo reactor, y tienen propiedades mecánicas y elásticas excepcionales. Además, las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria tienen puntos de fusión más altos que las mezclas similares preparadas en anteriores procesos de doble reactor, proporcionando así una mejora en las propiedades de estabilidad de los peletes incluso en procesos similares de doble reactor. Las mezclas de polímeros, los procedimientos para su producción y los sistemas catalizadores usados en estos procesos se describen con mayor detalle a continuación.

Polímeros que comprenden la mezcla

En la realización preferida, un primer polímero es preparado en un primer reactor y un segundo polímero es preparado en un segundo reactor. El primer y el segundo polímero son típicamente polímeros a base de olefina, y en algunas realizaciones cada uno es un homopolímero o copolímero basado en propileno. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "copolímero" pretende significar un material que se prepara copolimerizando al menos dos tipos diferentes de comonómeros, incluyendo comonómeros derivados de α -olefinas y dienos. También se pueden incluir uno o más tipos diferentes de comonómeros en el copolímero de tal manera que la definición de copolímero incluye terpolímeros así como copolímeros que comprenden cuatro o más tipos diferentes de comonómeros. El término "monómero" o "comonómero", tal como se usa en la presente memoria, puede referirse al monómero usado para formar el polímero, es decir, al compuesto químico sin reaccionar en la forma anterior a la polimerización, y también puede referirse al monómero después de haber sido incorporado en el polímero, también denominado en la presente memoria como una "unidad derivada de [monómero]". Diferentes monómeros se discuten en este documento, incluyendo monómeros de propileno y monómeros de etileno.

En algunas realizaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria, los polímeros primero y segundo son cada uno un copolímero de propileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros pueden ser lineales o ramificados. En una o más realizaciones, los comonómeros lineales pueden incluir etileno o α -olefinas C₄-C₁₀, incluyendo, pero sin limitarse, a 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. Los comonómeros ramificados pueden incluir 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. En una o más realizaciones, el comonómero puede incluir estireno.

En algunas realizaciones, el primer y segundo polímero es cada uno un copolímero de propileno y etileno (y puede comprender también otros comonómeros). Por ejemplo, el primer y el segundo polímero pueden ser iguales o diferentes, y cada uno puede comprender de 60% en peso a 98% en peso de unidades derivadas de propileno y de 2% en peso a 40% en peso de unidades derivadas de etileno. En algunas realizaciones, el primer polímero puede comprender de 5% en peso a 40% en peso de unidades derivadas de etileno, o de 8% en peso a 35% en peso de unidades derivadas de etileno, o de 10% en peso a 30% en peso % de unidades derivadas de etileno. En la misma u otras realizaciones, el segundo polímero puede comprender de 2% en peso a 12% en peso de unidades derivadas de etileno, o de 3% en peso a 8% en peso de unidades derivadas de etileno. En una realización de las realizaciones descritas en la presente memoria, el primer polímero tiene un mayor contenido de etileno que el segundo polímero.

Por ejemplo, el primer polímero puede comprender al menos 5% en peso, o al menos 10% en peso, o al menos 15% en peso, o al menos 20% en peso más unidades derivadas de etileno que el segundo polímero.

En una o más realizaciones de la presente invención, el segundo polímero puede comprender cantidades menores de etileno, de manera que el segundo polímero puede ser un copolímero aleatorio de etileno y propileno (RCP). Los RCP y sus propiedades típicas son muy conocidas en la técnica. Los RCP ejemplares comprenden típicamente de 2 a 8% en peso de comonomero, o de 2,5 a 5% en peso de comonomero. En una o más realizaciones, el comonomero RCP es etileno.

Opcionalmente, el primer y segundo polímero también puede incluir uno o más dienos. El término "dieno" se define como un compuesto hidrocarbonado que tiene dos sitios de insaturación, es decir, un compuesto que tiene dos enlaces dobles que conectan átomos de carbono. Dependiendo del contexto, el término "dieno" en esta patente se refiere ampliamente a un monómero diénico antes de la polimerización, por ejemplo, formando parte del medio de polimerización, o un monómero diénico después de que la polimerización haya comenzado (también denominado unidad monómera de dieno o una unidad derivada de dieno). Los dienos ejemplares adecuados para su uso en las realizaciones descritas en este documento incluyen, sin limitación, butadieno, pentadieno, hexadieno (por ejemplo, 1,4-hexadieno), heptadieno (por ejemplo, 1,6-heptadieno), octadieno (por ejemplo, 1,7-octadieno), nonadieno (por ejemplo, 1,8-nonadieno), decadieno (por ejemplo, 1,9-decadieno), undecadieno (por ejemplo, 1,10-undecadieno), dodecadieno (por ejemplo, 1,11-dodecadieno), tridecadieno (por ejemplo, 1,12-tridecadieno), tetradecadieno (por ejemplo, 1,13-tetradecadieno), pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricoadadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, noacosadieno, triacotadieno y polibutadienos que tienen un peso molecular (PM) inferior a 1000 g/mol. Ejemplos de dienos acíclicos de cadena lineal incluyen, pero no se limitan a, 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno. Ejemplos de dienos acíclicos de cadena ramificada incluyen, pero no se limitan a, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno y 3,7-dimetil-1,7-octadieno. Ejemplos de dienos alicíclicos de un solo anillo incluyen, pero no se limitan a, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,7-ciclododecadieno. Ejemplos de dienos fusionados alicíclicos y de anillos de múltiples y de anillo en puente incluyen, pero no se limitan a, tetrahidroindeno; norbornadieno; metiltetrahidroindeno; dicitclo-pentadieno; biciclo(2.2.1)hepta-2,5-dieno; y alquencil-, alquilideno-, cicloalquencil- y cicloalquilideno norbornenos [que incluyen, por ejemplo, 5-metilen-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno]. Ejemplos de alquenos sustituidos con cicloalquencilo incluyen, pero no se limitan a, vinilciclohexeno, alilciclohexeno, vinilcicloocteno, 4-vinilciclohexeno, alilciclododeceno, vinilciclododeceno y tetraciclododecadieno. En algunas realizaciones de las realizaciones descritas en este documento, el dieno se selecciona entre 5-etilideno-2-norborneno (ENB); 1,4-hexadieno; 5-metilen-2-norborneno (MNB); 1,6-octadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; vinil norborneno (VNB); dicitlopentadieno (DCPD), y combinaciones de los mismos. En una o más realizaciones, el dieno es ENB.

Cuando se incluyen uno o más dienos, el primer y segundo polímero puede comprender cantidades iguales o diferentes de unidades derivadas de dieno. En algunas realizaciones, el primer y el segundo polímero comprende cada uno de 0,05% en peso a 6% en peso de unidades derivadas de dieno. En otras realizaciones, el primer polímero comprende de 0,5% en peso a 5,0% en peso de unidades derivadas de dieno, o de 1,0% en peso a 3,0% en peso de unidades derivadas de dieno. En las mismas o diferentes realizaciones, el segundo polímero comprende de 0,1% en peso a 1,0% en peso de unidades derivadas de dieno.

El primer y el segundo polímero puede tener un peso molecular promedio en peso (PM) de 5.000.000 g/mol o menos, un peso molecular medio numérico (Mn) de 3.000.000 g/mol o menos, un peso molecular medio z (Mz) de 10.000.000 g/mol o menos, y un índice de g' de 0,95 o mayor medido al peso molecular medio ponderado (Mw) del polímero usando polipropileno isotáctico como la línea de base, todo lo cual puede determinarse por cromatografía de permeación de gel (GPC). Los pesos moleculares pueden medirse usando GPC convencional con un detector de índice de refracción diferencial (DRI) o un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (LALLS). Los momentos más bajos del peso molecular, tales como Mn, se obtienen usando DRI. Momentos más altos, tales como Mw y Mz, se obtienen usando DRI.

En una o más realizaciones, el primer y segundo polímero tiene el mismo o diferente Mw, y cada uno tiene un Mw de 5.000 a 5.000.000 g/mol, o un Mw de 10.000 a 1.000.000, o un Mw de 20.000 a 500.000, o un Mw de 50.000 a 400.000, donde Mw se determina como se describe en la presente memoria.

En una o más realizaciones, el primer y segundo polímero puede tener Mn iguales o diferentes y cada uno tiene un Mn de 2.500 a 2.500.000 g/mol, o un Mn de 5.000 a 500.000, o un Mn de 10.000 a 250.000, o un Mn de 25.000 a 200.000, donde Mn se determina como se describe en este documento.

En una o más realizaciones, el primer y el segundo polímero tiene Mz iguales o diferentes y cada uno tiene un Mz de 10.000 a 7.000.000 g/mol, o un Mz de 50.000 a 1.000.000, o un Mz de 80.000 a 700.000, o un Mz de 100.000 a 500.000, donde Mz se determina como se describe en la presente memoria.

