(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 750 378**

(51) Int. Cl.:

C08F 8/32 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2012** **PCT/US2012/027683**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012** **WO12134718**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2012** **E 12765215 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019** **EP 2688920**

(54) Título: **Poliolefina funcionalizada con amina y métodos para su preparación**

(30) Prioridad:

25.03.2011 US 201113072189
23.05.2011 EP 11167022

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HAGADORN, JOHN, R.;
CROWTHER, DONNA, J.;
GANESH, RENUKA, N. y
BRANT, PATRICK

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 750 378 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

Poliolefina funcionalizada con amina y métodos para su preparación

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la funcionalización de poliolefinas terminadas en vinilo por reacción con una alquilamina y un catalizador de amida de metal de transición.

Antecedentes de la invención

Los métodos para la producción de poliolefinas con grupos funcionalizados terminales son típicamente procedimientos de múltiples etapas que a menudo crean subproductos no deseados y consumo de agentes reaccionantes y energía. Para revisiones de métodos para formar poliolefinas funcionalizadas terminales, véase: (a) S. B. Amin y T. J. Marks *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, pág. 2006-2025; (b) T. C. Chung *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, pág. 39-85; (c) R. G. Lopez, F. D'Agosto, C. Boisson Prog. *Polym. Sci.* 2007, 32, pág. 419-454. Sería conveniente un procedimiento con un número de etapas reducido, incluso una etapa.

La patente de EE.UU. Nº 4 110 377 describe aminas alifáticas secundarias alquiladas con alfa-olefinas, tales como etileno, propileno, hexeno y undeceno. Igualmente, varias referencias bibliográficas describan la hidroaminoalquilación de olefinas usando diferentes catalizadores (Véase, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, pág. 14940-14941; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, pág. 8361-8365; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, pág. 4892-4894; *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* (2009), 67(8), pág. 843-844; *Angewandte Chemie, International Edition* (2009), 48(6), pág. 1153-1156; *Tetrahedron Letters* (2003), 44(8), pág. 1679-1683; *Synthesis* (1980), (4), pág. 305-306).

En el contexto de la hidroaminoalquilación de olefinas, p. ej., en *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 6690-6691, se describe una adición catalizada por tántalo de enlaces α-C-H de *N*-alquil-arilamina a través de olefinas usando olefinas mono y 2,2-disustituidas de bajo peso molecular y aril-metil-aminas para formar la inserción ramificada.

En *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 1178-1187 se describe la síntesis de aminas secundarias por reacción estequiométrica de *N*-bencilidenmetilamina, es decir, una imina, con compuestos de organolitio poliméricos.

El documento US 2009/0318644 A1 se refiere a un cooligómero que tiene un Mn de 300 a 30 000 g/mol que comprende de 10 a 90% en moles de propileno y de 10 a 90% en moles de etileno.

Sin embargo, ninguna de las referencias anteriores describe la funcionalización de poliolefinas, en particular poliolefinas que tienen Mn por encima de 500 g/mol que tengan grandes cantidades de grupos vinilo terminales.

El documento USSN 12/487 739, presentado el 19 de junio, 2009 describe algunos polímeros terminados en vinilo que están funcionalizados, para usar en aplicaciones de lubricantes.

El documento USSN 12/143 663, presentado el 20 de junio, 2008 describe ciertos polímeros terminados en vinilo que están funcionalizados en el documento USSN 12/487 739, presentado el 19 de junio, 2009.

El documento USSN 12/488 093, presentado el 19 de junio, 2009 describe un procedimiento para funcionalizar homo o copolímero de propileno, que comprende poner en contacto un catalizador de metátesis de alquenos con un alqueno que contiene heteroátomo y un homo o copolímero de propileno que tiene insaturación terminal.

Además, se ha descrito la síntesis de poli(propileno) terminado en vinilo isotáctico en Weiqing Weng, Eric J. Markel, Armenag H. Dekmezian, *Macomol Rapid Commun* 2000 21, pág. 1103-1107.

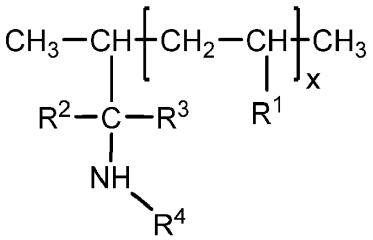
Por lo tanto, es necesario desarrollar un medio para proporcionar poliolefinas funcionalizadas (en particular funcionalizadas en el extremo) mediante reacciones eficaces, en particular reacciones con buena conversión, preferiblemente en condiciones de reacción suaves con un número mínimo de etapas, preferiblemente una o dos etapas. La presente invención usa catalizadores de amida de metal de transición para introducir grupos amina tanto por una vía comercialmente económica como una vía "económica en átomos", en poliolefinas funcionalizadas en el extremo.

Las poliolefinas terminalmente funcionalizadas que presentan un grupo terminal químicamente reactivo o polar tienen interés para usar en una amplia variedad de aplicaciones como compatibilizadores, modificadores de la capa de unión, tensioactivos, adhesivos y modificadores de la superficie. En la presente memoria se describe un nuevo método para su preparación por reacción de poliolefinas terminadas en vinilo con alquilaminas en presencia de un catalizador de amida de metal de transición. Este método es útil para una variedad de poliolefinas terminadas en vinilo, que incluyen polipropileno isotáctico (iPP), polipropileno atáctico (aPP), copolímero de etileno y propileno (EP), polietileno (EP) y en particular copolímeros de propileno con comonómeros alfa-olefinas más grandes tales como buteno, hexeno, octeno, etc. La poliolefina terminada en vinilo útil en la presente memoria puede ser lineal o ramificada.

Compendio de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para funcionalizar poliolefinas, que comprende poner en contacto un catalizador de amida de metal de transición con una alquilamina (tal como una amina secundaria) y una o más poliolefinas terminadas en vinilo.

La invención se refiere a poliolefinas funcionalizadas con amina representadas por la fórmula:



donde R^1 es hidrógeno, o un grupo C_1 a C_{18} (preferiblemente metilo, etilo, butilo, hexilo u octilo); R^2 y R^3 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo C_1-C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20}; R^4 es un grupo arilo, arilo sustituido, alquilo o alquilo sustituido, preferiblemente un grupo alquilo o alquilo sustituido C_1-C_{20}, o arilo o arilo sustituido C_6 a C_{20}; y x es un número mayor que 12, preferiblemente de 12 a 5000, preferiblemente de 15 a 2500, preferiblemente de 20 a 2000.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (120°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de aPP terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo. 1 de la Tabla 1).

La figura 2 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (28°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de aPP terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo 2 de la Tabla 1).

La figura 3 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (28°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de aPP terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo 3 de la Tabla 1).

La figura 4 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (120°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de iPP terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo 4 de la Tabla 1).

La figura 5 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (122°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de iPP terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo 5 de la Tabla 1).

La figura 6 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (120°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de iPP terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo 6 de la Tabla 1).

La figura 7 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (120°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de PE terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo 7 de la Tabla 1).

La figura 8 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (112°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de PE terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo 8 de la Tabla 1).

La figura 9 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (120°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NMe_2)_5$ de copolímero de EP terminado en vinilo con N-metilanilina (Ejemplo 9 de la Tabla 1).

La figura 10 es un espectro de RMN ^{1}H de 500 MHz (120°C en D_2-tetracloroetano) del producto formado por la reacción catalizada por $Ta(NEt_2)_2Cl_3$ de 1-octadeceno con N-metilanilina (Ejemplo 10 de la Tabla 1).

