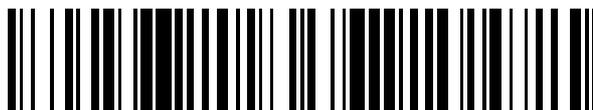


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 708**

51 Int. Cl.:

C08F 210/18 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/643 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.1999 E 10184006 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2277928**

54 Título: **Interpolímeros reo-fluidificantes de etileno/alfa-olefina y su preparación**

30 Prioridad:

02.11.1998 US 106569 P

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

07.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CADY, LARRY, DUANE;
HUGHES, MORGAN, MARK;
LAUGHNER, MICHAEL, KENNETH;
MEISKE, LARRY, ALAN y
PARIKH, DEEPAK, RASIKLAL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 666 708 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

Interpolímeros reo-fluidificantes de etileno/ α -olefina y su preparación

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a interpolímeros reo-fluidificantes (*shear thinning*) de etileno/ α -olefina (EAO). Los interpolímeros tienen una relación reológica del proceso (PRR) de al menos 4, una indicación de que está presente una ramificación de cadena larga (LCB). Los interpolímeros alcanzan dicha PRR en ausencia de un monómero convencional LCB tal como el norbornadieno (NBD). La α -olefina (α -olefina) contiene adecuadamente tres a 20 átomos de carbono (C_3 - C_{20}) y es preferiblemente propileno (C_3), 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno (C_8). Los interpolímeros incluyen deseablemente un monómero de dieno (diolefina), preferiblemente un monómero de dieno no conjugado tal como 5-etiliden-2-norborneno (ENB). Los interpolímeros EAO que contienen dieno se identifican genéricamente como "interpolímeros EAODM". Los interpolímeros EAO y EAODM se denominan colectivamente como interpolímeros EAO(D)M. Esta invención se refiere también a la preparación de tales interpolímeros, de composiciones que incluyen tales interpolímeros y de artículos elaborados que incluyen al menos una parte o porción fabricada a partir de tales interpolímeros o composiciones.

Sumario de la invención

15 Un primer aspecto de la invención es un interpolímero EAO(D)M reo-fluidificante (*shear thinning*), teniendo el interpolímero polimerizados en él, etileno, al menos un monómero de α -olefina y, opcionalmente, al menos un monómero de dieno y estando caracterizado por una Relación Reológica del Proceso (PRR) de al menos ocho, donde $PRR = (\text{Viscosidad del interpolímero medida a } 190^\circ\text{C con una velocidad de cizalla de } 0,1 \text{ rad/s}) / (\text{Viscosidad del interpolímero medida a } 190^\circ\text{C con una velocidad de cizalla de } 100 \text{ rad/s}) + [3,82 - \text{viscosidad de Mooney del interpolímero (ML}_{1+4} \text{ @ } 125^\circ\text{C})] \times 0,3$, con la condición que si el interpolímero es un interpolímero α -olefina/dieno tiene una distribución de peso molecular de al menos 2,3, una viscosidad de Mooney ($ML_{1+4} \text{ @ } 125^\circ\text{C}$) de al menos 15 y una PRR de al menos 20. El interpolímero tiene deseablemente un contenido de etileno (C_2) de 20 a 95 por ciento en peso (% en peso), un contenido de α -olefina de 80 a 5 % en peso, siendo la α -olefina una α -olefina C_{3-20} y, opcionalmente, un contenido de monómero de dieno dentro de un intervalo de mayor que 0 hasta 25 % en peso, estando todos los porcentajes basados en el peso del interpolímero y dando un total del 100 % en peso. El interpolímero EAO(D)M alcanza dicha PRR en ausencia de un monómero NBD o de cualquier otro monómero LCB convencional.

30 La viscosidad del interpolímero se mide convenientemente en poises (dina-segundo/centímetro cuadrado ($d\text{-s/cm}^2$)), a velocidades de cizalladura dentro de un intervalo de 0,1-100 radianes por segundo (rad/s), y a 190°C en atmósfera de nitrógeno, utilizando un espectrómetro mecánico dinámico, tal como un RMS-800 o ARES de Rheometrics. Las viscosidades a 0,1 rad/s y 100 rad/s se pueden representar, respectivamente, como $V_{0,1}$ y V_{100} con una relación de las dos identificada como RR y expresada como $V_{0,1}/V_{100}$. $PRR = RR + [3,82 - \text{viscosidad de Mooney del interpolímero (ML}_{1+4} \text{ a } 125^\circ\text{C})] \times 0,3$.

35 Un segundo aspecto de la invención es un proceso para preparar el interpolímero EAO(D)M del primer aspecto, comprendiendo el proceso: poner en contacto etileno, al menos un monómero de α -olefina y, opcionalmente, al menos un monómero de dieno con un catalizador y un cocatalizador activador en condiciones suficientes para conseguir una conversión de etileno de al menos 60 por ciento en peso, incluyendo las condiciones una temperatura de al menos 70°C , más preferiblemente de al menos 80°C , y, opcionalmente, en presencia de una cantidad efectiva de hidrógeno, siendo suficiente esta cantidad para mantener una relación reológica del proceso (PRR) del interpolímero de al menos ocho, siendo el catalizador al menos un complejo metálico de geometría impedida. El monómero de α -olefina es adecuadamente un monómero de α -olefina C_{3-20} . El proceso es especialmente útil para la polimerización en solución de los interpolímeros EAO(D)M en los que el dieno o el polieno es ENB, 1,4-hexadieno o un dieno similar no conjugado o un dieno conjugado tal como 1,3-pentadieno. El dieno es preferiblemente 5-etiliden-2-norborneno (ENB) o 7-metil-1,6-octadieno. Como en el primer aspecto, la PRR del interpolímero se alcanza en ausencia de un monómero LCB convencional.

40 Un tercer aspecto de la invención es una composición de mezcla de polímeros que comprende el interpolímero del primer aspecto y una cantidad de una resina de poliolefina cristalina, deseablemente un polímero o copolímero de propileno, preferiblemente polipropileno (PP). El interpolímero se presenta en una cantidad de menos de 50 partes en peso y la resina de poliolefina cristalina se presenta en una cantidad de más de 50 partes en peso. Cuando el interpolímero es un interpolímero EAODM, la mezcla de polímeros se identifica como un elastómero termoplástico o TPE. Cuando el interpolímero es un interpolímero EAO, la mezcla polimérica se denomina como una poliolefina termoplástica o TPO.

55 Un cuarto aspecto de la invención es una composición de mezcla de polímeros que comprende un interpolímero del primer aspecto que está al menos parcialmente reticulado (identificado también como curado o vulcanizado) y una resina de poliolefina cristalina, de nuevo deseablemente un polímero o copolímero de propileno, preferiblemente PP. El interpolímero está presente en una cantidad de 40 a 90 partes en peso y la resina de poliolefina cristalina está

presente en una cantidad de 60 a 10 partes en peso. El interpolímero está suficientemente reticulado para proporcionar un contenido de gel de al menos 70 %, basado en el peso de interpolímero.

En los dos aspectos, tercero y cuarto, las cantidades de interpolímero y de resina de poliolefina cristalina se basan en el peso total del interpolímero más la poliolefina cristalina y, cuando se suman, son igual a 100 partes en peso.

5 Descripción de realizaciones preferidas

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 1989.

También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos debería ser al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos.

10 Los interpolímeros EAO(D) M puros de la presente invención tienen tres características claras. Una característica es una PRR de al menos ocho. La PRR está deseablemente dentro de un intervalo de 8 a 350, preferiblemente de 8 a 250, lo más preferiblemente de 8 a 150. Una segunda característica es una viscosidad de Mooney o MV (ML₁₊₄ @125 °C, ASTM D1646-94) dentro de un intervalo de 0,5 a 200, preferiblemente de 5 a 120, y más preferiblemente de 10 a 85. Una tercera característica es una distribución de peso molecular (MWD o M_w/M_n) dentro de un intervalo de 2 a 5, preferiblemente de 2,0 a 3,8, y más preferiblemente de 2,2 a 3,2. Dadas estas características, los interpolímeros EAO(D)M preferidos tienen una MWD de al menos 2,5 y una PRR de al menos 8. Si el interpolímero es un interpolímero de etileno/α-olefina/dieno (EAODM) tiene una MWD de al menos 2,3, una MV de al menos 15 y una PRR de al menos 20. Cuando el EAO es un copolímero de C₂/C₈ (EO), la MWD es al menos 2,3, el MV es al menos 5 y la PRR es preferiblemente mayor que 8.

20 En los procesos de polimerización en solución, un modo conocido y predominante de controlar el peso molecular es la terminación de la cadena por medio de terminación térmica, terminación por hidrógeno o ambas. Se cree que la terminación térmica proporciona un extremo de la cadena con un grupo vinilo reactivo mientras que la terminación de la cadena con hidrógeno da un grupo final saturado no reactivo. En la mayoría de los casos, la terminación térmica compite con la terminación por hidrógeno. Se cree también que la formación de los grupos finales reactivos de vinilo y la subsiguiente reinserción de los mismos en la cadena principal de un polímero en crecimiento en las condiciones del proceso detalladas antes, proporciona un producto polimérico con LCB *in situ*. Por tanto, se cree que las combinaciones de las condiciones del reactor que favorecen la formación de grupos finales reactivos de vinilo, con poco o ningún hidrógeno y con elevadas temperaturas de polimerización, favorecen la incorporación de los grupos finales reactivos de vinilo que a su vez llevan a un aumento del nivel de LCB como se refleja por un aumento de la PRR.

35 Los interpolímeros EAO(D)M de la presente invención tienen polimerizados en ellos, C₂, al menos un monómero de α-olefina C₃₋₂₀ (etilénicamente insaturada) y opcionalmente un monómero de dieno C₄₋₄₀ (distinto de NBD u otro monómero LCB convencional). La α-olefina puede ser un compuesto alifático o un compuesto aromático y puede contener insaturación vinílica o un compuesto cíclico, tal como estireno, p-metil-estireno, ciclobuteno, ciclopenteno, y norborneno, incluyendo norborneno sustituido en la posición 5 y 6 con grupos hidrocarbilo C₁₋₂₀. La α-olefina es preferiblemente un compuesto alifático C₃₋₂₀, más preferiblemente un compuesto alifático C₃₋₁₆. Los monómeros etilénicamente insaturados preferidos incluyen 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, y α-olefinas alifáticas C₃₋₁₀ (especialmente etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno). Una α-olefina alifática C₃₋₁₀ más preferida se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

45 Los interpolímeros de la presente invención tienen un contenido de C₂ desde 20 hasta 95 % en peso, más preferiblemente de 30 a 93 % en peso, y lo más preferiblemente de 35 a 90 % en peso. Los interpolímeros contienen también al menos una α-olefina, distinta de C₂, a un nivel de 5 a 80 % en peso, más preferiblemente de 7 a 70 % en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 65 % en peso. Finalmente, los interpolímeros pueden incluir un dieno no conjugado. Cuando los interpolímeros incluyen un dieno no conjugado, el contenido de dieno no conjugado es preferiblemente desde mayor que 0 a 25 % en peso o superior, más preferiblemente desde mayor que 0 a 15 % en peso, y lo más preferiblemente desde mayor que 0 a 10 % en peso. Todos los porcentajes se basan en el peso del interpolímero. Si se desea, se pueden incorporar simultáneamente más de un dieno, por ejemplo 1,4-hexadieno y ENB, con una incorporación total de dieno dentro de los límites especificados antes.

50 El monómero de diolefina C₄₋₄₀ o de dieno es deseablemente una diolefina no conjugada que se usa convencionalmente como un sitio de curado para la reticulación. La diolefina no conjugada puede ser un dieno hidrocarbonado C₆₋₁₅ de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico. Son dienos no conjugados ilustrativos los dienos acíclicos de cadena lineal tales como 1,4-hexadieno y 1,5-heptadieno; los dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 5,7-dimetil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno y mezcla de isómeros de dihidromirceno; los dienos alicíclicos de anillo único tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; los dienos alicíclicos de anillos múltiples condensados y de anillos puente tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno; los alquencil-, alquiliden-, cicloalquencil- y cicloalquiliden-norbornenos tales

como 5-metilen-2-norborneno (MNB), ENB, 5-vinil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-norborneno y 5-ciclohexiliden-2-norborneno. El dieno es preferiblemente un dieno no conjugado, seleccionado del grupo que consiste en ENB y 1,4-hexadieno, 7-metil-1,6-octadieno, más preferiblemente ENB. Sin embargo, la diolefina puede ser un dieno conjugado seleccionado del grupo que consiste en 1,3-pentadieno, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, o 1,3-ciclopentadieno. El contenido de monómero diénico de EAODM, tanto si comprende un dieno conjugado, un dieno no conjugado o ambos, entra dentro de los límites especificados anteriormente para los dienos no conjugados.