La distribución del peso molecular (MWD = (Mw/Mn)), a veces denominada "índice de polidispersidad" (PDI), del primer y segundo polímero puede ser igual o diferente, y puede ser de 1,5 a 40. En algunas realizaciones, la MWD del primer polímero o del segundo polímero o ambas puede tener un límite superior de 40, o 20, o 10, o 5, o 4,5, y un límite inferior de 1,5, o 1,8, o 2,0. En una o más realizaciones, la MWD del primer polímero o del segundo polímero o ambos es de 1,8 a 5. Las técnicas para determinar Mn, Mw, Mz y MWD se dan en 34 (19) MACROMOLECULES, 6812-6820 (2001) y 37 (11) MACROMOLECULES, 4304-4312 (2004).

En una o más realizaciones, el primer y el segundo polímero puede tener un valor del índice de g' de 0,95 o superior, o al menos 0,97, o al menos 0,99, donde g' se mide en el Mw del polímero usando la viscosidad intrínseca del polipropileno isotáctico como línea de base. Para su uso en la presente invención, el índice g' se define como:

$$g' = \eta_b / \eta_l$$

donde η_b es la viscosidad intrínseca del polímero y η_l es la viscosidad intrínseca de un polímero lineal del mismo peso molecular promedio en viscosidad (Mv) que el polímero. $\eta_l = KM_v^\alpha$, K y α son valores medidos para los polímeros lineales y deben obtenerse en el mismo instrumento que el utilizado para la medición del índice g' .

En una o más realizaciones, el primer y segundo polímero pueden tener una densidad igual o diferente, que puede ser desde 0,85 g/cm³ hasta 0,92 g/cm³, o desde 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, o desde 0,87 g/cm³ hasta 0,89 g/cm³ a temperatura ambiente según se mide según el método de ensayo ASTM D-1505.

En una o más realizaciones, el primer y el segundo polímero pueden tener un índice de flujo de fusión (MFR, 2,16 kg de peso a 230°C) superior o igual a 0,2 g/10 min según se mide de acuerdo con el método de prueba de la norma ASTM D-1238 (A). Los MFR del primer y segundo polímeros pueden ser iguales o diferentes. En algunas realizaciones, el MFR (2,16 kg de peso a 230°C) del primer polímero o del segundo polímero o ambos es de 0,5 g/10 min a 2000 g/10 min, o de 1 g/10 min a 1500 g/10 min. En algunas realizaciones, el primer polímero tiene un MFR de 0,5 g/10 min a 100 g/10 min, o de 2 g/10 min a 30 g/10 min, o de 3 g/10 min a 20 g/10 min. En la misma o en otras realizaciones, el segundo polímero tiene un MFR de 0,5 a 2000 g/10 min, o de 1 a 1600 g/10 min, o de 5 a 1200 g/10 min.

El primer y/o segundo polímero puede tener una viscosidad Mooney, ML (1+4) a 125°C, según se determina de acuerdo con ASTM D1646, inferior a 100, o inferior a 75, o inferior a 60, o inferior a 30. La viscosidad Mooney del primer y segundo polímero puede ser igual o diferente.

En una o más realizaciones, el primer polímero o segundo polímero o ambos pueden tener un calor de fusión (Hf) determinado de acuerdo con el procedimiento DSC descrito más adelante, que es mayor o igual a 0,5 julios por gramo (J/g), Y es inferior o igual a 80 J/g, o menor o igual que 75 J/g, o menor o igual que 70 J/g, o menor o igual que 60 J/g, o menor o igual a 50 J/g. El primer polímero o segundo polímero o ambos pueden tener también un calor de fusión que es mayor o igual que 1 J/g, o mayor o igual que 5 J/g. En otra realización, el primer polímero o segundo polímero o ambos pueden tener un Hf que es de 0,5 J/g a 75 J/g, o de 1 J/g a 75 J/g, o de 3 J/g hasta 35 J/g. En algunas realizaciones, los polímeros y composiciones pueden caracterizarse en términos de sus puntos de fusión (Tm) y Hf, cuyas propiedades pueden estar influenciadas por la presencia de comonomeros o irregularidades estéricas que impiden la formación de cristales por las cadenas poliméricas. En una o más realizaciones, el Hf del primer polímero o el segundo polímero o ambos varía desde un límite inferior de 1,0 J/g, o 1,5 J/g, o 3,0 J/g, o 4,0 J/g, o 6,0 J/g, o 7,0 J/g, hasta un límite superior de 30 J/g, o 35 J/g, o 40 J/g, o 50 J/g, o 60 J/g o 70 J/g, o 75 J/g, o 80 J/g. Los Hf del primer y segundo polímeros pueden ser iguales o diferentes.

La cristalinidad del primer y segundo polímero también se puede expresar en términos de porcentaje de cristalinidad (es decir, % de cristalinidad). En una o más realizaciones, el primer polímero y segundo polímero tienen la misma o diferente cristalinidad y el porcentaje de cristalinidad de uno o ambos polímeros puede ser de 0,5% a 40%, o de 1% a 30%, o de 5 % a 25%, donde el % de cristalinidad se determina de acuerdo con el procedimiento DSC descrito a continuación. Para fines de referencia, la energía térmica para el orden más alto de polipropileno se estima en 189 J/g (es decir, 100% de cristalinidad es igual a 209 J/g).

Además de este nivel de cristalinidad, el primer y segundo polímero puede tener una única transición de fusión amplia o mostrar una primera transición de fusión amplia y una segunda transición de fusión más estrecha a temperaturas más altas. Para los fines de la presente invención, el máximo del pico de temperatura más alto se considera el punto de fusión del polímero. Un "pico" en este contexto se define como un cambio en la pendiente general de la curva DSC (flujo de calor frente a la temperatura) de positivo a negativo formando un máximo sin un desplazamiento en la línea de base donde se traza la curva DSC de modo que una reacción endotérmica se mostraría con un pico positivo.

El primer y el segundo polímero puede tener el mismo o diferente punto de fusión y, en algunas realizaciones, uno o ambos del primer y el segundo polímero tiene un punto de fusión (medido por DSC) igual o inferior a 110°C, o inferior a 100°C, o inferior a 90°C o, inferior o igual a 80°C, o inferior o igual a 75°C, o de 25°C a 80°C, o de 25°C a 75°C o de 30°C a 65°C. En estas u otras realizaciones, el punto de fusión del segundo polímero es mayor que el punto de fusión del primer polímero, y puede ser mayor que 105°C, o mayor que 110°C, o mayor que 115°C.

Las transiciones de fase se midieron calentando y enfriando la muestra del estado sólido y fundiéndola, respectivamente, usando DSC. Las mediciones de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m) se realizaron usando un instrumento TA MDSC 2920 o Q1000 Tzero-DSC y los datos se analizaron utilizando el software de análisis estándar proporcionado por el proveedor. Típicamente, se colocaron de 3 a 10 mg de polímero en una bandeja de aluminio y se cargaron en el instrumento a temperatura ambiente. La muestra se enfrió a -130°C o -70°C y a continuación se calentó a 210°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para evaluar la transición vítrea y el comportamiento de fusión de los polímeros recibidos. A continuación, la muestra se mantuvo a 210°C durante 5 minutos para destruir su historia térmica. El comportamiento de cristalización se evaluó enfriando la muestra desde la temperatura de fusión hasta la temperatura sub-ambiente a una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La muestra se mantuvo a baja temperatura durante 10 minutos para equilibrarse completamente en el estado sólido y alcanzar un estado estacionario. Los segundos datos de calentamiento se midieron calentando esta muestra cristalizada en estado fundido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Los segundos datos de calentamiento proporcionan así información de comportamiento de fase para muestras cristalizadas bajo una historia térmica controlada. La transición de fusión endotérmica (primera y segunda fusión) y la transición de cristalización exotérmica se analizaron para el inicio de las temperaturas de transición y pico. Las temperaturas de fusión eran las temperaturas de pico de fusión de la segunda fusión, a menos que se indique lo contrario. Para los polímeros que muestran múltiples picos, se informó la temperatura de pico de fusión más alta. Los valores de la temperatura de transición vítrea se definieron por la temperatura a la que el cambio de capacidad calorífica (ΔC_p) es la mitad de su valor total (paso-cambio entre el líquido de equilibrio y el estado sólido de equilibrio) en cuyo punto la mitad de la muestra fue desvitrificada. Las áreas bajo la curva DSC se usaron para determinar el H_f , que también se utilizó para calcular el grado de cristalinidad. Se tomaron $8,7 \text{ kJ/mol}$ y $4,1 \text{ kJ/mol}$ como los valores de equilibrio de fusión para el polipropileno cristalino al 100% (mediciones de un solo cristal de B. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic Press, New York, 1990, pág. 418). Los valores del porcentaje de propileno se calcularon usando la siguiente fórmula:

$$\text{Cristalinidad del propileno} = [\text{área bajo la curva (J/g)} \times 42 \text{ g/mol} / 8700 \text{ (J/mol)}] * 100\%$$

El primer y/o el segundo polímero puede tener además una táctica de tríada de tres unidades de propileno, tal como se mide con RMN ^{13}C , del 75% o superior, 80% o superior, 82% o superior, 85% o superior, o 90% o superior. En algunas realizaciones, la táctica de tríada del primer polímero, del segundo polímero, o ambos, oscila entre 50 y 99%, o de 60 a 99%, o de 75 a 99%, o de 80 a 99%, o de 60 a 97%. La táctica de la tríada se determina por los métodos descritos en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N° 2004/0236042.