Descripción detallada

Un polímero de propileno es un polímero que tiene al menos 50% en moles de propileno y un polímero de etileno es un polímero que tiene al menos 50% en moles de etileno. Una "olefina", alternativamente denominada "alqueno", es un compuesto lineal, ramificado o cíclico de carbono e hidrógeno que tiene al menos un doble enlace. Para los fines de esta memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas a la misma, cuando se hace referencia a un polímero o copolímero que comprende una olefina, incluyendo, pero no limitado a etileno, propileno y buteno, la olefina presente en dicho polímero o copolímero es la forma polimerizada de la olefina. Por ejemplo, cuando se dice que un copolímero tiene un contenido de "etileno" de 35% en peso a 55% en peso, se entiende que la unidad monomérica en el copolímero deriva de etileno en la reacción de polimerización y dichas unidades derivadas están presentes en 35% en peso a 55% en peso, basado en el peso del copolímero. Un "polímero" tiene dos o más unidades monoméricas iguales o diferentes. Un "copolímero" es un polímero que tiene dos o más unidades monoméricas que son diferentes entre sí. Un "terpolímero" es un polímero que tiene tres unidades monoméricas que son diferentes entre sí. El término "diferente" cuando se usa para referirse a unidades monoméricas indica que las unidades

monoméricas difieren entre sí en al menos un átomo o son isoméricamente diferentes. Por consiguiente, la definición de copolímero, como se usa en la presente memoria, incluye terpolímeros y similares. Un oligómero típicamente es un polímero que tiene un peso molecular bajo (tal como un Mn de menos de 25 000 g/mol, preferiblemente menos de 2 500 g/mol) o un número bajo de unidades monoméricas (tal como 75 unidades monoméricas o menos).

Como se usa en la presente memoria, Mn es el peso molecular medio numérico (medido por RMN ^{1}H salvo que se indique lo contrario), Mw es el peso molecular medio ponderado (medido por cromatografía de permeabilidad en geles), y Mz es el peso molecular medio z (medido por cromatografía de permeabilidad en geles), % en peso es el porcentaje en peso, y % en moles es el porcentaje en moles. Salvo que se indique otra cosa, la distribución de pesos moleculares (MWD) es Mw (medido por cromatografía de permeabilidad en geles) dividido entre Mn (medido por RMN ^{1}H). Salvo que se indique otra cosa, todas las unidades de pesos moleculares (p. ej., Mw, Mn, Mz) son g/mol.

Una alfa olefina "superior" es una alfa olefina lineal, ramificada o cíclica que tiene al menos 4 átomos de carbono. Para los fines de esta invención el etileno y estireno son alfa olefinas.

Como se usa en la presente memoria, el esquema de numeración para los grupos de la Tabla Periódica de los Elementos es la nueva notación como se expone en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985).

Los radicales sustituidos (tales como alquilos sustituidos o arilos sustituidos) son radicales en los que al menos un átomo de hidrógeno se ha sustituido por al menos heteroátomo, o al menos un grupo funcional tal como NR^*_2, OR^*, SeR^*, TeR^*, PR^*_2, AsR^*_2, SbR^*_2, SR^*, BR^*_2, SiR^*_3, GeR^*_3, SnR^*_3, PbR^*_3, y similares o donde al menos un átomo o grupo no hidrocarbonado se ha insertado dentro del radical, tal como -O-, -S-, -Se-, -Te-, -N(R*)-, =N-, -P(R*)-, =P-, -As(R*)-, =As-, -Sb(R*)-, =Sb-, -B(R*)-, =B-, $-Si(R^*)_2-$, $-Ge(R^*)_2-$, $-Sn(R^*)_2-$, $-Pb(R^*)_2-$, y similares, donde R* es independientemente un radical hidrocarbilo o halogenocarbilo, y dos o más R* se pueden unir entre sí para formar una estructura de anillo cíclica o policíclica saturada, parcialmente insaturada o aromática, sustituida o no sustituida.

Las siguientes abreviaturas se pueden usar a lo largo de esta memoria descriptiva: Me es metilo, Ph es fenilo, Et es etilo, Pr es propilo, iPr es isopropilo, n-Pr es propilo normal, Bu es butilo, iBu es isobutilo, tBu es butilo terciario, p-tBu es para-butilo terciario, nBu es butilo normal, TMS es trimetilsililo, TIBAL es triisobutilaluminio, TNOAL es triisobutil-n-octilaluminio, MAO es metilalumoxano, Cp es ciclopentadienilo, Ind es indenilo, Flu es fluorenilo, pMe es para-metilo, Ar* es 2,6-diisopropilarilo, Bn es bencilo, THF es tetrahidrofurano, TA o t.a. es temperatura ambiente y tol es tolueno.

En una realización preferida, esta invención se refiere a un procedimiento para funcionalizar poliolefinas, que comprende poner en contacto un catalizador de amida de metal de transición con una alquilamina (tal como una amina secundaria, diamina o triamina) y una o más poliolefinas terminadas en vinilo, en donde:

1) la amida de metal de transición está representada por la fórmula: $M(NR^5R^6)_xX_yL_z$, donde M es un metal de transición del grupo 3, 4, 5 o 6 o un metal lantánido o actínico de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como escandio, itrio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, cerio, torio o uranio, preferiblemente tántalo o circonio, preferiblemente tántalo; R^5 y R^6 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido o uno arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que contiene entre 1-20 átomos de carbono o un arilo sustituido o no sustituido que contiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de R^5 y R^6 no es hidrógeno; x + y es 3, 4, 5 o 6; x es 1, 2, 3, 4, 5 o 6; y es 0, 1, 2, 3 o 4; z es 0, 1, 2 o 3; X es un ligando aniónico seleccionado de haluros, alcóxidos, fenolatos, amidinatos, amidatos, acetato y sulfonatos; L es una base de Lewis neutra, tal como tetrahidrofurano o dimetilamina;

2) la alquilamina es preferiblemente una amina secundaria C_2 a C_{40}, representada por la fórmula: HNR^9_2, en donde cada R^9 es, independientemente un grupo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20}; preferiblemente la amina secundaria está representada por la fórmula: $R^4NHCH(R^2)(R^3)$, donde R^2 es, independientemente, hidrógeno, un grupo C_1-C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{20}, R^3 es, independientemente, un grupo C_1-C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{20}, y R^4 es un grupo arilo o alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{20} o uno arilo C_6 a C_{20}; y

3) la poliolefina terminada en vinilo tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95%.

Procedimiento para funcionalizar poliolefinas

Esta invención se refiere a un procedimiento para funcionalizar poliolefinas que comprende poner en contacto un catalizador de amida de metal de transición con una amina secundaria y una o más poliolefinas terminadas en vinilo.

Los reaccionantes típicamente se combinan en un recipiente de reacción a una temperatura de 40 a 300°C (preferiblemente de 60 a 220°C, preferiblemente de 80 a 220°C, preferiblemente de 100 a 220°C, preferiblemente de 140 a 200°C). Igualmente, los reaccionantes típicamente se combinan a una presión de hasta 1000 MPa

(preferiblemente de 0.5 a 500 MPa, preferiblemente de 1 a 250 MPa). Igualmente, los reaccionantes típicamente se combinan con un tiempo de permanencia de 1 minuto a 200 horas, (preferiblemente de 10 minutos a 200 horas, preferiblemente de 30 minutos a 24 horas, preferiblemente de 60 minutos a 12 horas).

Típicamente, se cargan en el reactor de aproximadamente 0.7 a aproximadamente 4.0, preferiblemente de 0.8 a 2.6, preferiblemente de aproximadamente 1.0 a aproximadamente 2.0, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1.1 a aproximadamente 1.7 moles de la alquilamina por mol de poliolefina terminada en vinilo cargada.

Típicamente, se cargan en el reactor de 0.00001 a 0.1 moles, preferiblemente de 0.0001 a 0.02 moles, preferiblemente de 0.0005 a 0.01 de catalizador de amida de metal de transición por mol de poliolefina terminada en vinilo cargada.