Aunque los interpolímeros preferidos están sustancialmente exentos de cualquier monómero de dieno que típicamente induzca la ramificación de cadena larga (LCB), se puede incluir dicho monómero si los costes son aceptables y las propiedades deseables del interpolímero, tales como procesabilidad, resistencia y alargamiento a la tracción, no se degradan hasta un nivel inaceptable. Dichos monómeros diénicos incluyen dicitropentadieno, NBD, metilnorbornadieno, vinilnorborneno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno. En el caso de que se añadan, dichos monómeros se añaden en una cantidad dentro del intervalo de más de cero a 3 % en peso, más preferiblemente de más de cero a 2 % en peso, basado en el peso de interpolímero.

Los interpolímeros de la presente invención se pueden utilizar en la preparación de cualquiera de una variedad de artículos elaborados o de piezas o porciones de sus componentes. Con fines de ilustración solamente, y no a modo de limitación, se pueden seleccionar tales artículos del grupo que consiste en componentes de alambre y cable, aislantes eléctricos, correas, mangueras, tubos, juntas, membranas, artículos moldeados, piezas extruidas, piezas de automoción, adhesivos, neumáticos y flancos de neumáticos.

Los interpolímeros de la presente invención se pueden utilizar tal cual, pero preferiblemente se utilizan como un componente de un compuesto. Un compuesto comprende típicamente al menos un polímero en mezcla con al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en cargas, fibras, plastificantes, aceites, colorantes, estabilizantes, agentes espumantes, retardantes, aceleradores, agentes de reticulación y otros aditivos convencionales. Los interpolímeros de la presente invención incluyen preferiblemente al menos parte del contenido de polímero de tal compuesto.

Los interpolímeros, y los compuestos que contienen dichos interpolímeros, se pueden convertir en un artículo elaborado terminado mediante uno cualquiera de una serie de procesos y aparatos convencionales. Los procesos ilustrativos incluyen extrusión, calandrado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, hilado de fibras, y otros procesos termoplásticos típicos.

Los interpolímeros de la presente invención pueden servir también como un polímero base en la preparación de un polímero de injerto. Cualquier compuesto orgánico insaturado que contiene al menos una insaturación etilénica (al menos un doble enlace), y que se injerte a un interpolímero de la presente invención se puede utilizar para modificar dicho interpolímero. Los compuestos insaturados ilustrativos incluyen éteres de vinilo, compuestos heterocíclicos sustituidos con vinilo, vinil-oxazolinas, vinil-aminas, vinil-epoxies, compuestos epoxi insaturados, ácidos carboxílicos insaturados, y anhídridos, éteres, aminas, amidas, succinimidas o ésteres de dichos ácidos. Los compuestos representativos incluyen ácido maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, α -metil-crotónico, y cinámico y sus anhídridos, ésteres o derivados etéreos, alquifenoles sustituidos con vinilo y metacrilatos de glicidilo. Las aminas insaturadas adecuadas incluyen los compuestos nitrogenados orgánicos alifáticos y heterocíclicos que contienen al menos un doble enlace y al menos un grupo amina (al menos una amina primaria, secundaria o terciaria). El anhídrido maleico es el compuesto orgánico insaturado preferido. Los interpolímeros injertados se pueden utilizar en una serie de aplicaciones, y solamente una de ellas es como componente de un compuesto oleaginoso. El uso de un interpolímero EPDM de injerto en composiciones oleaginosas, los procesos usados para preparar tales interpolímeros de injerto y los diferentes restos de injerto se describen en el documento WO 97/32946 (basado en los documentos de prioridad de Estados Unidos 60/013052 de 8 de marzo de 1996 y 60/024913 de 30 de agosto de 1996), sus enseñanzas relevantes, o la correspondiente solicitud equivalente de los Estados Unidos.

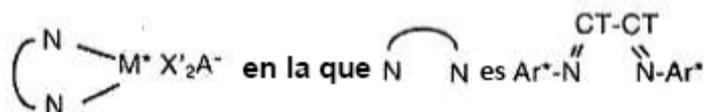
Como se ha indicado en el tercero y cuarto aspectos, los interpolímeros se pueden usar en la preparación de un TPE, un TPO o un TPV. Una serie de referencias proporcionan procesos generales para preparar un TPE. Una de tales referencias es el documento EP 751.182, publicado el 2 de enero de 1997.

Las olefinas que se pueden usar para preparar resinas de poliolefinas cristalinas incluyen uno o más entre etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, y 4-metil-1-penteno. La poliolefina cristalina es deseablemente un homopolímero PP o un copolímero de propileno con una α -olefina tal como etileno, 1-buteno, 1-hexeno o 4-metil-1-penteno o una mezcla de un homopolímero y un copolímero. La α -olefina es preferiblemente etileno. Las poliolefinas cristalinas se pueden preparar por cualquier proceso adecuado tal como una polimerización aleatoria o polimerización en bloque. Se pueden usar también varias formas tales como formas isotácticas y sindiotácticas. Las resinas cristalinas típicas disponibles comercialmente incluyen resinas de homopolímero PP y resinas de copolímero propileno/etileno (P/E). Algunas de las resinas de copolímero de olefina, especialmente los copolímeros de propileno tales como los copolímeros P/E, se pueden identificar como resinas "semi-cristalinas". El uso de la expresión "resinas cristalinas" para describir resinas de poliolefina se intenta que sea suficientemente amplio para incluir tales resinas semi-cristalinas. Las resinas cristalinas se pueden usar solas o en combinación.

La preparación de homopolímeros PP y copolímeros P/E incluye también el uso de catalizadores Ziegler tal como un tricloruro de titanio en combinación con dietilmonocloruro de aluminio, como se describe por Cecchin, USP 4.177.160. Los procesos de polimerización usados para producir PP incluyen el proceso de suspensión, que se lleva a cabo a aproximadamente 50-90 °C y 0,5-1,5 MPa (5-15 atm), y tanto el proceso de monómero en fase gaseosa como el proceso de monómero líquido, en los que se debe prestar un cuidado extra a la separación del polímero amorfo. Se puede añadir etileno a la reacción para formar un polipropileno con bloques de etileno. Las resinas de PP se pueden preparar también usando cualquiera de una variedad de catalizadores de geometría impedida y de un solo sitio, de metaloceno, junto con sus procesos asociados.

Muchas patentes y publicaciones describen complejos metálicos de geometría impedida y métodos para su preparación. Una lista ilustrativa, pero no exhaustiva, incluye los documentos EP-A-416.815 (Número de serie de Estados Unidos 545.403, presentado el 3 de julio de 1990); EP-A-468.651 (Número de serie de Estados Unidos 547.718, presentado el 3 de julio de 1990); EP-A-514.828 (Número de serie de Estados Unidos 702.475, presentado el 20 de mayo de 1991); EP-A-520.732 (Número de serie de Estados Unidos 876.268, presentado el 1 de mayo de 1992) y WO93/19104 (Número de serie de Estados Unidos 8.003, presentado el 21 de enero de 1993), así como US-A-5.055.438, US-A-5.057.475, US-A-5.096.867, US-A-5.064.802, US-A-5.132.380, US-A-5.470.993, US-A-5.556.928, US-A-5.624.878, WO95/00526, y la Solicitud Provisional de Estados Unidos 60-005913. El documento de número de serie de Estados Unidos 592.756, presentado el 26 de enero de 1996, WO95/14024, WO 98/27103 (basado en los documentos de prioridad de Estados Unidos 60/034.817 de 19 de diciembre de 1996 y 08/949.505 de 14 de octubre de 1997) y PCT/US97/07252 (presentado el 30 de abril de 1997) describen varios complejos metálicos que contienen indenilo sustituido. Las enseñanzas relevantes de todas las patentes y publicaciones anteriores, o de la solicitud equivalente correspondiente de los Estados Unidos.

En líneas generales los complejos metálicos adecuados para uso, incluyen cualquier complejo de un metal de los Grupos 3-10 de la Tabla Periódica de los Elementos, capaz de ser activado para polimerizar los compuestos polimerizables de adición, especialmente las olefinas mediante los activadores de la presente invención. Los ejemplos incluyen derivados de diimina del Grupo 10 correspondientes a la fórmula:



M* es Ni(II) o Pd(II); X' es halo, hidrocarbilo, o hidrocarbiloxi; Ar* es un grupo arilo, especialmente 2,6-diisopropilfenilo o un grupo anilina; CT-CT es 1,2-etanodiilo, 2,3-butanodiilo, o forma un sistema de anillos condensados, donde los dos grupos T juntos son un grupo 1,8-naftanodiilo; y A' es el componente aniónico de los activadores de carga separados mencionados.

Complejos similares a los mencionados se han descrito también por M. Brookhart, *et al.*, en *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 267-268 (1996) y *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415 (1995), como catalizadores de polimerización activos especialmente para polimerización de α -olefinas, ya sea solas o ya sea en combinación con comonómeros polares tales como cloruro de vinilo, acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo.

Los complejos adicionales incluyen derivados de metales del Grupo 3, 4, o metales Lantánidos que contienen 1 a 3 grupos ligandos neutros o aniónicos unidos mediante enlace π , que pueden ser grupos ligandos aniónicos con enlace π deslocalizado, cíclicos o no cíclicos. El término "unido mediante enlace π " significa que el grupo ligando está unido al metal de transición compartiendo electrones procedentes de un enlace π parcialmente deslocalizado.

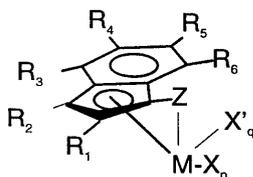
Cada átomo en el grupo con enlace π deslocalizado puede estar sustituido independientemente con un radical seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsulfido, dihidrocarbiloamino, y radicales metaloides sustituidos con hidrocarbilo en los que el metaloide se selecciona del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y tales radicales hidrocarbilo, halohidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsulfido, dihidrocarbiloamino o radicales metaloides sustituidos con hidrocarbilo están sustituidos adicionalmente con un resto que contiene un heteroátomo del Grupo 15 o 16. Incluidos dentro del término "hidrocarbilo" se encuentran los radicales alquilo C₁₋₂₀ lineales, ramificados y cíclicos, los radicales aromáticos C₆₋₂₀, los radicales aromáticos sustituidos con alquilo C₇₋₂₀ y los radicales alquílicos sustituidos con arilo C₇₋₂₀. Además, dos o más de estos radicales pueden formar juntos un sistema de anillos condensados, que incluye sistemas de anillos condensados parcialmente o completamente hidrogenados, o pueden formar un metalociclo con el metal. Los radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo adecuados incluyen radicales organometaloides mono, di y trisustituidos de elementos del Grupo 14, en los que cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo adecuados incluyen los grupos trimetilsililo, trietilsililo, etildimetilsililo, metildietilsililo, trifetilgermilo y trimetilgermilo. Ejemplos de restos que contienen heteroátomos de los Grupos 15 o 16 incluyen restos amina, fosfina, éter o tioéter o derivados divalentes de los mismos, por ejemplo, grupos amida, fosfida, éter o tioéter unidos al metal de transición o metal Lantánido, y unidos al grupo hidrocarbilo o al grupo que contiene un metaloide sustituido con hidrocarbilo.

átomos; X'' es un grupo ligando aniónico divalente que tiene hasta 60 átomos; p es cero, 1, 2 o 3; q es cero, 1 o 2, y r es cero o 1.

Los complejos anteriores pueden existir como cristales aislados opcionalmente en forma pura o como una mezcla con otros complejos, en forma de un aducto solvatado, opcionalmente en un disolvente, especialmente un líquido orgánico, así como en la forma de un dímero, o como un derivado quelado del mismo, en el que el agente quelante es un material orgánico tal como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

En los complejos metálicos definidos en las fórmulas I y II, los grupos X' preferidos son monóxido de carbono; fosfinas, especialmente trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y bis(1,2-dimetilfosfino)etano; P(OR)₃, donde R es hidrocarbilo C₁₋₂₀; éteres, especialmente tetrahidrofurano; aminas, especialmente piridina, bipyridina, tetrametilendiamina (TMEDA), y trietilamina; olefinas; y dienos C₄₋₄₀ neutros conjugados. Los complejos que incluyen tales grupos X' dienos neutros son aquellos en los que el metal está en el estado de oxidación formal +2.