30 Preparación de la mezcla de polímeros

Las partículas hechas de polímeros del tipo descrito en la presente memoria son generalmente suaves al tacto y pueden ser pegajosas. Aunque estas propiedades sean deseables para muchas aplicaciones de uso final, los polímeros pueden presentar problemas de almacenamiento y manipulación. Por ejemplo, las partículas poliméricas, comúnmente referidas en la industria como peletes, fabricadas a partir de estos polímeros tienen una tendencia a aglomerarse (o exhibir un flujo restringido), particularmente después del almacenamiento a largo plazo en el almacén a temperaturas ambiente. A menudo, los peletes de polímero se espolvorean en un esfuerzo para reducir o eliminar problemas de flujo o de aglomeración. Sin embargo, el uso de tal polvo es indeseable, ya que puede presentar problemas tales como una mayor formación de gel en películas de polímero, inaceptabilidad en aplicaciones de contacto con alimentos, o riesgos para la salud y el hogar debido al aumento de polvo en el aire y en las superficies en las plantas.

Se ha descubierto que la aglomeración de peletes de polímero resulta de la deformación de los peletes de polímero durante el almacenamiento y la manipulación de los peletes durante las primeras horas o días después de la producción de los peletes. Específicamente, después de la producción, los peletes de polímero tienen generalmente formas que son esféricas, cilíndricas, de tipo disco u otras formas en las que la superficie exterior de los peletes está curvada en oposición a las superficies planas. Generalmente, los peletes de polímero son sueltos, ya que las superficies curvadas de los peletes tienen una superficie de contacto mínima y, por tanto, se deslizan libremente entre sí. Sin embargo, se ha descubierto que bajo ciertas circunstancias, las superficies de peletes curvadas pueden aplastarse durante el almacenamiento como resultado de que los peletes se presionan unos contra otros, especialmente cuando se almacenan en recipientes con dimensiones verticales significativas. Cuando este aplanamiento de las superficies de los peletes de polímero se produce, el área de contacto aumenta significativamente, reduciendo la capacidad de las superficies de peletes de deslizarse entre sí, dando lugar a la aglomeración o el flujo restringido de las partículas en las etapas de procesamiento subsiguientes.

La resistencia de un pelete al aplanamiento de sus superficies está relacionada con el tamaño del cristal y la cristalinidad de los polímeros y puede determinarse midiendo, entre otras características, la dureza de los peletes poliméricos. Generalmente, se ha determinado, en una realización, que una dureza Shore A (ASTM 2240) de al menos 50 proporciona peletes con una tendencia reducida a aglomerarse. En otra realización, una dureza Shore A de al menos 55 proporciona peletes con una tendencia reducida a aglomerarse. En una realización adicional, una dureza Shore A de al menos 60 proporciona peletes con una tendencia reducida a aglomerarse. Aunque los peletes fabricados a partir de muchos polímeros de baja cristalinidad pueden alcanzar este nivel de dureza después de la producción, pueden tardar días antes de que se alcance este nivel de dureza a medida que los peletes cristalizan lentamente con el tiempo, particularmente para polímeros y copolímeros basados en propileno, donde se sabe que

la cinética de cristalización es más lenta que los polímeros y copolímeros a base de etileno. Los procedimientos descritos en este documento aceleran la velocidad de cristalización de los peletes de polímero para proporcionar una dureza, en un corto período de tiempo después de la producción, lo que permite que los peletes estén sueltos, incluso después de largos períodos de almacenamiento.

- 5 En ciertas realizaciones de los procedimientos y mezclas descritos en la presente memoria, se mezcla un primer polímero con un segundo polímero para producir una mezcla de polímeros que, cuando se procesa en forma de peletes, alcanzará un estado de cristalización suficiente para proporcionar una dureza Shore A de al menos 50 , o al menos 52, o al menos 55, o al menos 57, o al menos 60, en un periodo de tiempo relativamente corto (es decir, dentro de los siguientes 40 minutos después del enfriamiento inicial de los peletes, o dentro de los 30 minutos o dentro de los 20 minutos, o en los 15 minutos), en comparación con los peletes producidos a partir del primer polímero solo.

Además, el aumento de la temperatura de fusión de la mezcla de polímeros también sirve para evitar el aplanamiento de los peletes de polímero en condiciones de almacenamiento. En ciertas realizaciones de los procedimientos y mezclas descritos en la presente memoria, se mezcla un primer polímero con un segundo polímero para producir una mezcla de polímeros que tiene una temperatura de fusión superior a 100°C o superior, a 110°C o superior, a 115° o superior, o 120°C o superior. En la misma u otras realizaciones, la temperatura de fusión de la mezcla de polímeros está entre 110°C y 145°C, o entre 115°C y 140°C, o entre 120°C y 135°C.

Para los fines de esta descripción, el primer polímero, como se ha descrito anteriormente, puede considerarse generalmente como un polímero de baja cristalinidad, mientras que el segundo polímero, como se ha descrito anteriormente, puede considerarse generalmente como un polímero de alta cristalinidad. Se ha descubierto que las tendencias de aglomeración de los peletes hechos de polímeros de baja cristalinidad pueden reducirse o eliminarse mezclando el polímero de baja cristalinidad con al menos un polímero de alta cristalinidad que incorpora unidades derivadas de propileno que tienen alta cristalinidad. Para los propósitos de esta descripción, un polímero de alta cristalinidad que incorpora unidades derivadas de propileno significa un polímero que incorpora al menos 94% en peso de unidades derivadas de propileno y que tiene una temperatura de fusión de al menos 100°C. En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en este documento, el polímero de alta cristalinidad es un RCP.

En ciertas realizaciones de los procedimientos y mezclas descritos en este documento, las soluciones de un primer polímero de baja cristalinidad y un segundo polímero de alta cristalinidad se mezclan a través de un proceso que produce los polímeros en etapas de polimerización en serie o paralelas separadas. Por ejemplo, el primer polímero de baja cristalinidad puede producirse en un primer reactor. Un efluente del primer reactor, que contiene una solución del primer polímero, se transfiere a un segundo reactor en el que se pone en contacto un catalizador y los monómeros necesarios para producir el segundo polímero de alta cristalinidad, de manera que se produce una solución del segundo polímero en el segundo reactor y en presencia del primer polímero. Esto se conoce como un proceso de reactores en serie.

Tanto el primer polímero como el segundo polímero pueden producirse en reactores de polimerización en solución. La combinación de las soluciones de los componentes poliméricos resultantes de estos procesos proporciona una mezcla íntima del primer y segundo polímero durante la polimerización del segundo copolímero. Los polímeros mezclados se extraen entonces del segundo reactor y se transforman en partículas poliméricas, peletes, fibras, películas, materiales no tejidos u otros artículos acabados usando equipos y técnicas de procesamiento convencionales.

Alternativamente, el primer polímero de baja cristalinidad puede producirse en el primer reactor en paralelo con el segundo polímero de alta cristalinidad producido en el segundo reactor. En los procesos de polimerización paralelos, el primer y segundo polímero se produce en reactores paralelos con efluentes de cada reactor, que contienen soluciones del respectivo polímero, dirigidos a un dispositivo para mezclar los efluentes para producir una solución de componentes poliméricos mezclados. Los polímeros mezclados se recuperan luego de la solución y se transforman en partículas poliméricas, peletes, fibras, películas, no tejidos u otros artículos acabados de acuerdo con el equipo y técnicas convencionales de proceso. En una o más realizaciones, los procedimientos de formación de mezcla de polímeros descritos en este documento incluyen además la etapa de formar las mezclas de polímero elastomérico en peletes. En tales realizaciones, los peletes resultantes están sueltos sin ser espolvoreados y exhiben estabilidad de almacenamiento.

Las descripciones más detalladas tanto de los procedimientos en serie como de los paralelos adecuados para la producción de las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria, incluidas las condiciones de polimerización y los catalizadores adecuados para su uso en ellas, se encuentran en la publicación de la solicitud de EE.UU. No. 2004/0024146 y en la publicación de la solicitud de EE.UU. No. 2006/0183861.