El procedimiento de funcionalización típicamente es un procedimiento en disolución o un procedimiento en masa, aunque puede ser un procedimiento a alta presión. Se prefieren los procedimientos homogéneos (tales como un procedimiento en disolución). (Un procedimiento homogéneo se define que es un procedimiento donde al menos 90% en peso del producto es soluble en el medio de reacción). Un procedimiento homogéneo en masa es particularmente preferido. (Un procedimiento en masa se define que es un procedimiento donde la concentración de reaccionante en todas las alimentaciones al reactor es 70% en volumen o más). Alternativamente, no hay disolvente o diluyente presente o añadido en el medio de reacción (excepto por las pequeñas cantidades usadas como vehículo para el catalizador u otros aditivos, o cantidades encontradas típicamente en los reaccionantes; p. ej., propano en el propileno).

Los diluyentes/disolventes adecuados para el procedimiento incluyen líquidos inertes, no coordinantes. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano, y sus mezclas; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y sus mezclas tal como se pueden encontrar en el mercado (Isopar™); hidrocarburos perhalogenados, tales como alcanos C_{4-10} perfluorados, clorobenceno, y compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, mesitileno y xileno. En una realización preferida, la concentración de alimentación para el procedimiento es 60% en vol. de disolvente o menos, preferiblemente 40% en vol. o menos, preferiblemente 20% en vol. o menos, preferiblemente de 1 a 20% en vol. Alternativamente, el disolvente está presente en 0% en vol.

El procedimiento puede ser discontinuo, semicontinuo o continuo. Como se usa en la presente memoria, el término continuo significa un sistema que opera sin interrupción o suspensión. Por lo tanto, un procedimiento continuo es uno donde hay adición continua y extracción de reaccionantes y productos del sistema del reactor. Los procedimientos continuos pueden trabajar en estado estacionario, es decir, la composición de efluente permanece fija con el tiempo si el caudal, temperatura/presión y composición de la alimentación permanecen invariables. Por ejemplo, un procedimiento continuo para producir un polímero sería uno donde los reaccionantes se introducen de forma continua en uno o más reactores y el producto polimérico se extrae de forma continua.

En una realización preferida, la productividad del procedimiento es al menos 100 g de poliolefina funcionalizada con amina por mmol de catalizador por hora, preferiblemente al menos 5000 g/mmol/hora, preferiblemente al menos 10 000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 300 000 g/mmol/h.

En una realización preferida, el rendimiento del catalizador es al menos 50 moles de poliolefina funcionalizada con amina por mol de catalizador de amida de metal, preferiblemente 100 moles de poliolefina funcionalizada con amina por mol de catalizador de amida de metal, preferiblemente 200 moles de poliolefina funcionalizada con amina por mol de catalizador de amida de metal.

Esta invención se refiere además a un procedimiento, preferiblemente un procedimiento en línea, preferiblemente un procedimiento continuo, para producir poliolefina funcionalizada, que comprende introducir monómero olefínico (tal como un alquilo C_1 a C_{20}, preferiblemente etileno y/o propileno) y sistema catalítico (como se describe a continuación) en un reactor, obtener un efluente del reactor que contiene poliolefina terminada con vinilo, opcionalmente separar (tal como lavado por barrido) el disolvente, monómero no usado y/u otros productos volátiles, obtener la poliolefina terminada en vinilo (tal como las descritas en la presente memoria), introducir la poliolefina terminada en vinilo, catalizador de amida de metal de transición (como se describe en la presente memoria) y la alquilamina (como se describe en la presente memoria) en una zona de reacción (tal como un reactor, una extrusora, una tubería y/o una bomba) y obtener la poliolefina funcionalizada (como las que se describen en la presente memoria).

Los procedimientos descritos en la presente memoria se pueden llevar a cabo en cualquier reactor, tal como un reactor de tanque agitado continuo, reactor discontinuo, tubular, reactor de flujo de pistón, extrusora reactiva, tubería o bomba, o más de un reactor trabajando en serie o en paralelo. Estos reactores pueden tener o no tener enfriamiento interior y la alimentación de monómero se puede refrigerar o no. Los procedimientos de polimerización y funcionalización descritos en la presente memoria operan bien en reactores autoclave y tubulares. Típicamente, los reactores de autoclave útiles tienen relaciones de longitud a diámetro de 1:1 a 20:1 y están equipados con un agitador de múltiples palas de alta velocidad (hasta 1500 RPM). Las presiones del autoclave son típicamente

menores de 260 MPa. Cuando el autoclave tiene una relación de longitud a diámetro baja (tal como menor que 4), los reaccionantes típicamente se inyectan en solo una posición. Pero también es posible la inyección en dos o más posiciones en el autoclave. Por ejemplo, en los reactores donde la relación de longitud a diámetro es aproximadamente 4-20, el reactor puede contener hasta seis posiciones de inyección diferentes. Además, en los autoclaves más grandes, uno o más dispositivos de fijación laterales soportan el agitador de alta velocidad. Estos dispositivos de fijación también pueden dividir el autoclave en dos o más zonas. Las palas de mezclado en el agitador pueden diferir de una zona a otra para permitir el flujo tubular o la mezcla total, independientemente en gran medida, de las zonas separadas. Dos o más autoclaves con una o más zonas pueden estar conectados en serie para ajustar a medida la estructura o propiedades del producto.

Los reactores tubulares también son adecuados para usar en esta invención. Los reactores tubulares preferidos están equipados con enfriamiento externo y uno o más puntos de inyección a lo largo de la zona de reacción (tubular). Como en los autoclaves, estos puntos de inyección sirven como puntos de entrada para las mezclas de reaccionantes de los mismos. En los reactores tubulares, el enfriamiento externo permite una mayor conversión con respecto a un autoclave, donde la baja relación de superficie a volumen dificulta cualquier eliminación significativa de calor. Los reactores tubulares tienen una válvula de salida especial que puede enviar una onda de choque de presión hacia atrás a lo largo del tubo. La onda de choque ayuda a desalojar cualquier residuo que se haya formado sobre las paredes del reactor durante la operación. Otra forma de abordar los depósitos de la pared es fabricar el tubo con superficies internas lisas y sin pulir. Los reactores tubulares preferidos pueden operar a presiones de hasta 360 MPa y preferiblemente tienen longitudes de 100-2000 metros y diámetros interiores normalmente menores de 10 cm.

Las poliolefinas funcionalizadas con amina descritas en la presente memoria se pueden convertir adicionalmente en derivados funcionalizados con amina terciaria (p. ej., poliolefina-$NR^iR^jR^k$, donde R^i, R^j, R^k son cada uno un grupo alquilo o arilo) o derivados funcionalizados con amonio (p. ej., poliolefina-$NR^wR^xR^yR^z$, donde R^w, R^x, R^y, R^z son cada uno un hidrógeno, alquilo, o grupo arilo, preferiblemente un alquilo C_1 a C_{100} o un arilo C_6 a C_{100}) usando química de transformación de grupos funcionales orgánicos típicos tal como se describe en *Organic Chemistry* 2ª Edición, 1991, Prentice Hall, autor L. G. Wade, Jr.).

Catalizadores de amida de metal de transición

Los catalizadores de amida de metal de transición incluyen amidos de metales del grupo 3, 4, 5 o 6 y complejos del grupo 3, 4, 5 o 6 que reaccionan (típicamente con aminas y/o amidas de metal del grupo 1 o 2) para formar amidos de metales, los ejemplos de estos últimos incluyen alquilos de tántalo, cloruros de alquilo de tántalo mixtos, imidos de metal del grupo 4 y 5, $TaMe_5$, $TaMe_3Cl_2$, $TaBn_5$, $ZrBn_4$, y $ZrBn_2Cl_2(OEt_2)_n$, donde n es de 0 a 10 y Bn es bencilo, Me es metilo, y Et es etilo. En particular, los complejos de metales del grupo 4 y 5 que contienen al menos dos grupos amido donde un amido se define como un ligando iónico R^5R^6N, seleccionándose R^5 y R^6 independientemente de arilos no sustituidos o sustituidos o alquilos no sustituidos o sustituidos, donde R^5 y R^6 pueden estar unidos en un sistema de anillo. Dos amidos también pueden estar unidos covalentemente para dar un catalizador de amida de metal de transición que contiene un grupo diamida.