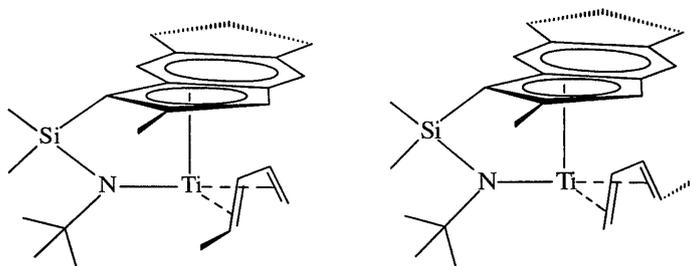
Los catalizadores incluyen preferiblemente complejos de coordinación que corresponden a la fórmula III:



Fórmula III

en la que R₁ y R₂, independientemente son grupos seleccionados entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con perfluoro, sililo, germilo y sus mezclas, conteniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, a condición de que al menos uno de R₁ o R₂ no sea hidrógeno; R₃, R₄, R₅, y R₆ independientemente son grupos seleccionados entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con perfluoro, sililo, germilo y sus mezclas, conteniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; M es titanio, zirconio o hafnio; Z es un resto divalente que comprende boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno, teniendo dicho resto hasta 60 átomos distintos de hidrógeno; p es 0, 1 o 2; q es cero o uno; con la condición de que: cuando p es 2, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +4, y X es un ligando aniónico seleccionado del grupo que consiste en grupos haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo, di(hidrocarbilo)amido, di(hidrocarbilo)fosfido, hidrocarbilsulfido y sililo, así como sus derivados sustituidos con halo, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo, di(hidrocarbilo)fosfino, teniendo dicho grupo X hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, cuando p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3, y X es un grupo ligando aniónico estabilizante seleccionado del grupo que consiste en alilo, 2-(N,N-dimetilaminometil)fenilo, y 2-(N,N-dimetil)aminobencilo, o M está en el estado de oxidación formal +4, y X es un derivado divalente de un dieno conjugado, formando M y X entre sí un grupo metalociclopenteno, y cuando p es 0, q es 1, M está en el estado de oxidación formal +2, y X' es un dieno neutro, conjugado o no conjugado, sustituido opcionalmente con uno o más grupos hidrocarbilo, teniendo dicho X' hasta 40 átomos de carbono y formando un complejo □ con M.

Un complejo de coordinación más preferido, (t-butilamido)-dimetil (η⁵-2-metil-s-indacen-1-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno, tiene dos isómeros, algunas veces identificados como isómeros geométricos, representados por las fórmulas IVA y IVB.



Fórmula IVA

Fórmula IVB

Ejemplos específicos de complejos de coordinación se detallan en el documento PCT/US 97/07252, de la página 10, línea 3 hasta la página 16, línea 36. El complejo de coordinación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en (t-butilamido)dimetil(η⁵-2-metil-s-indacen-1-il)silanotitanio (II) 2,4-hexadieno, (t-butilamido)-dimetil (η⁵-2-metil-s-indacen-1-il)silano-titanio (IV) dimetilo, (t-butilamido)-dimetil (□⁵-2,3-dimetilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (t-butil-amido)-dimetil (η⁵-2,3-dimetil-s-indacen-1-il)silanotitanio (IV) dimetilo, y (t-butilamido)-dimetil (η⁵-2-metil-s-indacen-1-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno. Los miembros preferidos de este grupo incluyen: (t-butilamido)-dimetil (η⁵-2-metil-s-indacen-1-il)silano-titanio (IV) dimetilo, (t-butilamido)dimetil (η⁵-2-metilindenil)-

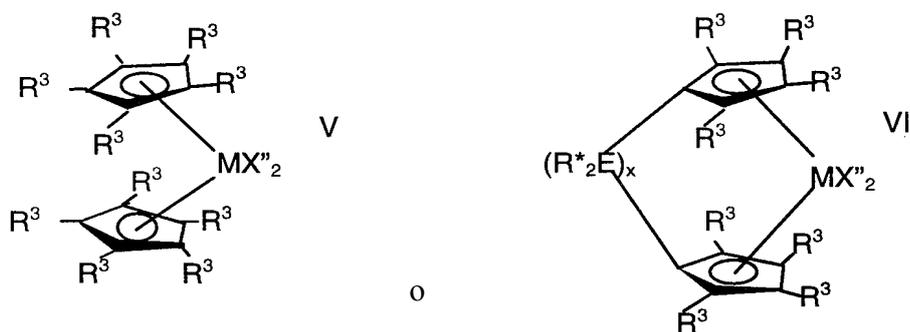
silanotitanio (II) 2,4-hexadieno y (t-butilamido)-dimetil(η^5 -2-metil-s-indacen-1-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno. El complejo de coordinación más preferido es (t-butilamido)-dimetil (η^5 -2-metil-s-indacen-1-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno.

5 Otros complejos metálicos preferidos incluyen derivados de cualquier metal de transición incluyendo los Lantánidos, pero preferiblemente metales del Grupo 3, 4, o Lantánidos que están en el estado de oxidación formal +2, +3, o +4
 10 cumpliendo los requisitos mencionados antes. Los compuestos preferidos incluyen complejos metálicos (metallocenos) que contienen de 1 a 3 grupos ligandos aniónicos con enlace π , que pueden ser grupos ligandos aniónicos cíclicos o no cíclicos, con enlace π deslocalizado. Ejemplos de tales grupos ligandos aniónicos con enlace π son los grupos dienilo cíclicos o no cíclicos, conjugados o no conjugados, los grupos alilo, y los grupos areno.
 15 Estos otros complejos metálicos preferidos corresponden a la fórmula: $L_1MX_mX'_nX''_p$, o uno de sus dímeros, en la que: L es un grupo aniónico, con enlace \square deslocalizado que está unido a M, que contiene hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, opcionalmente dos grupos L se pueden unir entre sí mediante uno o más sustituyentes formando de este modo una estructura de puente, y además opcionalmente un grupo L se puede unir a X mediante uno o más sustituyentes de L; M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos en el estado de oxidación formal +2, +3 o +4; X es un sustituyente opcional divalente, de hasta 50 átomos distintos de hidrógeno que junto con L forma un metalociclo con M; X' es una base Lewis neutra opcional que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno; X'', en cada caso, es un resto monovalente, aniónico de hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, opcionalmente dos grupos X'' pueden estar unidos covalentemente entre sí, formando un resto divalente dianiónico que tiene ambas valencias unidas a M, o pueden formar un dieno neutro conjugado o no conjugado, que está unido a M con enlace π (con lo cual M está en el estado de oxidación +2), o además opcionalmente uno o más grupos X'', y uno o más grupos X' pueden estar unidos entre sí formando de este modo un resto que está tanto unido covalentemente a M como coordinado con éste por medio de la funcionalidad de base de Lewis; l es 1 o 2, m es 0 o 1; n es un número entre 0 y 3; p es un número entero entre 0 y 3; y la suma, l+m+p, es igual al estado de oxidación formal de M. Una variación de tales complejos tiene en cada caso de X'' que contiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, dos grupos X'' que forman juntos un dieno C5-30 neutro conjugado, siendo m = 1 y siendo p 1 o 2.

Los sustituyentes X divalentes preferidos incluyen grupos que contienen hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, que comprenden al menos un átomo que es oxígeno, azufre, boro o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, unido directamente al grupo de enlace \square deslocalizado y un átomo diferente, seleccionado entre el grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, que está unido covalentemente a M.

30 Dichos otros complejos preferidos incluyen aquellos que contienen uno o dos grupos L. Estos últimos complejos incluyen aquellos que contienen un grupo puente que une los dos grupos L. Los grupos puente preferidos son aquellos que corresponden a la fórmula $(ER^*_2)_x$ en la que E es silicio o carbono, R*, independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo seleccionado entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y sus combinaciones, teniendo dicho R* hasta 30 átomos de carbono o silicio, y x es 1 a 8. Preferiblemente, R*, independientemente en cada caso, es metilo, bencilo, *terc*-butilo o fenilo.

Ejemplos de los complejos mencionados que contienen bis(L) son los compuestos que corresponden a las fórmulas V y VI:



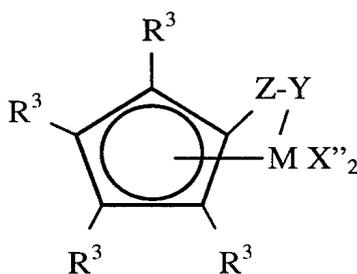
40 en las que: M es titanio, zirconio o hafnio, preferiblemente zirconio o hafnio, en el estado de oxidación formal +2 o +4; R³ en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, dihidrocarbiloamino, hidrocarbilenamino, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R³ hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o los grupos R³ adyacentes forman juntos un derivado divalente formando de este modo un sistema de anillos condensados, y X'' independientemente en cada caso es un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos X'' forman juntos un grupo ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos sin contar el hidrógeno o juntos son un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos sin contar el hidrógeno que forma un complejo \square con M, con lo cual M está en el estado de oxidación formal +2, y R*, E y x son como se han definido previamente.

Los complejos metálicos anteriores son especialmente adecuados para la preparación de polímeros que tienen estructura molecular estereorregular. Con tal capacidad se prefiere que el complejo posea simetría respecto a C_2 o posea una estructura quiral, estereorrígida. Los ejemplos del primer tipo son compuestos que poseen diferentes sistemas unidos con enlace π deslocalizado, tales como un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo. Se han descrito sistemas similares basados en Ti(IV) o Zr(IV) para la preparación de polímeros de olefinas sindiotácticos en Ewen, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 110, 6255-6256 (1980). Los ejemplos de estructuras quirales incluyen complejos de bis-indenilo. Se han descrito sistemas similares basados en Ti(IV) o Zr(IV) para la preparación de polímeros de olefinas isotácticos en Wild *et al.*, J. Organomet. Chem., 232, 233-47, (1982).

Son ejemplos de ligandos puente que contienen dos grupos unidos mediante enlace π : (dimetilsilil-bis-ciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-metilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-etilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-t-butilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-tetrametilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-indenilo), (dimetilsilil-bis-tetrahidroindenilo), (dimetilsilil-bis-fluorenilo), (dimetilsilil-bis-tetrahidrofluorenilo), (dimetilsilil-bis-2-metil-4-fenilindenilo), (dimetilsilil-bis-2-metilindenilo), (dimetilsilil-ciclopentadienil-fluorenilo), (1, 1, 2, 2-tetrametil-1,2-disilil-bis-ciclopentadienilo), (1,2-bis(ciclopentadienilo)etano, y (isopropiliden-ciclopentadienil-fluorenilo).

Los grupos X" preferidos se seleccionan entre grupos hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, halohidrocarbilo, halosililo, sililhidrocarbilo y aminohidrocarbilo, o dos grupos X" juntos forman un derivado divalente de un dieno conjugado, o todos juntos forman un dieno conjugado neutro, unido mediante enlace π .

Los complejos metálicos de geometría impedida preferidos, identificados también como complejos de coordinación de metal del Grupo 4, que corresponden a la fórmula VII que sigue, se pueden encontrar en los documentos US-A-5.470.993, US-A-5.556.928 y US-A-5.624.878. Véase, por ejemplo, el documento US-A-5.624.878 de la columna 1, línea 61 hasta la columna 3, línea 42 y de la columna 6, línea 14 hasta la columna 7, línea 46.



en la que: M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal +2 o +4; R^3 , independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y sus combinaciones, teniendo dicho R^3 hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o grupos R^3 adyacentes forman juntos un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo), formando de este modo un sistema de anillos condensados, cada X" es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbilo o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos X" forman juntos un dieno C_{5-30} conjugado; Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*; y Z es SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, o GeR^*_2 , donde: R^* es como se ha definido previamente.

Los grupos de enlace π deslocalizado mencionados, los complejos metálicos que contienen los mismos y las composiciones de catalizadores basadas en ellos, están más ampliamente descritos en las siguientes publicaciones: USP's 5.703.187, 5.064.802, 5.321.106, 5.374.696, 5.470.993, 5.624.878, 5.556.928, 5.486.632, 5.541.349, 5.495.036, 5.527.929, 5.616.664, WO 97/15583, WO97/35864, WO98/06727, y WO98/27103, sus enseñanzas, o la solicitud correspondiente equivalente de los Estados Unidos.

Los complejos ilustrativos de metales del Grupo 4 se pueden encontrar en el documento US-A-5.624.878 de la columna 9, línea 9 hasta la columna 13, línea 59. Algunos de estos complejos incluyen los siguientes: dicloruro de (*terc*-butilamido)-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio, (*terc*-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo, (*terc*-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodilititanio dimetilo, (*terc*-butilamido) (hexametil- η^5 -indenil)-dimetilsilanotitanio dimetilo, (*terc*-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilano titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo; (*terc*-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-dimetilsilanotitanio (III) alilo, (*terc*-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-dimetil-silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (*terc*-butilamido) (2-metilindenil)dimetil-silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (*terc*-butilamido) (2-metilindenil)dimetil-silanotitanio (IV) 1,3-butadieno, (*terc*-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (*terc*-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno, (*terc*-butilamido) ((2,3-dimetilindenil)-dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno, (*terc*-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno, (*terc*-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo, (*terc*-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil)-dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (*terc*-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil)-dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno, (*terc*-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno, (*terc*-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-dimetilsilanotitanio (II) 1,4-dibencil-1,3-butadieno, (*terc*-butilamido)-(tetrametil- η^5 -

ciclopentadienil) dimetil-silanotitanio (II) 2,4-hexadieno, (*terc*-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-dimetilsilanotitanio (II) 3-metil-1,3-pentadieno, (*terc*-butilamido) (2,4-dimetil-1,3-pentadien-2-il)dimetilsilanotitaniodimetilo, (*terc*-butilamido) (1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitaniodimetilo, (*terc*-butilamido) (1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitaniodimetilo, (*terc*-butilamido) (tetrametil-ciclopentadienil)-dimetilsilanotitanio 1,3-pentadieno, (*terc*-butilamido) (3-(N-pirrolidinil)inden-1-il)dimetilsilanotitanio 1,3-pentadieno, (*terc*-butilamido) (2-metil-s-indacen-1-il)dimetilsilanotitanio 1,3-pentadieno, (*terc*-butilamido) (2-metil-s-indacen-1-il)dimetilsilanotitanio 1,4-difenil-1,3-butadieno, y (*terc*-butilamido) (3,4-ciclopenta(1)fenantren-2-il)dimetilsilano-titanio 1,4-difenil-1,3-butadieno. El complejo de metal del Grupo 4 se selecciona preferiblemente de (t-butilamido)-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-dimetilsilanotitanio η^4 -3-metil-1,3-pentadieno y $C_5Me_4SiMe_2NtBu$ Ti (η^4 -1,3-pentadieno).