En realizaciones alternativas de las realizaciones descritas en el presente documento, el primer y segundo polímero puede producirse en procesos en solución a alta presión. Tales procedimientos, incluidos las condiciones de polimerización y los catalizadores adecuados para su uso en el mismo, se describen con más detalle en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N° 2009/0163642.

En algunas realizaciones de las realizaciones descritas en este documento, las mezclas de polímeros de la invención se producen polimerizando monómeros para producir una solución que comprende un primer polímero en un primer reactor, polimerizando monómeros para producir una solución que comprende un segundo polímero en un segundo reactor, combinando la primera solución polimérica con la segunda solución polimérica para producir una solución de mezcla polimérica y procesando la solución de mezcla polimérica para producir una mezcla polimérica.

Los sistemas catalizadores usados en el primer y segundo reactor pueden ser iguales o diferentes. En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria, el sistema catalizador usado en el primer reactor para producir el primer polímero es diferente del sistema catalítico usado en el segundo reactor para producir el segundo polímero.

10 Sistemas catalizadores útiles para la producción del primer y segundo polímero

El primer y el segundo polímero, descritos en este documento, se preparan usando uno o más sistemas catalizadores. Como se usa en este documento, un "sistema catalizador" comprende al menos un compuesto de metal de transición, también denominado precursor de catalizador, y un activador. El contacto del compuesto de metal de transición (precursor de catalizador) y el activador en 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 catalizador. Cualquier compuesto de metal de transición dado o precursor de catalizador puede producir un componente catalíticamente activo (catalizador) con diversos activadores, proporcionando una amplia gama de catalizadores desplegados en los procedimientos de las realizaciones descritas en la presente memoria. Los sistemas catalizadores de las realizaciones descritas en este documento comprenden al menos un compuesto de metal de transición y al menos un activador. Sin embargo, los sistemas catalizadores de la presente descripción también pueden comprender más de un compuesto de metal de transición en combinación con uno o más activadores. Tales sistemas catalizadores pueden incluir opcionalmente agentes secuestrantes de impurezas. Cada uno de estos componentes se describe con más detalle a continuación.

En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en el presente documento, los sistemas catalizadores usados para producir el primer y segundo polímero comprenden un compuesto de metaloceno. En algunas realizaciones, el compuesto de metaloceno es un bisindenilmetaloceno puenteado que tiene la fórmula general $(In^1)Y(In^2)MX_2$, donde In^1 e In^2 son grupos indenilo idénticos sustituidos o no sustituidos unidos a M y puenteados 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 o Si y M es un metal de transición del grupo 3, 4, 5 ó 6. In^1 e In^2 pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si In^1 e In^2 están sustituidos por uno o más sustituyentes, los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_5-C_{15} , alquilarilo C_6-C_{25} y alquilo o arilo que contiene N o P. Ejemplos de compuestos de metaloceno de este tipo incluyen, pero no se limitan a, μ -dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y μ -dimetilsililbis(indenil)zirconio dimetilo.

En otras realizaciones, el compuesto de metaloceno puede ser un bisindenilmetaloceno puenteado que tiene la fórmula general $(In^1)Y(In^2)MX_2$, en la que In^1 e In^2 son grupos de indenilo 2,4-sustituidos idénticos unidos a M y puenteados 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 o Si y M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6. In^1 y In^2 se sustituyen en la posición 2 por un grupo metilo y en la posición 4 por un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en arilo C_5-C_{15} , alquilarilo C_6-C_{25} y alquilo o arilo que contiene N o P. Compuestos de metaloceno ejemplares de este tipo incluyen, pero no se limitan a, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butilfenil)indenil)hafnio dimetilo, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio dimetilo, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)hafnio dimetilo, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)zirconio dimetilo y $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4(N-carbazil)indenil)hafnio dimetilo.

Alternativamente, en una o más realizaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria, el compuesto de metaloceno puede corresponder a una o más de las fórmulas descritas en la patente de EE.UU. N° 7.601.666. Tales compuestos de metaloceno incluyen, pero no se limitan a, dimetilsilil bis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)hafnio dimetilo, difenilsilil bis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)hafnio dimetilo, difenilsilil bis(5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsilil bis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)zirconio y ciclo-propilsilil bis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)hafnio dimetilo.

En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria, los activadores de los sistemas catalizadores usados para producir el primer y segundo polímero comprenden un componente catiónico. En algunas realizaciones, el componente catiónico tiene la fórmula $[R^1R^2R^3AH]^+$, en la que A es nitrógeno, R^1 y R^2 son juntos un grupo $-(CH_2)_a-$, en el que a es 3, 4, 5 ó 6 y forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo no aromático de 4, 5, 6, o 7 miembros al que, a través de átomos de carbono del anillo adyacentes, opcionalmente uno o más anillos aromáticos o heteroaromáticos pueden estar condensados y R^3 es alquilo C_1 , C_2 , C_3 , C_4 o C_5 , o N-metilpirrolidinio o N-metilpiperidinio. En otras realizaciones, el componente catiónico tiene la fórmula $[R_nAH]^+$, donde A es nitrógeno, n es 2 ó 3, y todos los R son idénticos y son grupos alquilo C_1-C_3 , tales como, por ejemplo, trimetilamonio, trimetilaniolinio, trietilamonio, dimetilaniolinio o dimetilamonio.

En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria, los activadores de los sistemas catalizadores utilizados para producir el primer y segundo polímero comprenden un componente aniónico, $[Y]^-$. En algunas realizaciones, el componente aniónico es 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, del cual uno o más sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo, arilo, un átomo de halógeno, arilo halogenado y grupos haloalquilarilo. En una o más realizaciones, los sustituyentes son grupos arilo perhalogenados, o grupos arilo perfluorados, incluyendo pero sin limitarse a perfluorofenilo, perfluoronaftilo y perfluorobifenilo.

Juntos, los componentes catiónicos y aniónicos de los sistemas de catalizadores descritos en este documento forman un compuesto activador. En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria, el activador puede ser tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetra(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetra(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio o tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio.

Cualquier sistema catalizador resultante de cualquier combinación de un compuesto de metalloceno, un componente activador catiónico y un componente activador aniónico mencionado en los párrafos anteriores se considerará que se describe explícitamente en la presente memoria y que se puede usar de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente en la polimerización de uno o más monómeros olefínicos. También, pueden usarse combinaciones de dos activadores diferentes con el mismo o diferentes metalloceno(s).

Los activadores adecuados para los procedimientos de las realizaciones descritas en este documento también incluyen aluminoxanos (o alumoxanos) y alquilos de aluminio. Sin estar limitado por la teoría, se cree típicamente que un alumoxano es un compuesto de aluminio oligomérico representado por la fórmula general $(R^x-Al-O)_n$, que es un compuesto cíclico, o $R^x (R^x-Al-O)_n AlR^x_2$, que es un compuesto lineal. Más comúnmente, se cree que el alumoxano es una mezcla de los compuestos cíclicos y lineales. En la fórmula de alumoxano general, R^x es independientemente un radical alquilo C_1-C_{20} , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, isómeros de los mismos y n es un número entero de 1-50. En una o más realizaciones, R^x es metilo y n es al menos 4. El metilalumoxano (MAO), así como el MAO modificado que contiene algunos grupos alquilo superiores para mejorar la solubilidad, el etil-alumoxano, el iso-butil-alumoxano y similares son útiles para los procedimientos descritos en la presente memoria.

Además, los sistemas catalizadores adecuados para su uso en las realizaciones descritas en la presente memoria pueden contener, además del compuesto de metal de transición y el activador descritos anteriormente, activadores adicionales (co-activadores) y/o agentes secuestrantes. Un co-activador es un compuesto capaz de reaccionar con el complejo de metal de transición, de manera que cuando se utiliza en combinación con un activador, se forma un catalizador activo. Los co-activadores incluyen aluminoxanos y alquilos de aluminio.

En algunas realizaciones de la invención, los agentes secuestrantes pueden usarse para "limpiar" la reacción de cualquier veneno que de otro modo reaccionaría con el catalizador y lo desactivaría. Los componentes típicos de alquilo de aluminio o boro útiles como agentes secuestrantes se representan por la fórmula general $R^x J Z_2$, 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 del mismo, y cada Z es independientemente R^x o un ligando aniónico univalente diferente tal como halógeno (Cl, Br, I) y alcóxido (OR^x).

Alquilos de aluminio ejemplares incluyen trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-n-hexilaluminio, trimetilaluminio y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alquilos de boro incluyen trietilboro. Los compuestos secuestrantes también pueden ser alumoxanos y alumoxanos modificados incluyendo metilalumoxano y metilalumoxano modificado.