En una realización preferida, el catalizador de amida de metal de transición está representado por la fórmula: $M(NR^5R^6)_xX_yL_z$,

donde M es un metal de transición del grupo 3, 4, 5 o 6 o un metal lantánido o actínido de la Tabla Periódica de los Elementos preferiblemente un metal del grupo 4 o 5, preferiblemente un metal del grupo 5, preferiblemente escandio, itrio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, cerio, torio o uranio, preferiblemente tántalo o circonio, preferiblemente tántalo;

R^5 y R^6 son cada uno, independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que contiene entre 1-20 átomos de carbono (preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono) o un arilo sustituido o no sustituido que contiene de 6 a 20 átomos de carbono (preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono), preferiblemente R^5 y R^6 son cada uno, independientemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo, xililo, (los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituido con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}, tal como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido), donde R^5 y R^6 pueden estar unidos en un sistema de anillo, preferiblemente un anillo aromático o no aromático, sustituido o no sustituido, de 5 o 6 miembros, tal como piperidinilo sustituido o no sustituido, o pirazolilo sustituido o no sustituido;

con la condición de que al menos uno de R^5 y R^6 no es hidrógeno, preferiblemente tanto R^5 como R^6 no son hidrógeno;

x + y es 3, 4, 5 o 6 (preferiblemente x+y es 4 o 5, preferiblemente 5);

x es 1, 2, 3, 4, 5, 6 (preferiblemente x es 2, 3, 4 o 5, preferiblemente 5);

y es 0, 1, 2, 3 o 4 (preferiblemente y es 0, 2 o 3, preferiblemente 0 o 2);

z es 0, 1, 2 o 3;

L es una base de Lewis neutra, tal como tetrahidrofurano o dimetilamina; y

X es un ligando aniónico, tal como uno o más haluros, alcóxidos, fenolatos, amidinatos, amidatos, acetato o sulfonatos.

En una realización preferida, x+y es igual al número de oxidación de M, preferiblemente el número de oxidación de M es 3, 4, 5 o 6, preferiblemente 4 o 5, preferiblemente 5.

En una realización preferida, z es 0. En otra realización preferida, x es 0 y z es 0.

En una realización preferida, M es Ta, R^5 y R^6 son, independientemente, metilo, etilo, propilo, butilo o hexilo, x es 5 o 2, y es 0 o 3, z es 0.

En una realización preferida, NR^5R^6 es un grupo piperidinilo sustituido o no sustituido, preferiblemente sustituido con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}.

En una realización preferida, M es Ta, x es 5 o 2, y es 0 o 3, z es 0, y NR^5R^6 es un grupo piperidinilo sustituido o no sustituido, preferiblemente sustituido con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}.

Un piperidinilo sustituido es un grupo piperidina donde al menos un hidrógeno del anillo de piperidina (sea de un átomo de carbono o nitrógeno) se ha sustituido por un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomo. Los grupos hidrocarbilo preferidos incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo y octilo. En algunas realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo en el grupo piperidina pueden formar anillos.

Un pirazolilo sustituido es un grupo pirazol donde al menos un hidrógeno del anillo de pirazol (sea de un átomo de carbono o nitrógeno) se ha sustituido por un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomo. Los grupos hidrocarbilo preferidos incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo y octilo. En algunas realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo en el grupo pirazol pueden formar anillos.

Otros catalizadores de amida de metal de transición útiles incluyen los compuestos descritos en *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, pág. 14940-14941; *J. Am. Chem. Soc*. 2007, 129, pág. 6690-6691; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, pág. 8361-8365; y *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, pág. 4892-4894.

En una realización preferida, el catalizador de amida de metal de transición es uno o más de: pentakis(dimetilamido)tántalo ($Ta(NMe_2)_5$), $Ta(NEt_2)_2Cl_3$, $Zr(NMe_2)_4$, $Hf(NMe_2)_4$, $Zr(NEt_2)_4$, $Hf(NEt_2)_2Cl_2$, y $Zr(NMe_2)_2Cl_2$(dimetoxietano).

Alquilaminas

Las alquilaminas útiles en el procedimiento descrito en la presente memoria incluyen aminas secundarias que tienen al menos un hidrógeno unido a un carbono que está directamente unido al nitrógeno de la amina. Los ejemplos de aminas secundarias que tienen al menos un hidrógeno unido a un carbono que está directamente unido al nitrógeno de amina incluyen N-metilanilina, N-etilanilina y dietilamina.

Preferiblemente, la amina secundaria es una amina secundaria C_2 a C_{40}, representada por la fórmula: $HNR^9{}_2$, en donde cada R^9 es, independientemente, un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo o xililo, los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}, tales como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido. Preferiblemente, la amina secundaria se representa por la fórmula: $R^4NHCH(R^2)(R^3)$, donde:

R^2 es, independientemente, hidrógeno, un grupo C_1-C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{20} (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo o xililo, los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}, tales como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido;

R^3 es, independientemente, un grupo C_1-C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{20} (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo o xililo, los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}, tales como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido; y

R^4 es un grupo alquilo o arilo, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{20} o un grupo arilo C_6 a C_{20} (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo o xililo, los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituidos con uno o más grupos alquilo

C_1 a C_{20}, tales como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido.

Las aminas secundarias particularmente preferidas incluyen aminas secundarias N-metil-sustituidas, tales como N-metilanilina y metilhexilamina.

Las alquilaminas útiles en el procedimiento descrito en la presente memoria también incluyen diaminas representadas por la fórmula: D_c-Q^b-$(A)_2$, donde Q es un elemento del grupo 14 o 15, preferiblemente C, N, P o Si, preferiblemente C o N, preferiblemente N, D es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o A, A es un grupo amina primaria, secundaria o terciaria sustituida o no sustituida o un hidrocarbilo que contiene un grupo amina primaria, secundaria o terciaria sustituida o no sustituida, b es la valencia de Q y es 3 o 4, y cuando b es 3, c es 1 y cuando b es 4, c es 2, donde A puede estar unido a Q por cualquier átomo en el grupo A. Los ejemplos preferidos de diaminas incluyen dimetilhexanodiamina.

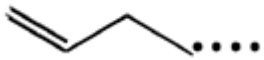
Las alquilaminas útiles en el procedimiento descrito también en la presente memoria incluyen triaminas representadas por la fórmula: D_c-Q^b-$(A)_3$, donde Q es un elemento del grupo 14 o 15, preferiblemente C, N, P o Si, preferiblemente C o N, preferiblemente N, D es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o A, A es un grupo amina primaria, secundaria o terciaria sustituida o no sustituida o un hidrocarbilo que contiene un grupo amina primaria, secundaria o terciaria sustituida o no sustituida, b es la valencia de Q y es 3 o 4, y cuando b es 3, c es 0 y cuando b es 4, c es 1, donde A puede estar unido a Q por cualquier átomo en el grupo A. Los ejemplos preferidos de triaminas incluyen $N(CH_2CH_2NMe)_3$.

Materiales que contienen vinilo

El procedimiento de esta invención se puede usar en cualquier polímero que contiene vinilo, tal como un copolímero de alfa-olefina-dieno o un polidieno. En una realización preferida, el copolímero de alfa-olefina-dieno tiene un Mn de 300 g/mol o más (preferiblemente 1000 g/mol o más, preferiblemente de 1500 a 250 000 g/mol) y comprende una alfa-olefina C_2 a C_{20} (tal como etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno y/o deceno) y un dieno C_4 a C_{20}, (tal como un alfa-omega-dieno, preferiblemente, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,3-butadieno). En una realización alternativa, el polímero de polidieno tiene un Mn de 300 g/mol o más (preferiblemente 1000 g/mol o más, preferiblemente de 1500 a 250 000 g/mol) y comprende uno o más dienos C_4 a C_{12}, (tal como un alfa-omega-dieno, preferiblemente, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,3-butadieno). En una realización preferida, estos copolímeros de alfa-olefina-dieno funcionalizados con amina y polidienos tienen al menos 5 grupos amina por cadena, preferiblemente al menos 10 grupos amina por cadena, tienen al menos 15 grupos amina por cadena, preferiblemente al menos 20 grupos amina por cadena, tienen al menos 30 grupos amina por cadena, preferiblemente al menos 50 grupos amina por cadena. Estos copolímeros de alfa-olefina-dieno funcionalizados con amina o polidienos se pueden usar en cualquier aplicación descrita en la presente memoria.