Los complejos que contienen Bis(L) incluyendo los complejos puente adecuados para uso en la presente invención incluyen: bisciclopentadienilzirconiodimetilo, bisciclopentadienil-titaniodietilo, bisciclopentadieniltitaniodiisopropilo, bisciclopentadieniltitanio-difenilo, bisciclopentadienilzirconio dibencilo, bisciclopentadieniltitanio-2,4-pentadienilo, bisciclopentadieniltitanio metilmetóxido, cloruro de bisciclopentadieniltitanio metilo, bispentametilciclopentadieniltitaniodimetilo, bisindeniltitanio-dimetilo, indenilfluoreniltitaniodietilo, bisindeniltitanio metil (2-(dimetilamino)-bencilo), bisindeniltitanio metiltrimetilsililo, bistetrahidroindenil-titanio metiltrimetilsililo, bispentametilciclopentadieniltitaniodiisopropilo, bispentametilciclopentadieniltitaniodibencilo, bispentametilciclopentadienil-titanio metilmetóxido, cloruro de bispentametilciclopentadieniltitanio metilo, (dimetilsilil-bis-ciclopentadienil)zirconiodimetilo, (dimetilsilil-bis-pentametil-ciclopentadienil)titanio-2,4-pentadienilo, dicloruro de (dimetilsilil-bis-t-butilciclopentadienil)-zirconio, (metilen-bis-pentametilciclopentadienil)titanio(III) 2-(dimetilamino)bencilo, dicloruro de (dimetilsilil-bis-indenil)zirconio, (dimetilsilil-bis-2-metilindenil)zirconiodimetilo, (dimetilsilil-bis-2-metil-4-fenilindenil)-zirconiodimetilo, (dimetilsilil-bis-2-metilindenil)-zirconio-1,4-difenil-1,3-butadieno, (dimetilsilil-bis-2-metil-4-fenilindenil)zirconio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (dimetilsilil-bis-tetrahidroindenil)zirconio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, dicloruro de (dimetilsilil-bis-fluorenil)zirconio, (dimetilsilil-bis-tetrahidrofluorenil)-zirconio-di(trimetilsililo), (isopropiliden) (ciclopentadienil) (fluorenil)-zirconiodibencilo, y (dimetilsililpentametilciclopentadienilfluorenil)-zirconiodimetilo.

Los complejos metálicos mencionados se pueden preparar mediante el uso de técnicas de síntesis bien conocidas. Opcionalmente, se puede emplear un agente reductor para producir los complejos del estado de oxidación inferior. Dicho proceso está descrito en el documento USSN 8/241.523, presentado el 13 de mayo de 1994, publicado como WO95-00526, y en los documentos WO 98/27103 y PCT/US97/07252. Las síntesis se llevan a cabo en un disolvente adecuado que no interfiera a una temperatura entre -100 y 300 °C, preferiblemente entre -78 y 100 °C, más preferiblemente entre 0 y 50 °C. Por la expresión "agente reductor", en este documento, se entiende un metal o compuesto que, en condiciones reductoras, provoca la reducción del metal M desde un estado de oxidación superior o uno inferior. Son ejemplos de metales adecuados como agentes reductores, los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio y zinc, aleaciones de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos tales como amalgama de sodio/mercurio y aleación de sodio/potasio. Son ejemplos de compuestos como agentes reductores adecuados, los compuestos hidrocarbilo de metales del grupo 1 o 2 que tienen de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, tales como naftalenuros sódicos, grafito potásico, alquil-litios, alcanodilios de litio o potasio; y los reactivos de Grignard. Los agentes reductores más preferidos son los metales alcalinos o los metales alcalinotérreos, especialmente los metales litio y magnesio.

Los medios de reacción adecuados para la formación de los complejos incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres, y éteres cíclicos, particularmente hidrocarburos de cadena ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas; compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con hidrocarbilo, tales como benceno, tolueno y xileno, dialquil C_{1-4} éteres, derivados de dialquil C_{1-4} éter de (poli)alquilenglicol, y tetrahidrofurano. También son adecuadas las mezclas de los anteriores.

Se pueden usar en el aspecto del proceso de la presente invención, mezclas de complejos catalizadores, complejos de coordinación o ambos. Por ejemplo, se puede usar un complejo de coordinación descrito en los documentos WO 98/27103 y PCT/US97/07252 en combinación con un complejo catalizador como el descrito, por ejemplo, en el documento USP 5.470.993. Similarmente, una combinación de dos o más de los complejos de coordinación que están descritos en los documentos WO 98/27103 y PCT/US97/07252 o dos o más de los complejos catalizadores descritos en el documento USP 5.470.993 también produce resultados aceptables.

La descripción anterior de los complejos catalizadores es ilustrativa, pero no limitante. Se cree que cualquier catalizador que promueva la terminación con grupo final de vinilo en las condiciones de polimerización junto con la subsiguiente reinserción en una cadena polimérica debería ser satisfactorio siempre que el polímero resultante tenga una PRR de al menos cuatro.

Los complejos, lo mismo si son complejos catalizadores, complejos de coordinación o ambos, se vuelven catalíticamente activos mediante la combinación de los mismos con un cocatalizador activador o mediante el uso de una técnica de activación. Los cocatalizadores activadores adecuados para uso en esta invención incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, o isobutilalumoxano; ácidos Lewis neutros, tales como: compuestos del Grupo 13 sustituidos con

hidrocarbilo C₁₋₁₀, especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro, y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o grupo hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados, y lo más especialmente tris(pentafluorofenil)borano (de aquí en adelante "FAB").

5 Como alternativa, los complejos se vuelven catalíticamente activos mediante la combinación de los mismos con compuestos formadores de iones no poliméricos, compatibles, no coordinadores, (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones compatibles, no coordinadores, o sales de ferrocenio de aniones compatibles, no coordinadores; y combinaciones de los cocatalizadores activadores y las técnicas de activación anteriores. Los
10 cocatalizadores activadores y las técnicas de activación anteriores con respecto a diferentes complejos metálicos se han mostrado previamente en las siguientes referencias: documentos EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, EP-A-468.651 (equivalente al documento de Estados Unidos con el número de serie 07/547.718), EP-A-520.732 (equivalente al documento de Estados Unidos con el número de serie 07/876.268), y EP-A-520.732 (equivalente al documento de Estados Unidos con el número de serie 07/884.966, presentado el 1 de mayo de
15 1992).

Son cocatalizadores activadores especialmente deseables, las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, especialmente FAB, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con
20 un alumoxano polimérico o oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente FAB con un alumoxano polimérico o oligomérico. Las relaciones molares preferidas del complejo metal del Grupo 4:FAB:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10. El uso de niveles más bajos de alumoxano en el proceso de la presente invención permite la producción de polímeros EAODM con altas eficiencias catalíticas utilizando menos cantidad del costoso cocatalizador de alumoxano. Adicionalmente, se obtienen
25 polímeros con niveles más bajos de residuos de aluminio, y por tanto con mayor transparencia.

Un cocatalizador activador, formador de iones adecuado, adicional, comprende un compuesto que es una sal de un ion sililio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula: R₃Si(X)_q⁻A⁻ en la que: R es hidrocarbilo C₁₋₁₀, y X', q y A⁻ son como se han definido previamente.

Los cocatalizadores activadores de sal de sililio preferidos son tetrakis(pentafluoro-fenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éter. Las sales de sililio han sido
30 previamente descritas genéricamente en *J. Chem Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, así como en Lambert, J. B. *et al.*, *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las anteriores sales de sililio como cocatalizadores activadores para adición a los catalizadores de polimerización está descrito en el documento con el Número de serie de Estados Unidos 304.314, presentado el 12 de septiembre de 1994, publicado de forma equivalente como WO96/08519 el 21
35 de marzo de 1996.

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con FAB son también activadores catalíticos efectivos y se pueden utilizar según la presente invención. Dichos cocatalizadores están descritos en el documento USP 5.296.433.

La técnica de electrólisis en masa implica la oxidación electroquímica del complejo metálico en condiciones de
40 electrólisis, en presencia de un electrólito de soporte que comprende un anión inerte no coordinante. La técnica se explica más ampliamente de la columna 15, línea 47 hasta la columna 16, línea 48 del documento US-A-5.624.878.

La relación molar de catalizador/cocatalizador empleada varía preferiblemente de 1:10.000 a 100:1, más preferiblemente de 1:5000 a 10:1, lo más preferiblemente de 1:1000 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa por sí mismo como un cocatalizador activador, se emplea en gran cantidad, generalmente al menos 100 veces la cantidad
45 de complejo metálico en una base molar (calculada en moles de aluminio (Al)). El FAB, cuando se usa como un cocatalizador activador se emplea en una relación molar con respecto al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores activadores restantes se emplean en general en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

En general, la polimerización se puede realizar en condiciones bien conocidas en la técnica para reacciones de polimerización del tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, es decir, temperaturas de 0-250 °C, preferiblemente de 30 a
50 200 °C y presiones desde la presión atmosférica hasta 10.000 atmósferas (100 MPa). Véase, por ejemplo, Kaminsky, J. *Poly. Sci.*, Vol. 23, pp. 2151-64 (1985) que describe el uso de un sistema catalizador soluble de bis(ciclopentadienil)zirconio dimetil-alumoxano para polimerización en solución de elastómeros EP y EAODM. El documento USP 5.229.478 describe un proceso de polimerización en suspensión que utiliza sistemas catalíticos similares basados en bis(ciclopentadienil)zirconio.
55

Si se desea, se puede emplear la polimerización en suspensión, en solución, en suspensión espesa (en inglés "slurry"), en fase gaseosa, en estado sólido, en polvo u otras condiciones de proceso. Se puede emplear un soporte, especialmente sílice, alúmina, o un polímero (especialmente poli(tetrafluoroetileno) o una poliolefina), y de forma

deseable se emplea cuando se usan los catalizadores en un proceso de polimerización en fase gaseosa. El soporte se emplea preferiblemente en una cantidad que proporcione una relación en peso de catalizador (basado en metal):soporte de 1:100.000 a 1:10, más preferiblemente de 1:50.000 a 1:20, y lo más preferiblemente de 1:10.000 a 1:30. En la mayor parte de las reacciones de polimerización, la relación molar de catalizador:compuestos polimerizables empleada varía de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferiblemente de 10^{-9} :1 a 10^{-5} :1. El proceso usado para preparar los interpolímeros EAODM de la presente invención puede ser o un proceso en solución o un proceso en suspensión, siendo ambos conocidos previamente en la técnica.

Los líquidos inertes son disolventes adecuados para la polimerización. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y de cadena ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, y sus mezclas; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas; hidrocarburos perfluorados tales como alcanos C_{4-10} perfluorados, y compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo tales como benceno, tolueno, xileno, y etilbenceno. Los disolventes adecuados incluyen también olefinas líquidas que pueden actuar como monómeros o comonómeros incluyendo butadieno, ciclopenteno, 1-hexeno, 1-hexano, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1,4-hexadieno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, divinilbenceno, alilbenceno, y viniltolueno (incluyendo todos los isómeros solos o en mezcla). Las mezclas de los disolventes anteriores son también adecuadas. Si se desea, las olefinas normalmente gaseosas se pueden convertir en líquidos mediante aplicación de presión y se pueden usar aquí.

Los catalizadores se pueden utilizar en combinación con al menos un catalizador de polimerización adicional homogéneo o heterogéneo en reactores separados conectados en serie o en paralelo para preparar mezclas de polímeros que tengan propiedades deseables. Un ejemplo de un proceso de este tipo está descrito en el documento WO 94/00500, equivalente al documento de Estados Unidos con el número de serie 07/904.770, así como el documento de número de serie de Estados Unidos 08/10958, presentado el 29 de enero de 1993.