En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria, el sistema catalítico usado en el primer reactor para producir el primer polímero es diferente del sistema catalítico usado en el segundo reactor para producir el segundo polímero. En tales realizaciones, los sistemas catalíticos usados en el primer y segundo reactores tienen diferentes componentes de metal de transición, pero pueden usar los mismos o diferentes activadores. Los activadores ejemplares para uso tanto en el primer como en el segundo reactor incluyen tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetra(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetra(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, y tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio.

En algunas realizaciones, el sistema catalítico utilizado para producir el primer polímero comprende un componente de metal de transición que es un metalloceno de bisindenilo puenteado que tiene la fórmula general $(In^1)Y(In^2)MX_2$, donde In^1 e In^2 son grupos indenilo idénticos sustituidos o no sustituidos unidos a M y puenteados 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 o Si , y M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6. In^1 e In^2 pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si In^1 e In^2 están sustituidos por uno o más sustituyentes, los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_5-C_{15} , alquilarilo C_6-C_{25} y alquil o arilo que contiene N o P .

En una o más realizaciones, el componente de metal de transición usado para producir el primer polímero es μ -dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo.

5 En algunas realizaciones, el sistema catalítico utilizado para producir el segundo polímero comprende un componente de metal de transición que es un metaloceno de bisindenilo puenteado que tiene la fórmula general $(In^1)Y(In^2)MX_2$, donde In^1 y In^2 son grupos indenilo sustituidos con 2,4, unidos a M y puenteados por Y, Y es un grupo puente en el que el número de átomos en la cadena directa que une In^1 con In^1 es de 1 a 8 y la cadena directa comprende C o Si, y M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6. In^1 y In^2 se sustituyen en la posición 2 por un grupo metilo y en la posición 4 por un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en arilo C_5-C_{15} , alquilarilo C_6-C_{25} y alquil o arilo que contiene N o P. En una o más realizaciones, el componente de metal de transición usado para producir el primer polímero es (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,'5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo, (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,'5'-di-terc-butilfenil)indenil)hafnio dimetilo, (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio dimetilo, (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)hafnio dimetilo, (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)zirconio dimetilo, o (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)hafnio dimetilo.

15 En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en la presente memoria, el primer polímero se polimeriza en el primer reactor usando un sistema catalítico que comprende μ -dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y tanto tetra(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio como tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, y el segundo polímero se polimeriza en el segundo reactor usando un sistema catalítico que comprende (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,'5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo y tanto N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato como N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluorofenil)borato.

20 Propiedades de la mezcla de polímeros

En ciertas realizaciones de las realizaciones descritas en el presente documento, las mezclas de polímeros producidas por el proceso de doble reactor descrito anteriormente pueden incorporar, en forma pura, desde 70% en peso hasta 98% en peso, o desde 75% en peso hasta 95% en peso, o de 80% en peso a 93% en peso, o de 82% en peso a 92% en peso, o de 85% en peso a 90% en peso del primer polímero y de 2% en peso a 30%, o de 5% en peso a 25% en peso, o de 7% en peso a 20% en peso, o de 8% en peso a 18% en peso, o de 10% en peso a 15% en peso del segundo polímero. En otra realización, en forma pura, las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria incorporan de 80% en peso a 95% en peso del primer polímero y de 5% en peso a 20% en peso del segundo polímero. En otras realizaciones, en forma pura, las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria incorporan de 82% en peso a 90% en peso del primer polímero y de 10% en peso a 18% en peso del segundo polímero.

30 En otras realizaciones de la invención, las mezclas de polímeros pueden comprender un contenido global de etileno de 3% en peso a 30% en peso, o de 5% en peso a 25% en peso, o de 10% en peso a 25% en peso, o de 12% en peso a 18% en peso, o de 13% en peso a 18% en peso de etileno.

35 En algunas realizaciones, las mezclas de polímeros descritas en este documento pueden tener un índice de flujo en fusión (MFR, 2,16 kg de peso a 230°C) de 0,1 a 15 g/10 min, según se mide de acuerdo con el método de prueba ASTM D-1238 (A). En otras realizaciones, el MFR de la mezcla es de 1,0 a 7 g/10 min, o de 2 a 6 g/10 min.

En otras realizaciones, las mezclas de polímeros descritas en este documento pueden tener un índice de flujo en fusión (MFR, 2,16 kg de peso a 230°C) de 6 a 100 g/10 min, según se mide según el método de prueba ASTM D-1238 (A). En otras realizaciones, el MFR de la mezcla es de 10 a 50 g/10 min, o de 15 a 25 g/10 min.

40 En algunas realizaciones, las mezclas de polímeros pueden tener un Mn de 10.000 a 200.000 g/mol, o de 20.000 a 150.000, o de 30.000 a 100.000. En la misma u otras realizaciones, las mezclas de polímeros pueden tener un Mw de 100.000 a 400.000 g/mol, o de 150.000 a 300.000, o de 200.000 a 250.000.

Las mezclas de polímeros también pueden tener una MWD de 1,5 a 10, o de 1,9 a 5,0. Además, las mezclas de polímeros pueden tener un g' de 0,94 a 1,0, o de 0,95 a 0,98.

45 Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden tener, en algunas realizaciones, un punto de fusión superior a 100°C, o superior a 110°C, o superior a 115°C, o superior a 120°C. En las mismas u otras realizaciones, las mezclas de polímeros pueden tener un punto de fusión entre 110°C y 145°C, o entre 115°C y 140°C, o entre 120°C y 135°C. Además, el Hf de las mezclas de polímeros puede ser menor de 45 J/g, o menor de 40 J/g, o menor de 35 J/g, o menor de 30 J/g, o menor de 25 J/g, o menor de 20 J/g.

50 En algunas realizaciones de las realizaciones descritas en este documento, la mezcla de polímeros puede tener un punto de reblandecimiento Vicat mayor de 45°C. El punto de reblandecimiento Vicat de un polímero se determina de acuerdo con ASTM D1525. En otras realizaciones, el punto de reblandecimiento Vicat de la mezcla de polímeros es mayor que 55°C, o mayor que 65°C, o mayor que 70°C, o mayor que 75°C.

55 En algunas realizaciones de las realizaciones descritas en el presente documento, las mezclas de polímeros pueden tener una tensión de tracción al 300% de deformación (módulo de 300%) de menos de 600 psi (4137 kPa) o de menos de 500 psi (3447 kPa), o de menos de 400 Psi (2758 kPa), según se determina mediante una prueba de

deformación por tensión de acuerdo con ASTM D412. En la misma u otras realizaciones, las mezclas de polímeros pueden tener un conjunto de tensión de menos de 15%, o menos de 12%, o menos de 10%, según se determina por la norma ASTM D790. En la misma o en otras realizaciones, las mezclas de polímeros pueden tener un módulo secante al 1% superior a 2000 kpsi (13790 kPa), o mayor que 2200 kpsi (15169 kPa), o mayor que 2500 kpsi (17237 kPa), o mayor que 3000 kpsi (20684 kPa), según se determina por la norma ASTM D790-A (0,05/ min).

En algunas realizaciones de las realizaciones descritas en el presente documento, las mezclas de polímeros tienen una medida de dureza Shore A mayor que 50, o mayor que 60, o mayor que 65, o mayor que 70. La dureza Shore A se determina según la norma ASTM D2240. En la misma o en otras realizaciones, los peletes formados a partir de las mezclas de polímeros tienen una fuerza máxima media para la separación de peletes de menos de 10 N, o menos de 7 N, o menos de 5 N, o menos de 2 N en una prueba de estabilidad de almacenamiento acelerado. El procedimiento para el ensayo de estabilidad al almacenamiento acelerado es el siguiente: 35 gramos de peletes de polímero se colocan en un vaso de vidrio de 50 cc (40 mm de diámetro) con una fina película de Mylar entre el vidrio y los peletes para evitar el contacto directo con el vidrio. Se coloca un peso (1160 gramos) encima de los peletes, con una película delgada de Tygaflor entre el peso y los peletes para evitar el contacto directo entre los peletes y el peso. El vaso de precipitados se almacena a continuación en una estufa a 50°C durante 7 días. El vaso de precipitados se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Al final de la prueba de la estufa, los peletes están sueltos o pueden agregarse o aglomerarse. Cuando se observa algún nivel de agregación o aglomeración, el cilindro de peletes aglomerados o aglomerados se coloca entre dos placas paralelas en un probador de tracción con el cilindro colocado paralelo a las placas. Las dos placas se mueven en un modo de compresión a una velocidad de 50 mm/min y se mide la fuerza para romper los peletes agregados o aglomerados. Estas pruebas se realizan por duplicado y se registra el promedio de los dos valores. Los peletes agregados están sueltos como peletes individuales al final del ensayo, mientras que los peletes aglomerados se rompen en trozos más grandes de peletes aglomerados que no pueden desaglomerarse.