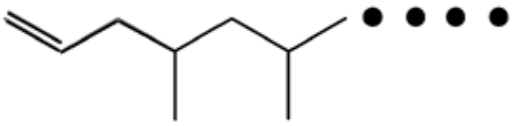
Poliolefinas terminadas en vinilo

El procedimiento de esta invención se lleva a cabo con poliolefinas terminadas en vinilo. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma, "extremos de cadena alilo" (también denominado "terminación de vinilo", "grupo extremo vinilo alílico", "extremos de cadena vinilo" o "contenido de vinilo") se define que es un polímero que tiene al menos un extremo representado por la fórmula I:



grupo terminal vinilo alílico

donde "••••" representa la cadena de polímero. En una realización preferida el extremo de la cadena de alilo está representado por la fórmula II:

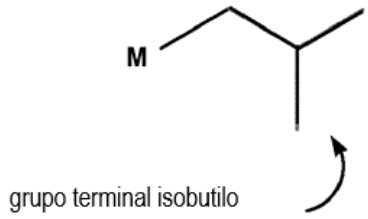


grupo terminal vinilo alílico

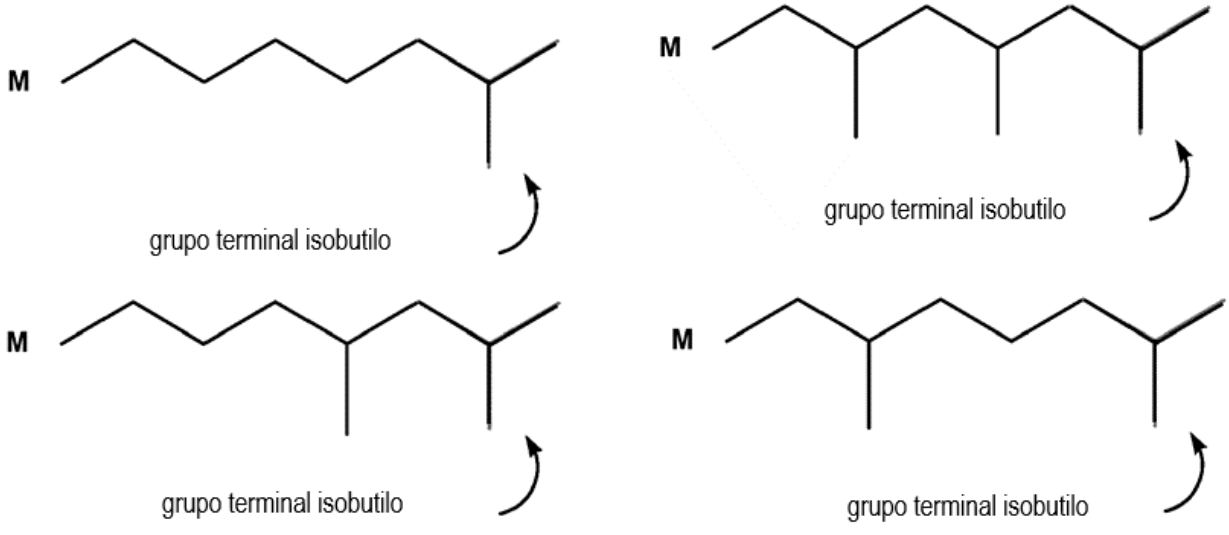
La cantidad de extremo de cadena alilo se determina usando RMN ^1H a 120ºC usando tetracloroetano deuterado como disolvente en una máquina a 500 MHz, y en casos seleccionados se confirma por RMN ^{13}C. Resconi ha descrito asignaciones de protón y carbono (tetracloroetano perdeuterado se usó solo para los espectros de protón mientras que se usó una mezcla 50:50 de tetracloroetano normal y perdeuterado para los espectros de carbono;

todos los espectros se registraron a 100ºC en un espectrómetro Bruker AM 300 que operaba a 300 MHz para protón y 75,43 MHz para carbono) para polímeros de propileno terminados en vinilo en *J American Chemical Soc.*, 114, 1992, pág. 1025-1032, que son útiles en la presente memoria

"Extremo de cadena de isobutilo" se define que es un polímero que contiene al menos 1% en moles de propileno y que tiene al menos un extremo representado por la fórmula:



donde M representa la cadena de polímero. En una realización preferida, el extremo de cadena isobutilo se representa por una de las siguientes fórmulas:



donde M representa la cadena de polímero.

El porcentaje de grupos terminales isobutilo se determina usando RMN ^{13}C (como se describe en el documento WO 2009/155471 en el párrafo [0095] y [0096] excepto que los espectros tienen como referencia el desplazamiento químico del disolvente, tetracloroetano-d_2) y las asignaciones de desplazamiento químico de Resconi et al, *J Am. Chem. Soc.* 1992, 114, pág. 1025-1032 para polímeros de propileno 100% (y polímeros) y expuestos en la figura 2 para polímeros de E-P del documento WO 2009/155471. La "relación de extremo de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico" se define que es la relación del porcentaje de extremos de cadena isobutilo al porcentaje de extremos de cadena alilo.

El procedimiento de esta invención se puede poner en práctica con cualquier material que contenga vinilo. Esta invención se pone en práctica con polímeros terminados en vinilo, tales como homo y copolímeros de etileno terminados en vinilo y homo y copolímeros de propileno terminados en vinilo. Muchos de estos materiales son conocidos en la técnica y se pueden funcionalizar usando los procedimientos descritos en la presente memoria, p. ej., poniendo en contacto un catalizador de amida de metal de transición (como se describe en la presente memoria) con una alquilamina (como se describe en la presente memoria) y uno o más materiales que contienen vinilo. Los polímeros terminados en vinilo incluyen homo y copolímeros de monómeros que contienen heteroátomo, así como polímeros de monómeros de olefina solo. Para el propósito de esta invención y las reivindicaciones de la misma, la expresión polímeros terminados en vinilo (también denominados poliolefinas terminadas en vinilo) incluye polímeros terminados en vinilo y copolímeros terminados en vinilo. Las poliolefinas terminadas en vinilo preferidas incluyen polipropileno isotáctico terminado en vinilo (que tiene preferiblemente un punto de fusión de 100ºC o más, preferiblemente 150ºC o más), polietileno terminado en vinilo (que tiene preferiblemente un punto de fusión de 100ºC o más, preferiblemente 115ºC o más).

En una realización preferida, cualquier poliolefina terminada en vinilo descrita en la presente memoria tiene al menos 75% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95% de extremos de cadena alilo.

En una realización preferida, cualquier poliolefina terminada en vinilo descrita en la presente memoria tiene un Mn de 200 g/mol o más, alternativamente de 200 a 60 000 g/mol, preferiblemente de 200 a 50 000 g/mol, preferiblemente de 200 a 40 000 g/mol, preferiblemente de 500 a 30 000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 10 000 g/mol.

En una realización preferida, la poliolefina terminada en vinilo usada en la presente memoria comprende al menos 10% en moles (alternativamente al menos 20% en moles, alternativamente al menos 40% en moles, alternativamente al menos 60% en moles) de una olefina C_4 o mayor (tal como buteno, penteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, preferiblemente alfa-olefina C_5 a C_{40}, tal como penteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno) y tiene: 1) al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 75%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95%; y 2) un Mn de 200 a 60 000 g/mol, preferiblemente de 200 a 50 000 g/mol, preferiblemente de 500 a 40 000 g/mol.