Utilizando los catalizadores, complejos catalizadores y complejos de coordinación mencionados en combinación con cocatalizadores en el proceso de un aspecto de la presente invención, se preparan fácilmente los interpolímeros de otro aspecto de la presente invención. Los interpolímeros EAO(D)M resultantes presentan una PRR de al menos 4 sin incorporar NBD ni otro monómero LCB convencional. Los interpolímeros presentan una mejor procesabilidad del polímero (que puede incluir un rendimiento más alto), mayor resistencia del fundido, mayor resistencia en verde, reducido hinchamiento en la boquilla de extrusión, resistencia a la fractura del fundido y extensibilidad con cargas relacionadas con interpolímeros que tienen una cadena principal del polímero lineal, pero no LCB.

Los catalizadores usados en el proceso de la presente invención son particularmente ventajosos para la producción de interpolímeros que tienen una PRR de al menos 4. El uso de los catalizadores en procesos de polimerización continua, especialmente procesos de polimerización continua en solución, permite elevadas temperaturas del reactor que favorecen la formación de cadenas de polímero terminadas en vinilo que se pueden incorporar a un polímero en crecimiento, dando de este modo una ramificación de cadena larga. Se cree que la combinación única de temperaturas elevadas del reactor, alta conversión de etileno y o la ausencia sustancial o niveles muy bajos de hidrógeno molecular produce los interpolímeros deseados del primer aspecto de la invención. La expresión "niveles muy bajos", como se usa aquí, significa un nivel superior a cero, pero inferior o igual a 0,1, en moles por ciento, basado en el contenido de etileno fresco más el contenido de hidrógeno fresco.

En términos generales, es deseable producir elastómeros EAODM en condiciones de aumento de la reactividad del componente monómero de dieno. La razón de esto se ha explicado en la patente '478 identificada antes, de la siguiente manera, que todavía sigue siendo válida a pesar de los avances alcanzados en dicha referencia. Un factor principal que afecta a los costes de producción y por tanto a la utilidad de un EAODM es el coste del monómero de dieno. El dieno es un material monómero más costoso que C_2 o C_3 . Además, la reactividad de los monómeros de dieno con catalizadores de metalloceno previamente conocidos es más baja que la de C_2 , y C_3 . En consecuencia, para alcanzar el grado requerido de incorporación de dieno para producir un EAODM con una velocidad de curado aceptablemente rápida, ha sido necesario usar una concentración de monómero de dieno que, expresada como porcentaje de la concentración total de monómeros presentes, es un exceso sustancial en comparación con el porcentaje de dieno que se desea incorporar en el producto final EAODM. Puesto que se deben recuperar cantidades sustanciales de monómero de dieno sin reaccionar a partir del efluente del reactor de polimerización para reciclar, el coste de producción se aumenta innecesariamente.

Además, al coste de producción de un EAODM se añade el hecho de que, generalmente, la exposición de un catalizador de polimerización de olefinas a un dieno, especialmente las altas concentraciones de monómero de dieno requeridas para producir el nivel requerido de incorporación de dieno al producto final EAODM, a menudo reduce la velocidad o actividad a la que el catalizador hace que tenga lugar la polimerización de los monómeros de etileno y propileno. En consecuencia, se han requerido rendimientos más bajos y tiempos de reacción más largos, en comparación con la producción de un elastómero de copolímero de etileno-propileno o de otro elastómero de copolímero de α -olefina.

Los polímeros EAO(D)M de la presente invención, como se ha indicado antes, se pueden preparar también por polimerización en fase gaseosa, otro proceso bien conocido en el que el enfriamiento del reactor típicamente tiene

- lugar por medio del enfriamiento por evaporación de un material volátil tal como un gas de reciclado, un líquido inerte o un monómero o dieno opcional que se usa para preparar el polímero EAO(D)M. Un líquido inerte adecuado es un monómero hidrocarbonado saturado de C₃₋₈, preferiblemente de C₄₋₆. El material o líquido volátil se evapora en el lecho fluidizado caliente para formar un gas que se mezcla con el gas fluidizante. Este tipo de proceso se describe, por ejemplo, en los documentos EP89691; US-A-4.543.399; WO 94/25495; WO 94/28032; y US-A-5.352.749. Otras informaciones relevantes se encuentran en los documentos US-A-4.588.790; US-A-4.543.399; US-A-5.352.749; US-A-5.436.304; US-A-5.405.922; US-A-5.462.999; US-A-5.461.123; US-A-5.453.471; US-A-5.032.562; US-A-5.028.670; US-A-5.473.028; US-A-5.106.804; US-A-5.541.270; EP-A-659,773 EP-A-692.500; y en las solicitudes de PCT WO 94/29032, WO 94/25497, WO 94/25495, WO 94/28032; WO 95/13305; WO 94/26793; y WO 95/07942.
- La reacción de polimerización que se produce en el lecho gaseoso fluidizado se cataliza mediante la adición continua o semicontinua de catalizador. Dicho catalizador puede estar soportado sobre un material de soporte inorgánico u orgánico.
- Los procesos en fase gaseosa adecuados para la práctica de esta invención son preferiblemente procesos en continuo que proporcionan el suministro continuo de reactantes a la zona de reacción del reactor y la separación de los productos de la zona de reacción del reactor, proporcionando de este modo un entorno de estado estacionario a macroescala en la zona de reacción del reactor.
- Por contraste, las condiciones de polimerización en solución utilizan un disolvente para los respectivos componentes de la reacción. Los disolventes preferidos incluyen aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a las temperaturas de reacción. Ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, además de mezclas de alcanos que incluyen queroseno e Isopar-E™, disponible de Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano; y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.
- En todo momento, los ingredientes individuales, así como los componentes del catalizador recuperados, deben ser protegidos del oxígeno y la humedad. Por tanto, los componentes del catalizador y los catalizadores se deben preparar y preferiblemente se preparan y se recuperan en una atmósfera exenta de oxígeno y de humedad. Preferiblemente, por tanto, las reacciones se llevan a cabo en presencia de un gas inerte seco tal como, por ejemplo, nitrógeno.
- Se añade etileno a un recipiente de reacción en una cantidad suficiente para mantener una presión diferencial que exceda de la presión de vapor combinada de los monómeros de α -olefina y dieno. El contenido de C₂ del polímero se determina por la relación de la presión diferencial de C₂ a la presión total del reactor. De manera general, la polimerización se lleva a cabo con una presión diferencial de C₂ de 10 a 1500 libras por pulgada cuadrada (psi) (70 a 10500 kPa), lo más preferiblemente de 40 a 800 psi (280 a 5600 kPa). La temperatura de polimerización es adecuadamente de 80 a 225°C, preferiblemente de 70 a 170°C, y lo más preferiblemente desde por encima de 80 hasta 140°C.
- La reacción de polimerización se realiza deseablemente en condiciones suficientes para conseguir una conversión de etileno de al menos 80 % en peso, basado en la cantidad de etileno añadido a un reactor. La conversión de etileno es preferiblemente por encima de 65% en peso, más preferiblemente por encima de 70% en peso. La concentración de polímero en los reactores en el proceso en solución en condiciones de estado estacionario es deseablemente de 5 a 25 % en peso, preferiblemente de 8 a 25 % en peso y lo más preferiblemente de 10 a 20 % en peso. Se pueden usar concentraciones de polímero en el proceso en solución superiores al 25 % en peso siempre que la solución de polímero resultante tenga una viscosidad en solución que favorezca el procesado posterior. Procesos distintos del proceso en solución, tales como procesos en suspensión o en fase gaseosa, tienen diferentes límites de concentración de polímero, pero fácilmente determinados.
- La polimerización puede tener lugar en un proceso de polimerización en lotes o en un proceso de polimerización continuo utilizando uno o más reactores. La polimerización preferiblemente tiene lugar mediante un proceso continuo de forma que el catalizador, el etileno, la α -olefina, el dieno y el disolvente opcional se suministran de forma continua a la zona de reacción y el producto polímero se separa de forma continua de la misma.
- Sin limitar de ninguna forma el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo dicho proceso de polimerización utiliza un reactor con tanque en agitación al que se introduce el monómero de α -olefina de forma continua junto con el disolvente, el monómero de dieno y el monómero C₂. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros de C₂, C₃ y dieno (también conocido como "polieno") junto con cualquier disolvente o diluyente adicional. Si se desea, se puede añadir también una pequeña cantidad de un dieno tradicional que induce la ramificación de cadena larga (LCB) tal como NBD, 1,7-octadieno o 1,9-decadieno siempre que no afecte adversamente a las propiedades deseables del polímero. El catalizador y el cocatalizador se introducen de forma continua en la fase líquida del reactor. La temperatura y la presión del reactor se pueden controlar por ajuste de la relación disolvente/monómero, de la velocidad de adición del catalizador, y mediante el uso de serpentines, camisas de refrigeración o calefacción, o ambos. La velocidad de adición del catalizador controla la velocidad de polimerización. La manipulación de las respectivas velocidades de alimentación de etileno, α -olefina y dieno al reactor proporciona un control sobre el contenido de etileno del producto polímero. El control del peso molecular del

producto polímero se deduce del control de otras variables de polimerización tales como la temperatura, concentración del monómero, o introduciendo una corriente de hidrógeno en el reactor. El efluente del reactor se pone en contacto con un agente de desactivación del catalizador, tal como agua. La solución de polímero se calienta opcionalmente, y el producto polímero se recupera por vaporización rápida del etileno y propileno gaseosos así como del dieno residual y del disolvente o diluyente residual a presión reducida y, en caso necesario, por realización de una desvolatilización posterior en un equipo tal como una extrusora de desvolatilización. En un proceso continuo, el tiempo medio de residencia del catalizador y el polímero en el reactor generalmente es de 5 minutos a 8 horas, y preferiblemente de 10 minutos a 6 horas.

En una manera preferida de operación, la polimerización se lleva a cabo en un sistema continuo de polimerización en solución, que comprende dos reactores conectados en serie o en paralelo. En un reactor, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 50.000 a 1.000.000, más preferiblemente de 100.000 a 500.000) en ausencia de hidrógeno mientras que, en el segundo reactor, se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w de 20.000 a 300.000). La presencia de hidrógeno en el segundo reactor es opcional. Como alternativa, se puede producir en cada uno de los dos reactores el producto del mismo peso molecular. El producto final es una mezcla de los dos efluentes del reactor, que se combinan antes de la desvolatilización, para producir una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. Tal proceso en un reactor dual permite la preparación de productos que tienen mejores propiedades. En una realización preferida, los reactores se conectan en serie, es decir, el efluente del primer reactor se carga en el segundo reactor y el monómero fresco, el disolvente y el hidrógeno se añaden al segundo reactor. Las condiciones del reactor se ajustan de tal modo que la relación en peso del polímero producido en el primer reactor al del producido en el segundo reactor varía de 20:80 a 80:20. Si se desea, sin embargo, se puede usar un intervalo más amplio de relaciones en peso. Si se desea también se puede emplear el uso de sistemas catalizadores diferentes para cada reactor. Por ejemplo, un sistema catalizador basado en metaloceno utilizando las condiciones de proceso indicadas previamente en un reactor y un sistema catalizador convencional Ziegler-Natta o un sistema catalizador basado en otro tipo de metaloceno en el segundo reactor que puede utilizar las condiciones de proceso indicadas. Además, la temperatura del segundo reactor se controla para producir el producto de peso molecular (M_w) más bajo. Este sistema permite de forma beneficiosa la producción de productos EAODM que tienen un amplio intervalo de viscosidad de Mooney (MV), así como una excelente resistencia y procesabilidad. Aunque esta manera preferida de operación emplea dos reactores, también se pueden utilizar tres o más reactores.

Los aspectos de la presente invención incluyen:

#1. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, teniendo el interpolímero en él el etileno polimerizado, al menos un monómero de α -olefina y, opcionalmente, al menos un monómero de dieno y estando caracterizado por una Relación Reológica del Proceso (PRR) de al menos cuatro, donde $PRR = (\text{viscosidad del interpolímero medida a } 190^\circ\text{C con una velocidad de cizalla de } 0,1 \text{ rad/s}) / (\text{viscosidad del interpolímero medida a } 190^\circ\text{C con una velocidad de cizalla de } 100 \text{ rad/s}) + [3,82 - \text{Viscosidad de Mooney del interpolímero (ML}_{1+4} \text{ @ } 125^\circ\text{C})] \times 0,3$.

#2. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, según #1, en donde el interpolímero tiene (a) una proporción en peso de etileno a α -olefina dentro de un intervalo de 90:10 a 10:90, siendo la α -olefina una α -olefina de C_{3-20} y (b) un monómero de dieno dentro de un intervalo de 0 a 25 por ciento en peso, basado en el peso del interpolímero.

#3. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, según #1, en donde el interpolímero tiene una viscosidad de Mooney (ML_{1+4} a 125°C) dentro de un intervalo de 0,5 a aproximadamente 200.