En una o más realizaciones de las realizaciones descritas en el presente documento, las mezclas de polímeros pueden caracterizarse por tener dos o más de las siguientes propiedades: un contenido global de propileno de entre 75% en peso y 90% en peso, un punto de fusión entre 110° y 145°C, un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 45°C, un esfuerzo de tracción a una deformación del 300% de menos de aproximadamente 500 psi (3447 kPa), según se determina mediante un ensayo de deformación por tensión según la norma ASTM D412, o una fuerza máxima media para la separación de peletes de menos de 10 N en un ensayo de estabilidad de almacenamiento acelerado.

Los peletes de polímero fabricados a partir de las mezclas poliméricas de las realizaciones descritas en el presente documento presentan una excepcional estabilidad de los peletes, sin alterar o afectar negativamente a las características mecánicas del polímero que se desean para aplicaciones de uso final, tales como la resistencia y elasticidad. La estabilidad de los peletes incluye la capacidad de los peletes de polímero de estar sueltos durante el transporte, la manipulación y el almacenamiento. Además, los peletes de polímero fabricados de acuerdo con los procedimientos descritos en este documento mantienen sus características de permanecer sueltos mientras minimizan o eliminan la necesidad de polvos en los peletes. Sin pretender estar limitado por ninguna teoría, se cree que el uso de diferentes sistemas catalizadores para la preparación del primer y segundo polímero como se ha descrito anteriormente da como resultado una menor concentración de defectos estéreo y regio en el segundo polímero en comparación con mezclas en las que el primer y el segundo polímero se preparan utilizando el mismo sistema catalítico. El nivel más bajo de defectos en el segundo polímero da como resultado que el segundo polímero, y por lo tanto la mezcla de polímeros, tenga un punto de fusión más alto, módulo más alto y cristales de polímero más gruesos (que conducen a un punto de fusión mayor a igual cristalinidad) que las mezclas en las que el primer y segundo polímero se preparan usando el mismo sistema catalítico. Todos estos factores se combinan para dar como resultado peletes de polímero con una integridad estructural mejorada y estabilidad en los peletes.

Ejemplos

Ejemplos 1-5

Se prepararon mezclas de polímeros de acuerdo con la invención y que comprendían un primer polímero y un segundo polímero usando una variedad de sistemas catalizadores, y se determinaron las propiedades del segundo polímero. Para todas las mezclas, el primer polímero era un copolímero de propileno-etileno preparado usando un sistema catalítico que comprendía dimetilsilil bis(indenil) hafnio dimetilo y tetraquis(heptafluoronaftil) borato de dimetil anilinio. El segundo polímero fue un RCP de propileno-etileno preparado usando sistemas catalizadores como sigue:

Ejemplo 1: precursor (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio dimetilo con activador N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluorofenil)borato.

Ejemplo 2: precursor (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio dimetilo con activador N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato.

Ejemplo 3: precursor (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo con activador N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluorofenil)borato.

Ejemplo 4: precursor (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo con activador N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato.

Ejemplo 5: precursor μ -dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo con activador N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato.

5 La figura 1 representa el punto de fusión máximo de los segundos polímeros en función de la concentración de etileno. Como se muestra en la FIG. 1, los segundos componentes poliméricos de los Ejemplos 1 a 4, que se prepararon usando diferentes sistemas catalíticos del primer polímero, presentan temperaturas de punto de fusión más altas a iguales concentraciones de etileno que las del Ejemplo 5, que se preparó utilizando el mismo sistema catalítico que el primer polímero.

10 Ejemplos 6-11

Las mezclas poliméricas se produjeron en un proceso de doble reactor similar a los expuestos anteriormente. El primer polímero, un copolímero de propileno-etileno, se preparó en el primer reactor usando un sistema catalítico que comprendía μ -dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato. Para los Ejemplos 6-10, se produjo el segundo polímero, un RCP de propileno-etileno en el segundo reactor usando un sistema catalítico que comprendía (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo y N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato. Para el Ejemplo 11 (comparativo), el segundo polímero, también un propileno-etileno RCP, se produjo en el segundo reactor usando el mismo sistema catalítico que el primer polímero. Las características de los primeros polímeros, los segundos polímeros y las mezclas de polímeros resultantes para cada uno de los Ejemplos 6-11 se muestran en la Tabla 1.

20 Tabla 1

Ejemplo N°	6	7	8	9	10	11 (Comp.)
Primer polímero						
MFR, g/10 min (2,16 kg @ 230°C)	2,87	3,02	2,97	2,86	3,1	--
% Etileno (% en peso)	16,54	15,84	16,23	17,36	17,23	17,3
Segundo polímero						
MFR, g/10 min (2,16 kg @ 230°C)	1,0	528	64	1565	1400	8,0
% Etileno (% en peso)	3,9	4,7	4,6	5,0	4,8	--
Mezcla polimérica						
MFR, g/10 min (2,16 kg @ 230°C)	2,9	4,3	4,4	4,8	4,7	2,9
% Etileno (% en peso)	14,8	14,2	13,8	15,2	15,6	15,8
Mw (det, por GPC w/ LALLS)	244,090	213,460	218,380	208,560	211,010	225,162
Tm, °C	130,0	124,0	124,7	121,7	123,2	98,0
Hf, J/g	8,5	11,1	12,4	11,8	11,1	12,0
% Segundo polímero (% en peso)	10,5	14,8	16,4	16,2	15,0	10,0

Se ensayaron las propiedades mecánicas de las mezclas poliméricas de los Ejemplos 6 a 11 y los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo N°	6	7	8	9	10	11 (Comp.)
Propiedades de tracción (Tipo IV, 20"/min)						
Límite elástico (psi)	sin límite					
Deformación elástica (%)	sin límite					

ES 2 627 915 T3

Tensión de rotura (psi)	sin rotura	2017				
Deformación elástica (%)	sin rotura	861				
Módulo de flexión						
Mod. tangente (kpsi), 0,05'/min	2714	--	--	4764	2076	--
1% Mod. secante (kpsi), 0.05'/min	2065	3214	3216	4304	2392	1650
100% Módulo (psi) [kPa]	297,2 [2049]	392,3 [2705]	403,2 [2780]	446,3 [3077]	340,5 [2348]	308,3 [2126]
200% Módulo (psi) [kPa]	311,6 [2148]	417,8 [2881]	423,4 [2919]	463,4 [3195]	355,0 [2448]	--
300% Módulo (psi) [kPa]	343,3 [2367]	444,9 [3067]	455,0 [3137]	488,5 [3368]	380,2 [2621]	387,7 [2673]
Dureza (Shore A)	66,7	74,3	74,7	79,0	70,0	67,0
Vicat (°C), 200g	48,0	72,7	75,7	76,2	72,1	59,0
Conjunto permanente (%), 1ª elong.	18,3	--	--	--	--	21,7
Conjunto permanente (%), 2ª elong.	7,6	--	--	--	--	9,2

5 Como se muestra en la Tabla 2, las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención (Ejemplos 6-10) son generalmente polímeros blandos con temperaturas de fusión más altas, mayores temperaturas de ablandamiento Vicat y propiedades elásticas similares (conjunto permanente, módulo del 100%, módulo del 200%, módulo del 300 %) cuando se compara con la mezcla polimérica comparativa del Ejemplo 11. Además, el módulo secante al 1% de las mezclas de polímeros de la invención es también algo más alto. Todas estas propiedades conducen a mezclas de polímeros que tienen propiedades de resistencia y elásticas deseables junto con características mejoradas de estabilidad de peletes cuando se comparan con mezclas de polímeros similares conocidas en la técnica.

10 Estas características mejoradas de estabilidad de los peletes se confirmaron mediante un ensayo de estabilidad en almacenamiento. El ensayo se realizó como sigue. Para cada uno de los Ejemplos 6 a 11, se prepararon dos muestras de polímeros. Una muestra de cada Ejemplo se espolvoreó con polvo de LDPE de polietileno de alto contenido de Coathylene con HA al 0,25%, disponible en DuPont, mientras que una muestra se dejó sin espolvorear. Las muestras se almacenaron de acuerdo con el método de ensayo de estabilidad en el almacenamiento descrito anteriormente. Al final del período de envejecimiento, cada muestra se observó visualmente. Para todas las muestras, excepto la muestra sin espolvorear del Ejemplo 11 (el polímero comparativo), los peletes de polímero permanecieron completamente separados al final del período de envejecimiento. Se llevaron a cabo ensayos adicionales sobre la muestra de Ejemplo 11 sin espolvorear, y la fuerza máxima media requerida para conseguir la separación completa de los peletes fue de 5,5 N.