En una realización preferida la poliolefina terminada en vinilo es un homopolímero o copolímero que comprende una o más olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente alfa-olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, y/o 4-metilpenteno-1. En una realización preferida, la poliolefina terminada en vinilo usada en la presente memoria tiene un Mn de 200 a 60 000 g/mol, preferiblemente de 500 a 30 000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 20 000 g/mol y es un homopolímero o copolímero que comprende dos o más olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente dos o más o alfa-olefinas C_3 a C_{20}, preferiblemente dos o más de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y/o dodeceno y tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 75%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95%.

En una realización preferida, la poliolefina terminada en vinilo es un polímero que tiene un Mn de 200 a 21 000 g/mol (preferiblemente de 500 a 15 000, preferiblemente de 800 a 20 000 g/mol) que comprende una o más alfa-olefinas seleccionadas del grupo que consiste en alfa-olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno. En una realización preferida, la poliolefina terminada en vinilo es un polímero que tiene un Mn de 500 a 21 000 g/mol (preferiblemente de 700 a 21 000 g/mol, preferiblemente de 800 a 20 000 g/mol) que comprende dos o más alfa-olefinas seleccionadas del grupo que consiste en alfa-olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente alfa-olefinas C_3 a C_{20}, preferiblemente dos o más alfa-olefinas seleccionadas del grupo que consiste en etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno y tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 75%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95%.

Preferiblemente la poliolefina terminada en vinilo es un polímero de etileno, p. ej., un homopolímero de etileno o copolímero de etileno y hasta 50% en moles (preferiblemente de 0.5 a 25% en moles, preferiblemente de 1 a 20% en moles) de uno o más comonómeros alfa-olefina C_3 a C_{40}, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno. Alternativamente, la poliolefina terminada en vinilo es un polímero de propileno, p. ej., un homopolímero de propileno o copolímero de propileno y hasta 50% en moles (preferiblemente de 0.5 a 25% en moles, preferiblemente de 1 a 20% en moles) de uno o más comonómeros alfa-olefina C_2 y de C_4 a C_{40}, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en etileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno. Alternativamente, la poliolefina terminada en vinilo es un copolímero de etileno y/o propileno y una alfa-olefina C_4 a C_{40}, tal como buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno y tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 75%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95%. Alternativamente, la poliolefina terminada en vinilo es un copolímero de etileno y/o propileno y dos o más alfa-olefinas C_4 a C_{40}, tal como buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno. En una realización particularmente preferida, la poliolefina terminada en vinilo tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo, con respecto a las insaturaciones totales (preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 75%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95%) y la poliolefina terminada en vinilo es un copolímero de:

1) etileno y dos o más alfa-olefinas C_4 a C_{40}, tales como buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno; o

2) propileno y dos o más alfa-olefinas C_4 a C_{40}, tales como buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno; o

3) etileno y propileno y dos o más alfa-olefinas C_4 a C_{40}, tales como buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno,

deceno, undeceno, dodeceno; o

4) propileno y dos o más alfa-olefinas seleccionadas de buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno.

En una realización preferida, la poliolefina terminada en vinilo es un polímero que tiene un Mn mayor de 1000 g/mol (preferiblemente de 2000 a 60 000, preferiblemente de 5000 a 50 000 g/mol) que comprende una o más alfa-olefinas seleccionadas del grupo que consiste en alfa-olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno y 4-metil-penteno-1. Preferiblemente la poliolefina terminada en vinilo es un polímero de etileno, p. ej., un homopolímero de etileno o copolímero de etileno y hasta 50% en moles (preferiblemente de 0.5 a 25% en moles, preferiblemente de 1 a 20% en moles) de uno o más comonómeros alfa-olefina C_3 a C_{40}, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno y 4-metil-penteno-1. Alternativamente, la poliolefina terminada en vinilo es polímero de propileno, p. ej., un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y hasta 50% en moles (preferiblemente de 0.5 a 25% en moles, preferiblemente de 1 a 20% en moles) de uno o más comonómeros alfa-olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en etileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno y 4-metil-penteno-1 que tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo, con respecto a las insaturaciones totales (preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 75%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95%).

En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo útil en la presente memoria puede ser una o más poliolefinas terminadas en vinilo que tienen un Mn (medido por RMN ^{1}H) de 200 g/mol o más, (preferiblemente de 300 a 60 000 g/mol, de 400 a 50 000 g/mol, preferiblemente de 500 a 35 000 g/mol, preferiblemente de 300 a 15 000 g/mol, preferiblemente de 400 a 12 000 g/mol, o preferiblemente de 750 a 10 000 g/mol); y que comprenden: (i) de aproximadamente 20 a aproximadamente 99.9% en moles (preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 90% en moles, de aproximadamente 30 a aproximadamente 85% en moles, de aproximadamente 35 a aproximadamente 80% en moles, de aproximadamente 40 a aproximadamente 75% en moles, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 95% en moles) de al menos una olefina C_5 a C_{40} (preferiblemente α-olefinas C_5 a C_{30}, más preferiblemente α-olefinas C_5-C_{20}, preferiblemente, α-olefinas C_5-C_{12}, preferiblemente penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, norborneno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclooctadieno, ciclododeceno, 7-oxanorborneno, derivados sustituidos de los mismos, e isómeros de los mismos, preferiblemente hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, cicloocteno, 1,5-ciclooctadieno, 1-hidroxi-4-cicloocteno, 1-acetoxi-4-cicloocteno, 5-metilciclopenteno, ciclopenteno, norborneno, y sus respectivos homólogos y derivados, preferiblemente norborneno); y (ii) de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 80% en moles de propileno (preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 70% en moles, de aproximadamente 10 a aproximadamente 65% en moles, de aproximadamente 15 a aproximadamente 55% en moles, de aproximadamente 25 a aproximadamente 50% en moles, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 80% en moles); en donde las poliolefinas terminadas en vinilo tienen al menos 40% de extremos de cadena alilo, con respecto a las insaturaciones totales (preferiblemente al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%; al menos 80%, al menos 90%; al menos 95%); y, opcionalmente, una relación de extremo de cadena isobutilo a extremo de cadena alílico menor de 0.70:1 (preferiblemente menor de 0.65:1, menor de 0.60:1, menor de 0.50:1, o menor de 0.25:1), y además opcionalmente, una relación de extremo de cadena alilo a extremo de cadena vinilideno (determinada por RMN ^{1}H) mayor de 2:1 (preferiblemente mayor de 2.5:1, mayor de 3:1, mayor de 5:1, o mayor de 10:1), y además opcionalmente, una relación de extremo de cadena alilo a extremo de cadena vinileno mayor de 10:1 (preferiblemente mayor de 15:1, o mayor de 20:1); e incluso además opcionalmente preferiblemente sin extremos de cadena isobutilo (preferiblemente menos de 0.1% en peso extremos de cadena isobutilo). Para más información sobre poliolefinas terminadas en vinilo véase, por favor, el documento presentado simultáneamente USSN 13/072 249, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Vinyl Terminated Higher Olefin Copolymers and Methods to Produce Thereof."