#4. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, según #1, en donde el interpolímero tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de al menos 2,0.

#5. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, según #4, en donde la distribución de peso molecular es al menos 2,5 y la PRR es la menos 8.

#6. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, según #1, en donde el interpolímero es un interpolímero EAODM con una distribución de peso molecular de al menos 2,3, una viscosidad de Mooney (ML_{1+4} a 125°C) de al menos 15 y una PRR de al menos 20.

#7. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, según #1, en donde el interpolímero es un copolímero de etileno/1-octeno con una distribución de peso molecular de al menos 2,3, una viscosidad de Mooney (ML_{1+4} a 125°C) de al menos 5.

#8. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, según #2, en donde la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, p-metil estireno y mezclas de los mismos y el monómero de dieno opcional se selecciona del grupo que consiste en 5-etilideno-2-norborneno, 5-viniliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 1,4-hexadieno, 1,3-pentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 1,3-butadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno y mezclas de los mismos.

- #9. Un interpolímero reo-fluidificante de etileno/ α -olefina, según #2, que además comprende una cantidad potenciadora de PRR de un monómero de dieno adicional, estando seleccionado el monómero de dieno adicional del grupo que consisten en dicitopentadieno, norbornadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno.
- 5 #10. Un proceso para preparar un interpolímero de etileno/ α -olefina según #1, comprendiendo el proceso: poner en contacto etileno, al menos un monómero de α -olefina y opcionalmente al menos un monómero de dieno con un catalizador y un cocatalizador activante en condiciones suficientes para conseguir una conversión de etileno de al menos 60 por ciento en peso, incluyendo las condiciones una temperatura de al menos 70°C y opcionalmente en presencia de una cantidad efectiva de hidrógeno, siendo la cantidad suficiente para mantener un PRR del interpolímero RR de al menos 4, siendo el catalizador un complejo metálico de geometría impedida.
- 10 #11. Un proceso según #10, en donde la cantidad de hidrógeno es mayor que 0 por ciento en moles, pero menor que 0,10 por ciento en mol, basado en el contenido total de monómero más el contenido de hidrógeno.
- #12. Un proceso según #10, en donde la cantidad de hidrógeno es mayor que 0 por ciento en mol, pero menor que 0,05 por ciento en mol, basado en el contenido total de monómero más el contenido de hidrógeno.
- 15 #13. Un proceso según #10, en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste en (t-butil-amido)-dimetil(η^5 -2-metil-s-indacen-1-il)silano-titanio (IV) dimetilo, (t-butilamido)-dimetil-(η^5 -2-metil-s-indacen-1-il)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno y (t-butilamido)dimetil-(η^5 -2-metil-s-indacen-1-il) silano-titanio (II) 2,4-hexadieno o un catalizador del Grupo B seleccionado de (t-butilamido)-dimetil(η^5 -2,3-dimetilindenil)silano-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (t-butpl-amido)-dimetil(η^5 -2,3-dimetil-s-indacen-1-il)silano-titanio (IV) dimetilo y mezclas de los mismos.
- #14. Un proceso según #10, en donde el cocatalizador activante es trispentafluorofenil borano.
- 20 #15. Un proceso según #10, en donde el interpolímero tiene un contenido de etileno de 20 a 95 por ciento en peso (%p), un contenido de α -olefina de 80 a 5 % en peso, siendo la α -olefina una α -olefina de C_{3-20} y opcionalmente un contenido de monómero de dieno dentro de un intervalo de 0 a 25 por ciento en peso, todos los porcentajes basado en el peso del interpolímero y totalizando 100 % en peso.
- #16. Un proceso según #10, en donde el interpolímero es amorfo.
- 25 #17. Un proceso según #10, en donde el interpolímero es al menos parcialmente cristalino y la temperatura es al menos 80°C y la conversión de etileno es al menos 80%.
- #18. Un artículo de fabricación que tiene al menos una parte del mismo fabricada a partir de una composición que comprende un interpolímero según #1.
- 30 #19. Un artículo según #18, en donde el artículo se selecciona del grupo que consiste en componentes de alambre y cable, aislantes eléctricos, correas, mangueras, tubos, juntas, membranas, artículos moldeados, piezas extruidas, piezas de automoción, adhesivos, neumáticos y flancos de neumáticos.
- #20. Un artículo según #18, en donde la composición además comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en cargas, fibras, plastificantes, aceites, colorantes, estabilizantes, agentes espumantes, retardantes, aceleradores y agentes de reticulación.
- 35 #21. Una composición de mezcla de polímeros que comprende más de 50 partes en peso de una resina de poliolefina cristalina y menos de 50 partes en peso de un interpolímero según #1, siendo la cantidad total de resina de poliolefina cristalina e interpolímero 100 partes en peso.
- #22. Una composición vulcanizada termoplástica, comprendiendo la composición de 60 a menos de 10 partes en peso de una resina de poliolefina cristalina y de 40 a más de 90 partes en peso de un interpolímero según #1 en donde el interpolímero está al menos parcialmente reticulado de forma que la composición tiene un contenido de gel de al menos 70%, basado en el peso de interpolímero, siendo la cantidad total de resina de poliolefina cristalina e interpolímero de 100 partes en peso.
- 40 #23. Una composición según #21 o #22, en donde la resina de poliolefina cristalina es un homopolímero de polipropileno, un copolímero de propileno con una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-metil-1-propeno o 4-metil-1-penteno, o una mezcla de homopolímero de polipropileno y copolímero de propileno/ α -olefina o una mezcla de los mismos.
- 45 #24. Una composición según #23, en donde la α -olefina es etileno.
- #25. UN ARTÍCULO DE FABRICACIÓN FABRICADO A PARTIR DE UN COMPOSICIÓN SEGÚN CUALQUIERA DE #21 A #24.

50 **EJEMPLOS**

Los siguientes ejemplos ilustran pero no limitan, ni explícitamente ni por implicación, la presente invención. Salvo que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes se expresan en peso.

La evaluación de las propiedades físicas de los polímeros EAODM utiliza una serie de ensayos estándar. Los ensayos incluyen viscosidad de Mooney (MV), análisis composicional mediante análisis de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) (ASTM D3900), y densidad (ASTM D-792). Otras propiedades definitivas incluyen la relación reológica, determinada como se describe más adelante, y la PRR, determinada como se ha descrito antes.

La RR ($V_{0,1}/V_{100}$) se determina examinando las muestras por medio de técnicas de reología del fundido en un espectrómetro mecánico dinámico (DMS) ARES (Sistema de Expansión Reométrica Avanzado) de Rheometric Scientific, Inc.. Las muestras se examinan a 190 °C, usando el modo de frecuencia dinámica y montajes de placas paralelas de 25 milímetros (mm) de diámetro con una separación de 2 mm. Con una velocidad de deformación de 8 % y una velocidad oscilatoria que se incrementa gradualmente de 0,1 a 100 rad/s, se analizan 5 puntos de datos tomados para cada década de frecuencia. Cada muestra (o pelets o balas) se moldea por compresión en placas de 3 pulgadas (1,18 centímetros (cm)) con un espesor de 1/8 de pulgada (0,049 cm) a una presión de 20.000 psi (137,9 megapascales (MPa)) durante 1 minuto a 180 °C. Las placas se templan y se enfrían (durante un periodo de 1 minuto) hasta temperatura ambiente. Se corta una placa de 25 mm de la parte central de la placa más ancha. Estas alícuotas de 25 mm de diámetro se insertan después en el espectrómetro ARES a 190 °C, y se dejan equilibrar durante 5 minutos antes de iniciar el ensayo. Las muestras se mantienen en un ambiente de nitrógeno a lo largo del análisis para minimizar la degradación oxidativa. La manipulación y reducción de los datos se llevan a cabo mediante el paquete de software basado en Windows 95 ARES2/A5:RSI Orchestrator. La RR mide la curva de relación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalladura.

La viscosidad de Mooney (MV) del interpolímero (ML_{1+4} a 125 °C) se mide de acuerdo con el ensayo de la American Society for Testing and Materials D1646-94 (ASTM D1646-94). Se calcula la PRR a partir de la MV y la RR de acuerdo con la fórmula proporcionada antes.

La distribución de peso molecular (MWD) del polímero se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un cromatógrafo ALC/GPC 150-C de Millipore/Waters. Se añade una muestra de interpolímero de 0,10 miligramos (mg) a 50,0 mililitros (ml) de 1,2,4-triclorobenceno y se calienta a 160 °C durante 2 horas. Después de esto, se dispensa una alícuota de 5 ml a un vial del automestreador de 1 dram (0,37 centilitros) y se carga en la cámara de muestras del instrumento mediante un carrusel de 16 posiciones. Después de equilibrar durante 90 minutos a 130 °C dentro del cromatógrafo, se inyecta una alícuota de la muestra de 100 microlitros sobre la columna GPC de 900 x 7,5 milímetros PLgel® de 10 micrómetros Mixed-B de Polymer Labs en condiciones suficientes para proporcionar un tiempo de elución de 60 minutos a un caudal de 1 ml por minuto. Se utiliza un detector del índice de refracción diferencial de Millipore/Waters para medir la respuesta de concentración del efluente. Se utiliza el software TriSec v2.7 para la adquisición, reducción y manipulación de los datos con una calibración basada sobre estándares de poliestireno trazables de la Oficina Nacional de Estándares (NBS).

La eficiencia del catalizador (Ef. Cat.) se especifica en términos de millones de libras de polímero por libra del metal del Grupo IV en el catalizador (MM###). Para el proceso de lotes, se determina pesando el producto polímero y dividiendo por la cantidad del metal del Grupo IV añadido al reactor. Para un proceso continuo, se determina el peso del producto polímero midiendo la conversión de etileno o la conversión de aire.

Ejemplo 1-3

Se preparan tres muestras de composiciones de interpolímero de etileno/propileno/ENB, que representan todas la presente invención, utilizando un único reactor de bucle que se diseña para la adición continua de reactantes y la separación continua de la solución de polímero. La desvolatilización y la recuperación del polímero siguen a la separación de la solución de polímero del reactor. El catalizador, el cocatalizador y el eliminador (*scavenger*) para los ejemplos 1 y 2 son, respectivamente, (t-butilamido) -dimetil (η^5 -2-metil-s-indacen-1-il)silanotitanio(II) 1,3-pentadieno, FAB y MMAO (metilalumoxano modificado con triisobutil-aluminio). Véase el ejemplo 3 del documento PCT/US97/07252 para detalles acerca de la preparación de este catalizador. El catalizador para el ejemplo 3 es (tetrametilciclo-pentadienil)dimetil (t-butilamido)-silanotitanio 1,3-pentadieno. El ejemplo 1 utiliza una temperatura del reactor de 120 °C y una conversión de etileno de 92,3 % para obtener un producto interpolímero. El ejemplo 2 utiliza una temperatura del reactor de 126 °C y una conversión de etileno de 86,1 % para obtener un producto interpolímero. Ningún ejemplo emplea un caudal de hidrógeno (H_2) gaseoso. Los ejemplos 1 y 2 utilizan ambos una presión de 473 libras por pulgada cuadrada de manómetro (psig) (3,26 megapascales (MPa)). El ejemplo 3 tiene un caudal de H_2 de 10 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) y usa una presión de 795 psig (5,5 MPa) y una temperatura del reactor de 101 °C.

Los interpolímeros se preparan utilizando el proceso indicado en el ejemplo 4 del documento PCT/US97/07252 modificado para el ejemplo 3 solamente para reflejar la ausencia de hidrógeno. Para ello, se combinan etileno y propileno en una corriente antes de ser introducidos en una mezcla diluyente que comprende una mezcla de disolvente alcano (Isopar-E™, obtenible de Exxon Chemicals Inc.) y ENB para formar una mezcla de alimentación combinada. La mezcla de alimentación combinada se inyecta de manera continua en el reactor. El catalizador y una

mezcla del cocatalizador y el compuesto eliminador, se combinan en una única corriente que se inyecta también de manera continua en el reactor.

La Tabla IA presenta los caudales para el disolvente, C₂, propileno (C₃) y ENB en libras por hora (pph). La Tabla IA presenta también las concentraciones del catalizador (Cat) en partes por millón (ppm), del cocatalizador (Cocat) en ppm y del eliminador (Scav) en ppm, y los caudales en pph, para Cat, Cocat (FAB) y Scav (MMAO). La Tabla IB presenta la eficiencia del catalizador, una relación del cocatalizador al metal (M), donde M es titanio (Ti), una relación eliminador:titanio (Scav/Ti) y las propiedades del polímero (MV y composición de EAODM (determinada por FTIR)), RR, PRR, M_w y MWD. Las conversiones de C₂ para los ejemplos 1-3 son, respectivamente, 92,3 % en peso, 86,1 % en peso y 83 % en peso.

10 Se introduce de forma ente de salida del reactor en un separador, en el que el polímero fundido se separa de manera continua del comonomero sin reaccionar, del etileno sin reaccionar, del ENB sin reaccionar, y del disolvente. Un formador de pelets bajo agua convierte el polímero fundido en pelets sólidos.