20 Con fines de conveniencia, se han identificado anteriormente varios procedimientos de ensayo específicos para determinar ciertas propiedades tales como el conjunto de tensión, el módulo de flexión, la temperatura de ablandamiento Vicat, la dureza Shore A, etc. Sin embargo, cuando alguna persona normalmente experta lee esta patente y desea determinar si una composición o polímero tiene una propiedad particular identificada en alguna reivindicación, entonces se puede seguir cualquier método o procedimiento de ensayo publicado o bien reconocido para determinar dicha propiedad, aunque se prefiere el procedimiento específicamente identificado. Cada reclamación debe ser interpretada para cubrir los resultados de cualquiera de tales procedimientos, incluso en la medida en que diferentes procedimientos pueden producir diferentes resultados o mediciones. Por lo tanto, cualquier persona con conocimientos ordinarios en la técnica esperaría las variaciones experimentales en las propiedades medidas que se reflejan en las reivindicaciones. Todos los valores numéricos pueden considerarse como "aproximadamente" el valor declarado, en vista de la naturaleza de la prueba en general.

30 Habiendo descrito los diversos aspectos de las composiciones de la presente invención, otras realizaciones específicas de la invención incluyen las expuestas en los siguientes párrafos literales:

A. Una composición de polímeros elastoméricos que comprende una mezcla polimérica que comprende un primer polímero y un segundo polímero, en el que el primer polímero comprende de 70 a 90% en peso de unidades

- derivadas de propileno y de 10% en peso a 30% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀; el segundo polímero comprende de 88% en peso a 98% en peso de unidades derivadas de propileno y de 2% en peso a 12% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀; y la composición de polímeros elastoméricos se caracteriza por dos o más de las siguientes propiedades: (i.) un contenido global de propileno de entre 75% en peso y 90% en peso; (ii) un punto de fusión entre 110°C y 145°C; (iii) un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 45°C; (iv) una tensión de tracción a 300% de tensión de menos de 500 psi (3447 kPa), según se determina mediante una prueba de deformación por tensión de acuerdo con la ASTM D412; o (v.) una fuerza máxima media para la separación de peletes de menos de aproximadamente 10 N en un ensayo de estabilidad de almacenamiento acelerado.
- 5
- 10 B. La composición de polímeros elastoméricos del párrafo A, en la que la composición de polímeros comprende de 5% en peso a 20% en peso del segundo polímero.
- C. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de los párrafos precedentes, en la que la composición de polímeros comprende de 10% en peso a 18% en peso del segundo polímero.
- 15 D. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de los párrafos precedentes, en la que la composición de polímeros tiene un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 65°C.
- E. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de los párrafos anteriores, en la que la composición de polímeros tiene un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 70°C.
- F. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de los párrafos anteriores, en la que la composición de polímeros tiene un valor de tensión ajustado de menos del 12%.
- 20 G. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de los párrafos precedentes, en la que la composición de polímeros tiene una tensión de tracción a 300% de tensión de menos de 400 psi (2758 kPa), según se determina mediante una prueba de deformación por tensión de acuerdo con la ASTM D412.
- H. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de los párrafos anteriores, en la que la composición de polímeros comprende de 12% en peso a 20% en peso de etileno.
- 25 I. Un proceso para la producción de una composición de polímeros elastoméricos que comprende: polimerizar monómeros para producir una solución que comprende un primer polímero en un primer reactor; polimerizar monómeros para producir una solución que comprende un segundo polímero en un segundo reactor; combinar la primera solución de polímero con la segunda solución de polímero para producir una solución de mezcla de polímero; y procesar la solución de mezcla polimérica para producir una composición de polímeros elastoméricos; en el que el primer polímero comprende de 70% en peso a 90% en peso de unidades derivadas de propileno y de 10% en peso a 30% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀ y el segundo polímero comprende de 88 a 98% en peso de unidades derivadas de propileno y de 2% en peso a 12% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀; y en el que la composición de polímeros elastoméricos se caracteriza por dos o más de las siguientes propiedades: un contenido total de propileno de entre 75% en peso y 90% en peso, un punto de fusión entre 110°C y 145°C, un punto de reblandecimiento Vicat superior a 45°C, un esfuerzo de tracción a 300% de deformación de menos de 500 psi (3447 kPa) (según se determina mediante una prueba de deformación por tensión de acuerdo con la ASTM D412), o una fuerza máxima media para la separación de peletes de menos de 10 N en un ensayo de estabilidad de almacenamiento acelerado.
- 30
- 35
- 40 J. El procedimiento del párrafo I, en el que la composición de polímeros comprende de 5% en peso a 20% en peso del segundo polímero.
- K. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-J, en el que la composición de polímeros comprende de 10% en peso a 18% en peso del segundo polímero.
- L. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-K, en el que la composición de polímeros tiene un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 65°C.
- 45 M. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-L, en el que la composición de polímeros tiene un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 70°C.
- N. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-M, en el que la composición de polímeros tiene un valor de tensión ajustado de menos de 12%.
- 50 O. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-N, en el que la composición de polímeros tiene una tensión de tracción a 300% de tensión de menos de 400 psi (2758 kPa), según se determina mediante una prueba de deformación por tensión según la ASTM D412.
- P. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-O, en el que el primer polímero se polimeriza en el primer reactor usando un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición y un activador, en el que el compuesto de metal de transición es un bisindenilmetaloceno puenteado que tiene la fórmula general (In¹)Y(In²)MX₂,

- donde In^1 e In^2 son grupos indenilo no sustituidos o sustituidos idénticos unidos a M y puenteados 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 o Si y M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6; y en el que si In^1 e In^2 están sustituidos por uno o más sustituyentes, los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₅-C₁₅, alquilarilo C₆-C₂₅ y alquilo o arilo que contiene N o P; y el activador es N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(perfluorobifenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluorofenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluoronaftil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluorobifenil)borato, trifenilcarbenio-tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato.
- 5
- 10 P. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-P, en el que el segundo polímero se polimeriza en el segundo reactor usando un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición y un activador, en el que el compuesto de metal de transición es un bisindenilmetaloceno puenteadado que tiene la fórmula general $(In^1)Y(In^2)MX_2$, donde In^1 e In^2 son grupos indenilo sustituidos con 2,4, idénticos, unidos a M y puenteados 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
- 15 cadena directa comprende C o Si, y M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6; y en el que In^1 e In^2 están sustituidos en la posición 2 por un grupo metilo y en la posición 4 por un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en arilo C₅-C₁₅, alquilarilo C₆-C₂₅ y alquilo o arilo que contiene N o P; y el activador es N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(perfluorobifenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluorofenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluoronaftil)borato, trifenilcarbenio-tetraquis(perfluorobifenil)borato, o trifenilcarbenio-tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato.
- 20
- R. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-Q, en el que el primer polímero se polimeriza en el primer reactor usando un sistema catalítico que comprende μ -dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y tanto tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio como tetra(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio; y el segundo polímero se polimeriza en
- 25 el segundo reactor usando un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición seleccionado entre $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butilfenil)indenil)hafnio dimetilo, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio dimetilo, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)hafnio dimetilo, $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)zirconio dimetil, o $(\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)hafnio dimetilo, y un compuesto activador seleccionado entre tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio o tetra(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio.
- 30
- S. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-R, que comprende además la etapa de formar la composición de polímeros elastoméricos en peletes, en la que los peletes están sueltos sin ser espolvoreados.
- T. El procedimiento de cualquiera de los párrafos I-S, que comprende además la etapa de formar la composición de polímeros elastoméricos en peletes, en la que los peletes presentan estabilidad al almacenamiento.
- 35 U. Uno o más peletes poliméricos que comprenden la composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de los párrafos A-H.
- V. Los peletes de polímero del párrafo U, en los que los peletes están sueltos sin ser espolvoreados y exhiben estabilidad de almacenamiento.