En otra realización, las poliolefinas terminadas en vinilo útiles en la presente memoria pueden ser una o más poliolefinas terminadas en vinilo que tienen un Mn (medido por RMN ^{1}H) de 200 g/mol o más (preferiblemente de 300 a 60 000 g/mol, de 400 a 50 000 g/mol, preferiblemente de 500 a 35 000 g/mol, preferiblemente de 300 a 15 000 g/mol, preferiblemente de 400 a 12 000 g/mol, o preferiblemente de 750 a 10 000 g/mol) y comprenden: (i) de aproximadamente 80 a aproximadamente 99.9% en moles (preferiblemente de aproximadamente 85 a aproximadamente 99.9% en moles, más preferiblemente de aproximadamente 90 a aproximadamente 99.9% en moles) de al menos una olefina C_4 (preferiblemente 1-buteno); y (ii) de aproximadamente 0.1 a 20% en moles de propileno, preferiblemente de 0.1 a 15% en moles, más preferiblemente de 0.1 a 10% en moles; en donde el VTM tiene al menos 40% de extremos de cadena alilo con respecto a las insaturaciones totales, preferiblemente al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%; o al menos 80%; y, opcionalmente, una relación de extremos de cadena isobutilo a extremos de cadena alílicos menor de 0.70:1, menor de 0.65:1, menor de 0.60:1, menor de 0.50:1, o menor de 0.25:1, y además opcionalmente, una relación de extremos de cadena alilo a extremos de cadena vinilideno mayor de 2:1, mayor de 2.5:1, mayor de 3:1, mayor de 5:1, o mayor de 10:1, y además opcionalmente, una relación de extremos de cadena alilo a extremos de cadena vinileno mayor de 10:1 (preferiblemente mayor de 15:1, o mayor de 20:1); e incluso además opcionalmente preferiblemente sustancialmente sin extremos de cadena isobutilo (preferiblemente menos de 0.1% en peso de extremos de cadena isobutilo). Para más información sobre

dichos VTM véase, por favor, el documento presentado simultáneamente USSN 13/072 249, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Vinyl Terminated Higher Olefin Copolymers and Methods to Produce Thereof."

En realizaciones particulares en la presente memoria, la invención se refiere a una composición que comprende polímeros poliolefinas terminadas en vinilo que tienen un Mn de al menos 200 g/mol, (preferiblemente de 200 a 100 000 g/mol, preferiblemente de 200 a 75 000 g/mol, preferiblemente de 200 a 60 000 g/mol, preferiblemente de 300 a 60 000 g/mol, o preferiblemente de 750 a 30 000 g/mol) (medido por RMN ^{1}H) que comprende una o más (preferiblemente dos o más, tres o más, cuatro o más, y similares) unidades derivadas de olefina superior C_4 a C_{40} (preferiblemente C_4 a C_{30}, C_4 a C_{20}, o C_4 a C_{12}, preferiblemente buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, norborneno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclododeceno, 7-oxanorborneno, derivados sustituidos de los mismos, e isómeros de los mismos), donde el polímero de olefina superior terminado en vinilo no comprende sustancialmente unidades derivadas de propileno (preferiblemente menos de 0.1% en peso propileno); y en donde el polímero de olefina superior tiene al menos 5% (al menos 10%, al menos 15%, al menos 20%, al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%; al menos 80%, al menos 90%, o al menos 95%) de extremos de cadena alilo, con respecto a las insaturaciones totales; y opcionalmente, una relación de extremo de cadena alilo a extremo de cadena vinilideno mayor de 2:1 (preferiblemente mayor de 2.5:1, mayor de 3:1, mayor de 5:1, o mayor de 10:1); y además opcionalmente, una relación de extremo de cadena alilo a extremo de cadena vinileno mayor de 10:1 (preferiblemente mayor de 15:1, o mayor de 20:1); e incluso además opcionalmente preferiblemente sustancialmente sin extremos de cadena isobutilo (preferiblemente menos de 0.1% en peso extremos de cadena isobutilo). En algunas realizaciones, estos polímeros terminados en vinilo de olefina superior pueden comprender unidades derivadas de etileno, preferiblemente al menos 5% en moles de etileno (preferiblemente al menos 15% en moles de etileno, preferiblemente al menos 25% en moles de etileno, preferiblemente al menos 35% en moles de etileno, preferiblemente al menos 45% en moles de etileno, preferiblemente al menos 60% en moles de etileno, preferiblemente al menos 75% en moles de etileno, o preferiblemente al menos 90% en moles de etileno). Para más información sobre dichas poliolefinas terminadas en vinilo véase, por favor, el documento presentado simultáneamente USSN 13/072 288, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Vinyl Terminated Higher Olefin Polymers and Methods to Produce Thereof."

En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo útil en la presente memoria es una poliolefina ramificada que tiene un Mn de 7500 a 60 000 g/mol (y opcionalmente una Tm mayor de 60°C (preferiblemente mayor de 100°C), y/o, opcionalmente, una ΔHf mayor de 7 J/g (preferiblemente mayor de 50 J/g)) que comprende una o más alfa-olefinas (preferiblemente etileno y/o propileno y opcionalmente una alfa-olefina C_4 a C_{40}), teniendo dicha poliolefina ramificada: (i) 50% en moles o más de extremos de cadena alilo, respecto a los extremos de cadena insaturados totales (preferiblemente 60% o más, preferiblemente 70% o más, preferiblemente 75% o más, preferiblemente 80% o más, preferiblemente 90% o más, preferiblemente 95% o más); (ii) un g'(vis) de 0.90 o menos (preferiblemente 0.85 o menos, preferiblemente 0.80 o menos); (iii), opcionalmente, una relación de extremo de cadena alilo a vinilideno interior mayor de 5:1 (preferiblemente mayor de 10:1); y (iv) opcionalmente, una relación de extremo de cadena alilo a extremo de cadena vinilideno mayor de 10:1 (preferiblemente mayor de 15:1).

En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo útil en la presente memoria es una poliolefina ramificada que tiene un Mn de 60 000 g/mol o más (y opcionalmente una Tm mayor de 60°C (preferiblemente mayor de 100°C); y/o, opcionalmente, una ΔHf mayor de 7 J/g (preferiblemente mayor de 50 J/g)) que comprende una o más alfa-olefinas (preferiblemente etileno y/o propileno y opcionalmente una alfa-olefina C_4 a C_{10}); y que tiene: (i) 50% en moles o más de extremos de cadena alilo, con respecto a los extremos de cadena insaturados totales (preferiblemente 60% o más, preferiblemente 70% o más, preferiblemente 75% o más, preferiblemente 80% o más, preferiblemente 90% o más, preferiblemente 95% o más); (ii) un g'(vis) de 0.90 o menos (preferiblemente 0.85 o menos, preferiblemente 0.80 o menos); (iii) un número de bromo que, tras hidrogenación completa, disminuye en al menos 50% (preferiblemente al menos 75%); (iv), opcionalmente, una relación de extremos de cadena alilo a vinilideno interior mayor de 5:1 (preferiblemente mayor de 10:1); y (v) opcionalmente, una relación de extremos de cadena alilo a extremos de cadena vinilideno mayor de 10:1, preferiblemente mayor de 15:1).

En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo útil en la presente memoria es una poliolefina ramificada que tiene un Mn de menos de 7500 g/mol, preferiblemente de 100 a 7000 g/mol, preferiblemente de 400 a 6500 g/mol (y opcionalmente una Tm mayor de 60°C (preferiblemente mayor de 100°C), y/o, opcionalmente, una ΔHf mayor de 7 J/g (preferiblemente mayor de 50 J/g)) que comprende una o más alfa-olefinas (preferiblemente etileno y/o propileno y opcionalmente una alfa-olefina C_4 a C_{10}), y que tiene: (i) 50% en moles o más de extremos de cadena alilo, con respecto a los extremos de cadena insaturados totales (preferiblemente 60% o más, preferiblemente 70% o más, preferiblemente 80% o más, preferiblemente 90% o más, preferiblemente 95% o más); (ii) una relación de porcentaje de extremos de cadena saturados a porcentaje de extremos de cadena alilo de 1.2 a 2.0 (preferiblemente una relación de porcentaje de extremos de cadena saturados (preferiblemente extremos de cadena isobutilo) a porcentaje de extremos de cadena alilo de 1.6 a 1.8, en donde el porcentaje de extremos de cadena saturados se determina usando RMN ^{13}C como se describe en el documento WO 2009/155471 en el párrafo [0095] y [0096] excepto que los espectros tiene como referencia el desplazamiento químico del disolvente, tetracloroetano-d_2, y/o una relación de Mn(GPC)/Mn(RMN ^{1}H) de 0.95 o menos (preferiblemente 0.90 o menos, preferiblemente 0.85 o menos, preferiblemente 0.80 o menos); (iii) opcionalmente, un número de bromo que, tras hidrogenación completa, disminuye en al menos 50% (preferiblemente en al menos 75%); (iv) opcionalmente, una relación de extremo de cadena alilo a vinilideno interior mayor de 5:1 (preferiblemente mayor de 10:1); y (v) opcionalmente, una relación de

extremo de cadena alilo a extremo de cadena vinilideno mayor de 2:1 (preferiblemente mayor de 10:1), preferiblemente la poliolefina terminada en vinilo ramificada tiene una relación de Mn(GPC)/Mn(RMN ^{1}H) de 0.95 o menos (preferiblemente 0.90 o menos, preferiblemente 0.85 o menos, preferiblemente 0.80 o menos).