Tabla IA

Ej. N°	Caudal de disolvente (pph)*	Caudal de C ₂ (pph)*	Caudal de C ₃ (pph)*	Caudal de ENB (pph)*	Conc. de Cat (ppm)	Conc. de Cocat. (ppm)	Conc. de eliminador (ppm)	Caudal de Cat. (pph)*	Caudal de Cocat. (pph)*	Caudal de eliminador (pph)*
1	244 (110 kg/h)	32.1 (14,6 kg/h)	15 (6,8 kg/h)	0.16 (0,07 kg/h)	0.54 (0,24 kg/h)	23.2 (10,5 kg/h)	1.52 (0,69 kg/h)	0.76 (0,34 kg/h)	0.81 (0,37 kg/h)	0.53 (0,24 kg/h)
2	235 (106 kg/h)	34,5 (15,6 kg/h)	17,7 (8,02 kg/h)	0,25 (0,11 kg/h)	0,39 (0,18 kg/h)	16,4 (7,4 kg/h)	1,07 (0,49 kg/h)	0,5 (0,2 kg/h)	0,52 (0,91 kg/h)	0,16 (0,07 kg/h)
3	67,800 (30750 kg/h)	8610 (3905 kg/h)	4230 (1919 kg/h)	104 (47 kg/h)	1,0 (0,45 kg/h)	6,2 (2,8 kg/h)	0,6 (0,3 kg/h)	27,3 (12,4 kg/h)	16,1 (97,3 kg/h)	21,5 (9,8 kg/h)

15

Tabla IB

Ej. N°	Eficacia Cat. (MM##)	Relación FAB/Ti	Relación Scav/Ti	RR	PRR	MV	C ₃ (% en peso)	ENB (% en peso)	MW (M _w)	MWD
1	0,314	3,99	4,98	41	34,7	24,8	28,7	0,44	100.100	2,53
2	0,454	4,97	4,97	30	23,2	26,5	28,8	0,43	113.000	2,3
3	1,1	5	3	48,1	35,8	44,7	30	0,68	152.800	2,3

Los datos presentados en los ejemplos 1-3 ilustran varios puntos. En primer lugar, se puede producir un polímero con una PRR aceptable en ausencia sustancial de hidrógeno (ejemplos 1 y 2) o en presencia de muy pequeñas cantidades de hidrógeno (ejemplo 3). En segundo lugar, se pueden obtener valores satisfactorios de la PRR a diferentes pesos moleculares de interpolímero. En tercer lugar, como se muestra en los ejemplos 1 y 2, el porcentaje de conversión de etileno afecta a la PRR del interpolímero, dando una conversión más alta (ejemplo 1) una PRR más alta. Se cree que las condiciones que minimizan la formación del grupo final vinilo (conocido también como "terminación vinilo"), tales como temperaturas de polimerización más bajas (menos de 70 °C), niveles más altos de hidrógeno (mayores que 0,1 % en moles), o ambos, llevan a una PRR del interpolímero de menos de 4.

25 Ejemplo 4

Se prepara un interpolímero EPDM utilizando una configuración de reactor dual (un primer reactor conectado a un segundo reactor en serie) en lugar del reactor único de los ejemplos 1-3. Cada reactor se diseña y se configura de la misma manera que el reactor único excepto que la recuperación del polímero sigue el segundo reactor. La preparación del polímero en el primer reactor sigue el proceso utilizado para el reactor único con parámetros diferentes, pero sin recuperación del polímero. Lo mismo que en los ejemplos 1 y 2, no hay flujo de hidrógeno en el primer reactor. Los parámetros son como sigue: velocidad de alimentación de C₂ 22,9 pph (10,4 kg/h), velocidad de alimentación de C₃ 9,3 pph (4,2 kg/h), velocidad de alimentación de ENB 0,08 pph (0,04 kg/h), temperatura del reactor 114 °C, caudal del catalizador 0,57 pph (0,26 kg/h), caudal del cocatalizador (cocat o FAB) 0,72 pph (0,33

30

kg/g), caudal del eliminador (scav o MMAO) 0,56 pph (0,25 kg/h), relación FAB/Ti (cocat/Ti) 3,98, relación Scav/Ti 3,98 y conversión de C₂ 92,9 %. La eficiencia del catalizador es 0,295 MM##/#. La presión del reactor es 475 psig (3,28 MPa).

5 El producto procedente del primer reactor entra en el segundo reactor donde encuentra un nuevo conjunto de parámetros que incluyen un caudal de hidrógeno gaseoso (H₂). Los parámetros son como sigue: velocidad de alimentación de C₂ 8,2 pph (3,7 kg/h), velocidad de alimentación de C₃ 3,9 pph (1,8 kg/h), velocidad de alimentación de ENB 0,03 pph (0,01 kg/h), velocidad de alimentación de H₂ 364 sccm (0,7 % de H₂ en moles, basado en moles de H₂ fresco en la alimentación dividido por los moles de H₂ fresco en la alimentación más los moles de C₂ fresco en la alimentación), temperatura del reactor 110 °C, caudal del catalizador 0,41 pph (0,19 kg/h), caudal del FAB 0,51 pph (0,23 kg/h), caudal de MMAO 0,48 pph (0,22 kg/h), relación cocat/Ti 3,77, relación Scav/Ti 4,94 y conversión de C₂ 82,6 %. La presión del reactor es la misma que en el primer reactor. La eficiencia del catalizador es 0,315 MM##/#. El polímero resultante tiene un contenido de propileno de 28,1 % y un contenido de ENB de 0,55 %, estando basados ambos porcentajes en el peso del polímero resultante, una MV global de 22,9, un M_w global de 109.100, una MWD global de 2,85, una RR de 42 y una PRR de 36,3. Una muestra de la solución del polímero procedente del primer reactor, después de análisis, presenta una PRR de 76 y una MV, extrapolada de M_w, de 40.

El reparto del reactor entre el primero y el segundo reactor es 59:41, lo que significa que el 59 % del interpolímero se prepara en el primer reactor). Como las primeras condiciones del primer reactor favorecen la formación de LCB, el 59 % del interpolímero contiene LCB.

20 El ejemplo 4, lo mismo que los ejemplos 1-3, ilustra varios puntos. En primer lugar, los interpolímeros de la presente invención se pueden preparar en una configuración de reactor dual, incluso cuando las condiciones que favorecen una PRR de cuatro o más estén presentes solamente en uno de los dos reactores. Los expertos en la técnica reconocen, sin embargo, que la obtención de un producto en el segundo reactor con una PRR de al menos cuatro requiere necesariamente que el polímero producido en el primer reactor tenga una PRR correspondientemente más alta. En segundo lugar, una distribución de peso molecular (MWD) ampliada, debida a una configuración de reactor dual, no tiene ningún impacto adverso sobre la PRR del interpolímero.

Ejemplo comparativo 5 y Ejemplo comparativo A

El ejemplo 4 se replica utilizando las condiciones que se muestran en la Tabla IIA-IID.

Tabla IIA

Ej. ID.	Alimentación de C ₂ (pph)*		Alimentación de C ₃ (pph)*		Alimentación de ENB (pph)*		Caudal de H ₂ (sccm)		Temperatura del reactor (°C)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Reactor										
Ejemplo comparativo 5	4286 (1944 kg/h)	4004 (1816 kg/h)	6397 (2901 kg/h)	5877 (2901 kg/h)	63,1 (28,6 kg/h)	50,7 (23,0 kg/h)	3	8	84	86
A	6449 (2925 kg/h)	6270 (2844 kg/h)	9457 (4290 kg/h)	8297 (3763 kg/h)	93,6 (42,5 kg/h)	82 (37 kg/h)	20	23	79,6	81,7

30

Tabla IIB

Ej. ID.	Caudal de Cat (pph)*		Caudal de Cocat. (pph)*		Caudal de eliminador (pph)*		Conversión de C ₂ (% en peso)		Presión del reactor (psig/MPa)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Reactor										
Ejemplo comparativo 5	32,4 (14,7 kg/h)	25,6 (11,6 kg/h)	16,1 (7,3 kg/h)	12,7 (5,8 kg/h)	18,7 (8,5 kg/h)	14,9 (6,8 kg/h)	67	55	801/5,52	852/5,87
A	50 (23 kg/h)	79,3 (36,0 kg/h)	45 (20 kg/h)	37 (17 kg/h)	50 (23 kg/h)	59 (27 kg/h)	74	64	737/5,08	745/5,14

Tabla IIC

Ej. ID.	H ₂ (% en moles)		Eficacia Cat. (MM#/#)		Relación Cocat/Ti		Relación Scav/Ti		% de polímero en reactor	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Reactor										
Ejemplo comparativo 5	0,01	0,031	0,63	0,7	4	4	3,5	3,5	10	9,6
A	0,051	0,062	0,85	0,58	5	5	12	8,4	12,8	13,2

Tabla IID

Ej. ID.	MV global	RR	PRR	C ₃ (% en peso)	ENB (% en peso)	M _w	MWD
Ejemplo comparativo 5	30	19,19	11,3	57,3	0,4	125.900	2,2
A	29	11,17	3,6	57,3	0,55	129.600	2,34

- 5 Una comparación del ejemplo comparativo 5 con el ejemplo comparativo A ilustra el efecto de los niveles variables de hidrógeno. Un exceso de hidrógeno, como en el ejemplo comparativo A, lleva a una PRR de menos de 4.

Ejemplo 6 y Ejemplo comparativo B

Utilizando una máquina de extrusión Davis-Standard, se prepara una composición estándar de alambre y cable que comprende 100 partes en peso de interpolímero EAODM, 8 partes en peso de polietileno de baja densidad (LDPE) (índice de fusión 2 decigramos por minuto, densidad de 0,92 gramos por centímetro cúbico, LD-400, Exxon Chemical), 60 partes en peso de arcilla tratada (silicato de aluminio tratado con vinil-silano (calcinado), Translink® 37, Engelhard), 5 partes en peso de óxido de cinc (85 % de óxido de cinc en un aglutinante EPDM, ZnO-85-SG, Rhein-Chemie), 5 partes en peso de un estabilizador de plomo (90 % de óxido de plomo rojo en un aglutinante EPDM, TRD-90, Rhein-Chemie), 5 partes en peso de cera parafina (punto de fusión 130-135°F (54-57 °C) International_Waxes, Ltd.), 1 parte en peso de antioxidante (1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-quinolina polimerizada, Agerite® Resin D, R. T. Vanderbilt), 1 parte en peso de agente de acoplamiento (40 % de vinil-tris-(2-metoxi-etoxi)silano en un aglutinante de cera, PAC-473, OSI Specialties) y 3,5 partes en peso de peróxido de dicumilo (DiCUP R®, Hercules). Para el ejemplo 6, se prepara el polímero de la misma manera que en el ejemplo 4 anterior, pero con una MV de 18 en lugar de 22. Para el ejemplo comparativo B, el polímero es Nordel® 2722, un tetrapolímero de etileno/propileno/1,4-hexadieno/NBD disponible comercialmente de DuPont Dow Elastomers L.L.C. La máquina de extrusión es una extrusora de 3,5 pulgadas (8,9 centímetros (cm)) equipada con un tornillo de barrera y una punta de mezclado y con una relación de la longitud al diámetro (L/D) de 20:1. La boquilla del tubo del extrusor tiene un diámetro exterior de 52,6 milímetros (mm), un diámetro interior de 0,375 pulgadas (9,5 mm) y una longitud de 0,66 pulgadas (16,8 mm). La extrusora tiene una zona de alimentación, tres zonas secuenciales de mezclado, una zona de cabeza de boquilla y una zona de boquilla que operan a las temperaturas respectivas de 190° Fahrenheit (°F) (88°C), 190°F (88°C), 200°F (93°C), 200°F (93°C), 225°F (107°C), y 225°F (107°C). La extrusora se enfría con agua de enfriamiento que tiene una temperatura de 160°F (71 °C). La Tabla III que sigue presenta los parámetros de operación de la extrusora y las propiedades del extrudato para el ejemplo 6 y el ejemplo comparativo B.

30

Tabla III

Ejemplo/ejemplo comparativo	Velocidad de la extrusora (RPM)	Rendimiento de la extrusora (Lbs/h//kg/h)	Presión de la extrusora (psi/MPa)	Temperatura del fundido (°F/°C)	% de carga	Circunferencia del extrudato (mm)	Hinchamiento en boquilla %
B	20	212/96,2	2145/14,8	248/120	40	75	42
B	30	316/143,3	2257/15,6	265/129	44	78	48
B	40	423/191,9	2300/15,9	271/133	47	78	48
6	20	214/97,1 /	1961/13,5	246/119	35	75	42

Ejemplo/ejemplo comparativo	Velocidad de la extrusora (RPM)	Rendimiento de la extrusora (Lbs/h/kg/h)	Presión de la extrusora (psi/MPa)	Temperatura del fundido (°F/°C)	% de carga	Circunferencia del extrudato (mm)	Hinchamiento en boquilla %
6	30	323/146,5	2088/14,4	265/129	40	79	50
5	40	418/189,6	2176/15,0	279/137	43	77	0,046

Los datos de la Tabla III demuestran que los interpolímeros EPDM de la presente invención, que no contienen un monómero LCB convencional, proporcionan propiedades del extrudato que son comparables a las de los tetrapolímeros convencionales que sí contienen un monómero LCB convencional. Los datos muestran también que los interpolímeros EPDM de la presente invención se preparan mediante la extrusora a tasas de rendimiento similares, pero a presiones más bajas, que los tetrapolímeros.