Reivindicaciones

1. Una composición de polímeros elastoméricos que comprende una mezcla polimérica que comprende un primer polímero y un segundo polímero, en el que el primer polímero comprende de 70 a 90% en peso de unidades derivadas de propileno y de 10% en peso a 30% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀; el segundo polímero comprende de 88% en peso a 98% en peso de unidades derivadas de propileno y de 2% en peso a 12% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀; y la composición de polímeros elastoméricos se caracteriza por dos o más de las siguientes propiedades: (i.) un contenido global de propileno de entre 75% en peso y 90% en peso; (ii.) un punto de fusión (medido con DSC) entre 110°C y 145°C; (iii.) un punto de reblandecimiento Vicat (medido con la ASTM D1525) mayor que 45°C; (iv.) una tensión de tracción a 300% de deformación de menos de 500 psi (3447 kPa), según se determina mediante una prueba de deformación por tensión de acuerdo con la ASTM D412; o (v.) una fuerza máxima media para la separación de peletes de menos de 10 N en un ensayo de estabilidad de almacenamiento acelerado.
2. La composición de polímeros elastoméricos de la reivindicación 1, en la que la composición de polímeros comprende de 5% en peso a 20% en peso del segundo polímero, preferiblemente de 10% en peso a 18% en peso del segundo polímero.
3. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la composición de polímeros tiene un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 65°C, preferiblemente mayor que 70°C.
4. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la composición de polímeros tiene un valor de tensión ajustado de menos del 12%.
5. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la composición de polímeros tiene una tensión de tracción a 300% de deformación de menos de 400 psi (2758 kPa), según se determina mediante una prueba de deformación de tensión según la ASTM D412.
6. La composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la composición de polímeros comprende de 12% en peso a 20% en peso de etileno.
7. Un procedimiento para la producción de una composición de polímeros elastoméricos que comprende: polimerizar monómeros para producir una solución polimérica que comprende un primer polímero en un primer reactor; polimerizar monómeros para producir una solución polimérica que comprende un segundo polímero en un segundo reactor; combinar la primera solución de polímero con la segunda solución de polímero para producir una solución de mezcla de polímero; y procesar la solución de mezcla polimérica para producir una composición de polímeros elastoméricos; en el que el primer polímero comprende de 70% en peso a 90% en peso de unidades derivadas de propileno y de 10% en peso a 30% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀ y el segundo polímero comprende de 88 a 98% en peso de unidades derivadas de propileno y de 2% en peso a 12% en peso de unidades derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C₄-C₁₀; y en el que la composición de polímeros elastoméricos se caracteriza por dos o más de las siguientes propiedades: un contenido global de propileno comprendido entre 75% en peso y 90% en peso, un punto de fusión entre 110°C y 145°C, un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 45°C, un esfuerzo de tracción a 300% de deformación de menos de 500 psi (3447 kPa) (según se determina mediante una prueba de deformación por tensión de acuerdo con la ASTM D412) o una fuerza máxima media para la separación de peletes de menos de 10 N en un examen de estabilidad de almacenamiento acelerado.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la composición de polímeros comprende de 5% en peso a 20% en peso del segundo polímero, preferiblemente de 10% en peso a 18% en peso del segundo polímero.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-8, en el que la composición de polímeros tiene un punto de reblandecimiento Vicat mayor que 65°C, preferiblemente mayor que 70°C.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en el que la composición de polímeros tiene un valor de ajuste de tensión de menos del 12%.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en el que la composición de polímeros tiene una tensión de tracción a 300% de tensión de menos de 400 psi (2758 kPa), según se determina mediante una prueba de deformación por tensión de acuerdo con la ASTM D412.
12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-11, en el que el primer polímero se polimeriza en el primer reactor usando un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición y un activador, en el que el compuesto de metal de transición es un bisindenil metaloceno puenteado que tiene la fórmula general (In¹)Y(In²)MX₂, donde In¹ e In² son grupos indenilo idénticos no sustituidos o sustituidos unidos a M y puenteados 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 o Si, y M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6; y donde si In¹ e In² están sustituidos por uno o más sustituyentes, los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₅-C₁₅, alquilarilo C₆-C₂₅ y alquilo o arilo que contiene N o P; y el activador es N,N-

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

- 5 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-12, en el que el segundo polímero se polimeriza en el segundo reactor usando un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición y un activador, en el que el compuesto de metal de transición es un bisindenil metaloceno puenteado que tiene la fórmula general $(In^1)Y(In^2)MX_2$, donde In^1 e In^2 son grupos indenilo idénticos 2,4-sustituídos unidos a M y puenteados 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 o Si, y M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 ó 6; y donde In^1 e In^2 están sustituidos en la posición 2 por un grupo metilo y en la posición 4 por un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un arilo C_5-C_{15} , alquilarilo C_6-C_{25} y alquilo o arilo que contiene N o P; y el activador es N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(perfluorobifenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluorofenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluoronaftil)borato, trifenilcarbenio-tetraquis(perfluorobifenil)borato, o trifenilcarbenio-tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato.
- 10
- 15

14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-13, en el que el primer polímero se polimeriza en el primer reactor usando un sistema catalítico que comprende μ -dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y tanto tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio como tetra(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio; y el segundo polímero se polimeriza en el segundo reactor usando un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición seleccionado de (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo, (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3',5'-di-terc-butilfenil)indenil)hafnio dimetilo, (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio dimetilo, (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)hafnio dimetilo, (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)zirconio dimetilo, o (μ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)hafnio dimetilo, y un compuesto activador seleccionado de tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio o tetra(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio.
- 20
- 25

15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7-14, que comprende además la etapa de formar la composición de polímeros elastoméricos en peletes, en donde los peletes están sueltos sin ser espolvoreados, preferiblemente en los que los peletes presentan estabilidad al almacenamiento.

16. Uno o más peletes poliméricos que comprenden la composición de polímeros elastoméricos de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, preferiblemente en el que los peletes están sueltos sin ser espolvoreados y exhiben estabilidad al almacenamiento.
- 30

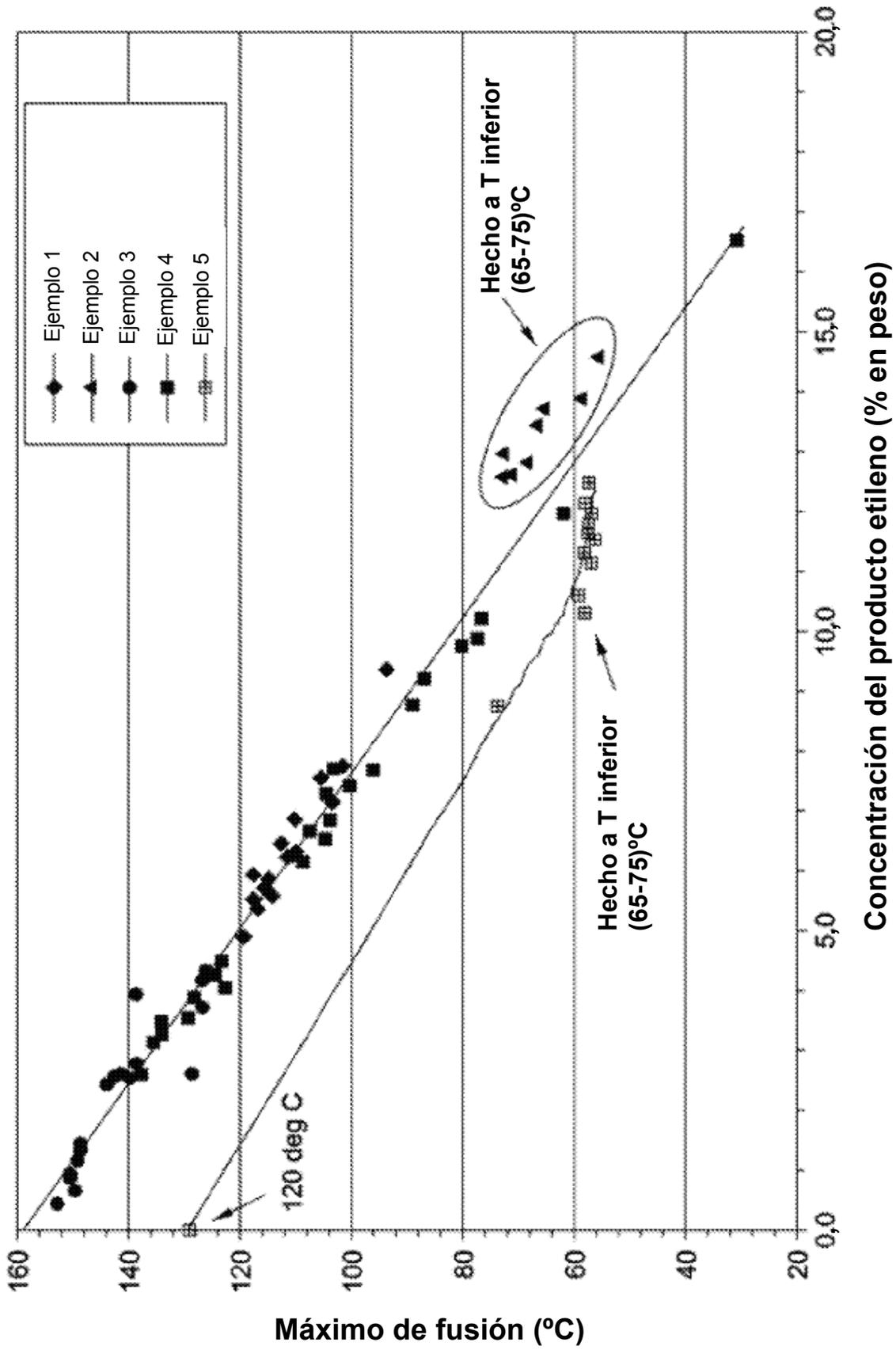


Fig. 1