Ejemplo 7 - Preparación de elastómero termoplástico

Se prepara un elastómero termoplástico (TPE) combinando 63 % de PP (AccPro® 9934, Amoco Chemical), 27 % de un interpolímero preparado como en el ejemplo 4, y 10 % de un talco micrométrico (Microtuf® AG 101, Specialty Minerals). El interpolímero tiene una MV de 18, una RR de 29,3 y una PRR de 24,96. Se espera que el interpolímero tenga una MWD de 2,8, basada en las otras propiedades. La combinación tiene lugar en una extrusora de doble tornillo de 30 mm Werner Pfleiderer que opera a una velocidad de 200 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de 220 °C y produce un extrudato con una temperatura de 225 °C. El extrudato resultante se moldea en una máquina de moldeo Arburg de 100 ton (800 kiloNewton) utilizando una temperatura de moldeo de 83° F (28 °C) para proporcionar placas de ensayo. El análisis de las propiedades físicas de las placas de ensayo da una variedad de datos. Las muestras tienen una dureza Shore D (ASTM D-2240) a 1 y 10 segundos, de 62,2 y 58,9 respectivamente. Las placas de ensayo dan las siguientes propiedades tensiles (ASTM D-638) cuando se ensayan a una tracción de dos pulgadas (in) (5,1 cm) por minuto: resistencia a la rotura por tracción 2599 psi (17,9 MPa); alargamiento máximo 44 %; una resistencia a la fluencia por tracción de 3064 psi (21,1 MPa); y un alargamiento a la fluencia de 6 %. Las propiedades tensiles de la línea de soldadura (ASTM D-638, 2 pulgadas/5,1 cm por minuto de tracción) son: resistencia a la rotura por tracción 1877 psi (12,9 MPa); alargamiento máximo 2 %; resistencia a la fluencia por tracción 1877 psi (12,9 MPa); y un alargamiento a la fluencia de 2 %. Las placas proporcionan un índice de fusión (I_2) (ASTM D-1238, 230 °C, 2,16 kg) de 11,49 decigramos por minuto (dg/min). Cuando se someten a un ensayo de flexión de tres puntos (ASTM D-790), el ensayo revela un módulo de flexión de 219.273,5 psi (1511,9 MPa) y un 2 % de módulo secante de 158.680,9 psi (1094,1 MPa). Los resultados del ensayo de brillo (ASTM D-523) en ángulos de incidencia de 20°, 60° y 85° son, respectivamente 26,1, 55,0 y 96,9. El ensayo de energía total Dynatup a 23 °C da un índice de 15,3 pies-libras (ft-lbs) (20,74 julios (J)/20,74 kg·m²·s⁻²). Los resultados del ensayo de la fuerza de impacto Izod a 23°C y -30°C son, respectivamente, 0,97 ft-lbs/in (51,7 kg·m·s⁻²) y 0,70 ft-lbs/in (37 kg·m·s⁻²). La fuerza de impacto Izod en la línea de soldadura a temperatura ambiente es 1,43 ft-lbs/in (76.3 kg·m·s⁻²) (3,0 KJSM (Kilojulios por metro cuadrado)). La distorsión por calor a 66 psi (0,46 MPa) es 94,3 °C.

Ejemplo 8 – Preparación de TPO

El ejemplo 7 se replica salvo para usar un copolímero de EO preparado en un único reactor en lugar del interpolímero utilizado en el Ejemplo 7. El copolímero de EO tiene una MV de 21, una RR de 16 y una PRR de 10,7. Las muestras resultantes tienen una dureza Shore D a 1 y 10 segundos, de respectivamente, 65,4 y 61,6. Las propiedades de tracción son tensión de rotura de 2342 psi (16,1 MPa); alargamiento máximo de 146%; una tensión en el límite elástico de 3309 psi (22,8 MPa); y un alargamiento en el límite elástico de 8%. Las propiedades de tracción en la línea de soldadura son tensión de rotura de 1983 psi (13,7 MPa); alargamiento máximo de 2%; tensión en el límite elástico de 1978 psi (13,6 MPa); un alargamiento en el límite elástico de 2%. Las placas proporcionan un I_2 de 11,49 dg/min. El módulo de flexión y el módulo secante al 2% son, respectivamente, 209.944,0 psi (1447,5 MPa) y 167.938,0 psi (1157,9 MPa). Los resultados del ensayo de brillo a ángulos de incidencia de 20°, 60° y 85° son respectivamente 51,5, 71,5 y 91,2. El ensayo Dynatup a 23°C proporciona un valor de 20,5 ft-lbs (27,8 J/27,8 kg·m²·s⁻²) El ensayo de la fuerza de impacto Izod a 23°C proporciona un valor de 2,39 ft-lbs/in (5,0 KJSM/128 kg·m·s⁻²). La fuerza de impacto Izod a temperatura ambiente en la línea de soldadura es 1,82 ft-lbs/in (3,8 KJSM/97,1 kg·m/s²).

Los ejemplos 7 y 8 muestran, respetivamente, que se pueden preparar TPEs y TPOs satisfactorios utilizando los interpolímeros de la presente invención. Otros TPEs, TPOs y TPVs se preparan adecuadamente de acuerdo con las instrucciones dadas aquí.

Ejemplo 9 – Preparación del polímero EAO

Se replica el proceso de los Ejemplos 1 y 2, salvo por la adición de un flujo de H₂ y cambiar los parámetros y monómeros para producir un copolímero EO. Los parámetros son como se indica a continuación: caudal de alimentación de C₂ de 30,4 pph (13,8 kg/h), caudal de alimentación de C₈ de 29,8 pph (13,5 kg/h), caudal de

ES 2 666 708 T3

5 alimentación de H₂ de 10,6 sccm (0,0055 % en mol), temperatura del reactor de 102°C, flujo de catalizador primario de 0,65 pph (0,29 kg/h), flujo de co-cat de 0,35 pph (0,16 kg/h), flujo de eliminador de 0,69 pph(0,31 kg/h), conversión de C₂ de 89,8%, presión del reactor de 475 psig (3,28 MPa), eficacia del catalizador de 0,78 MM##, relación molar cocat/Ti de 4, y una relación molar eliminador/Ti de 5,54. El polímero resultante tiene una MV de 21,4, RR de 16, PRR de 10,7, MW de 120.300 y MWD de 2,6.

Se esperan resultados similares a los presentados en los ejemplos 1-9 con otros catalizadores, cocatalizadores, eliminadores y parámetros del proceso, todos los cuales se han descrito antes.

REIVINDICACIONES

1. Un interpolímero de etileno/ α -olefina reo-fluidificante, que tiene polimerizados en él, etileno, al menos un monómero de α -olefina y al menos un monómero de dieno y que está caracterizado por: una Relación Reológica del Proceso (PRR) de al menos ocho, donde $PRR = (\text{viscosidad del interpolímero medida a } 190^\circ\text{C con una velocidad de cizalladura de } 0,1 \text{ rad/s}) / (\text{viscosidad del interpolímero medida a } 190^\circ\text{C con una velocidad de cizalladura de } 100 \text{ rad/s}) + [3,82 - \text{viscosidad de Mooney del interpolímero (ML}_{1+4} \text{ @ } 125^\circ\text{C})] \times 0,3$;
- 5 con la condición de que si el interpolímero es un interpolímero de etileno/ α -olefina (EAODM), tiene una distribución de peso molecular de al menos 2,3, una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄ @ 125°C) de al menos 15 y una PRR de al menos 20.
- 10 2. El interpolímero de la reivindicación 1, en donde el interpolímero tiene (a) una relación en peso de etileno a α -olefina dentro de un intervalo de 90:10 a 10:90, siendo la α -olefina una α -olefina C₃₋₂₀ y (b) un contenido de monómero dentro de un intervalo de 0 a 25 por ciento en peso, basado en el peso del interpolímero.
3. El interpolímero de la reivindicación 1, en donde el interpolímero tiene una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄ @ 125°C) dentro de un intervalo de 0,5 a 200.
- 15 4. El interpolímero de la reivindicación 1, en donde el interpolímero tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 2,0.
5. El interpolímero de la reivindicación 4, en donde la distribución de peso molecular es al menos 2,5 y la PRR es al menos 8.
- 20 6. El interpolímero de la reivindicación 1, en donde el interpolímero es un interpolímero de etileno/ α -olefina/1-octeno con una distribución de peso molecular de al menos 2,3 una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄ @ 125°C) de al menos 15 y una PRR de al menos 20.
7. El interpolímero de la reivindicación 1, en donde el interpolímero es un copolímero de etileno/1-octeno con una distribución de peso molecular de al menos 2,3 una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄ @ 125°C) de al menos 5.
- 25 8. El interpolímero de reivindicación 2, en donde la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, p-metil-estireno y mezclas de los mismos, y el monómero de dieno opcional se selecciona del grupo que consiste en 5-etiliden-2-norborneno, 5-viniliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 1,4-hexadieno, 1,3-pentadieno, 7-metil-1,6- octadieno, 1,3-butadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno y mezclas de los mismos.
- 30 9. Un proceso para preparar un interpolímero de etileno/ α -olefina de la reivindicación 1, comprendiendo el proceso:
- poner en contacto etileno, al menos un monómero de α -olefina y opcionalmente al menos un monómero de dieno con un catalizador y un cocatalizador activador en condiciones suficientes para conseguir una conversión de etileno de al menos 60 por ciento en peso, incluyendo las condiciones una temperatura de al menos 70 °C y, opcionalmente, en presencia de una cantidad efectiva de hidrógeno, siendo la cantidad suficiente para mantener una
- 35 PRR de interpolímero de al menos ocho, siendo el catalizador un complejo metálico de geometría impedida.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde la cantidad de hidrógeno es mayor que 0 por ciento en moles, pero menor que 0,10 por ciento en moles, basada en el total del contenido de monómero más el contenido de hidrógeno.
- 40 11. El proceso de la reivindicación 9, en donde el catalizador se selecciona grupo que consiste en (t-butil-amido)- dimetil (η^5 -2 -metil-s-indacen-1-il) silano-titanio (IV) dimetilo, (t-butilamido)-dimetil-(η^5 -2-metil-s-indacen-1-il)silano-titanio (II) 1,3-pentadieno y (t-butilamido) dimetil- (η^5 -2-metil-s-indacen-1-il)silano-titanio (II) 2,4-hexadieno o un grupo catalizador B seleccionado de (t-butilamido)-dimetil(η^5 -2,3-dimetilindenil)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (t-butil-amido)-dimetil(η^5 -2,3-dimetil-s-indacen-1-il)silanotitanio (IV) dimetilo y mezclas de los mismos.
12. El proceso de la reivindicación 9, en donde el cocatalizador activador es tris(pentafluorofenil) borano.
- 45 13. El proceso de la reivindicación 9, en donde el interpolímero tiene un contenido de etileno de 20 a 95 por ciento en peso (% en peso), un contenido de α -olefina de 80 a 5 % en peso, siendo la α -olefina una α -olefina C₃₋₂₀, y opcionalmente un contenido de monómero de dieno dentro de un intervalo de 0 a 25 por ciento en peso, basados todos los porcentajes en el peso del interpolímero y sumando un total de 100 % en peso.
14. El proceso de la reivindicación 9, en donde el interpolímero es amorfo.
- 50 15. El proceso de la reivindicación 9, en donde el interpolímero es al menos parcialmente cristalino y la temperatura es al menos 80°C y la conversión de etileno es al menos 80%.

16. Una composición de mezcla de polímeros, comprendiendo la composición más de 50 partes en peso de una resina de poliolefina cristalina y menos de 50 partes en peso del interpolímero de la reivindicación 1, siendo la cantidad total de resina de poliolefina cristalina y de interpolímero 100 partes en peso.

5 17. Una composición termoplástica vulcanizada, comprendiendo la composición de 60 a menos de 10 partes en peso de una resina de poliolefina cristalina y de 40 a más de 90 partes en peso del interpolímero de la reivindicación 1, en la que el interpolímero está al menos parcialmente reticulado de tal modo que la composición tiene un contenido en gel de al menos 70 %, basado en el peso del interpolímero, siendo la cantidad total de resina de poliolefina cristalina y de interpolímero 100 partes en peso.