Los monómeros alfa-olefinas C_4 a C_{10} útiles en los polímeros ramificados descritos antes incluyen buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, e isómeros de los mismos.

Para más información sobre polímeros ramificados útiles y métodos para su producción, véase, por favor, el documento presentado simultáneamente USSN 61/467 681, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Branched Vinyl Terminated Polymers and Methods for Production Thereof'.

En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo consiste esencialmente en propileno, grupo funcional y opcionalmente etileno.

Alternativamente, las olefinas C_4 (tales como isobutileno, butadieno, n-buteno) están sustancialmente ausentes de la poliolefina terminada en vinilo. Alternativamente, las olefinas C_{4-20} están sustancialmente ausentes de la poliolefina terminada en vinilo. Alternativamente, el isobutileno está sustancialmente ausente de la poliolefina terminada en vinilo. Por sustancialmente ausente se entiende que el monómero está presente en la poliolefina en 1% en peso o menos, preferiblemente en 0.5% en peso o menos, preferiblemente en 0% en peso.

En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo tiene un índice de ramificación, g'_{vis} (determinado por GPC), de 0.98 o menos, alternativamente 0.96 o menos, alternativamente 0.95 o menos, alternativamente 0.93 o menos, alternativamente 0.90 o menos, alternativamente 0.85 o menos, alternativamente 0.80 o menos, alternativamente 0.75 o menos, alternativamente 0.70 o menos, alternativamente 0.65 o menos, alternativamente 0.60 o menos, alternativamente 0.55 o menos, con respecto a un polímero lineal de la misma composición y microestructura.

En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo preferiblemente tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) menor de 0°C o menos (determinada por calorimetría diferencial de barrido como se describe más adelante), preferiblemente -10°C o menos, más preferiblemente -20°C o menos, más preferiblemente -30°C o menos, más preferiblemente -50°C o menos.

En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo tiene un punto de fusión (primera fusión en DSC) de 30 a 200°C, alternativamente de 40 a 180°C, alternativamente de 50 a 100°C. En otra realización, los polímeros descritos en la presente memoria tienen un punto de fusión no detectable por DSC después de almacenamiento a temperatura ambiente (23°C) durante al menos 48 horas.

En otra realización, las poliolefinas terminadas en vinilo descritas en la presente memoria son líquidas a 25°C.

En una realización particularmente preferida, la poliolefina terminada en vinilo comprende uno o más de:

a) un copolímero de propileno que tiene un Mn de 300 a 30 000 g/mol (medido por RMN ^{1}H) que comprende de 10 a 90% en moles propileno y de 10 a 90% en moles de etileno, en donde el polímero tiene al menos X% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), donde: 1) X = (-0.94 (% en moles de etileno incorporado) + 100), cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el copolímero, y 2) X = 45, cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el copolímero, y 3) X = (1.83* (% en moles de etileno incorporado) -83), cuando está presente de 70 a 90% en moles de etileno en el copolímero; y/o

b) un polímero de propileno, que comprende más de 90% en moles de propileno y menos de 10% en moles de etileno, en donde el polímero tiene: al menos 93% de extremos de cadena alilo, un Mn de aproximadamente 500 a aproximadamente 20 000 g/mol (medido por RMN ^{1}H), una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.35:1.0, y menos de 1400 ppm de aluminio; y/o

c) un polímero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno y de 10 a 50% en moles de etileno, en donde el polímero tiene: al menos 90% de extremos de cadena alilo, Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10 000 g/mol (medido por RMN ^{1}H), y una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.3:1.0, en donde los monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes de 0 a 3% en moles; y/o

d) un polímero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno, de 0.1 a 45% en moles de etileno, y de 0.1 a 5% en moles de olefina C_4 a C_{12}, en donde el polímero tiene: al menos 87% de extremos de cadena alilo (alternativamente al menos 90%), un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10 000 g/mol, (medido por RMN ^{1}H), y una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.35:1.0; y/o

e) un polímero de propileno, que comprende al menos 50% en moles de propileno, de 0.1 a 45% en moles de etileno, y de 0.1 a 5% en moles de dieno, en donde el polímero tiene: al menos 90% de extremos de cadena alilo, un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 10 000 g/mol (medido por RMN ^{1}H), y una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.7:1 a 1.35:1.0; y/o

f) un homopolímero, que comprende propileno, en donde el polímero tiene: al menos 93% de extremos de cadena

alilo, un Mn de aproximadamente 500 a aproximadamente 20 000 g/mol (medido por RMN ^{1}H), una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.2:1.0, y menos de 1400 ppm de aluminio.

En una realización preferida, las poliolefinas terminadas en vinilo útiles en esta invención incluyen polímeros de propileno, que comprenden propileno y menos de 0.5% en peso de comonómero, preferiblemente 0% en peso de comonómero, en donde el polímero tiene:

i) al menos 93% de extremos de cadena alilo (preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 97%, preferiblemente al menos 98%);

ii) un peso molecular medio numérico (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 20 000 g/mol, medido por RMN ^{1}H (preferiblemente de 500 a 15 000, preferiblemente de 700 a 10 000, preferiblemente de 800 a 8 000 g/mol, preferiblemente de 900 a 7 000, preferiblemente de 1000 a 6 000, preferiblemente de 1000 a 5 000);

iii) una relación de extremo de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.3:1.0; y

iv) menos de 1400 ppm de aluminio, (preferiblemente menos de 1200 ppm, preferiblemente menos de 1000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 100 ppm).

Los polímeros de olefina terminados en vinilo útiles en esta invención también incluyen copolímeros de propileno que tienen un Mn de 300 a 30 000 g/mol medido por RMN ^{1}H (preferiblemente de 400 a 20 000, preferiblemente de 500 a 15 000, preferiblemente de 600 a 12 000, preferiblemente de 800 a 10 000, preferiblemente de 900 a 8 000, preferiblemente de 900 a 7 000 g/mol), que comprende de 10 a 90% en moles de propileno (preferiblemente de 15 a 85% en moles, preferiblemente de 20 a 80% en moles, preferiblemente de 30 a 75% en moles, preferiblemente de 50 a 90% en moles) y de 10 a 90% en moles (preferiblemente de 85 a 15% en moles, preferiblemente de 20 a 80% en moles, preferiblemente de 25 a 70% en moles, preferiblemente de 10 a 50% en moles) de uno o más comonómeros alfa-olefina (preferiblemente etileno, buteno, hexeno u octeno, preferiblemente etileno), en donde el polímero tiene al menos X% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), donde: 1) X = (-0.94 (% en moles de etileno incorporado) + 100{alternativamente 1.20 (-0.94 (% en moles de etileno incorporado) + 100), alternativamente 1.50 (-0.94 (% en moles de etileno incorporado) + 100)}), cuando está presente de 10 a 60% en moles de etileno en el copolímero, y 2) X = 45 (alternativamente 50, alternativamente 60), cuando está presente más de 60 y menos de 70% en moles de etileno en el copolímero, y 3) X = (1.83* (% en moles de etileno incorporado) -83, {alternativamente 1.20 [1.83* (% en moles de etileno incorporado) -83], alternativamente 1.50 [1.83* (% en moles de etileno incorporado) -83]}), cuando está presente de 70 a 90% en moles etileno en el copolímero. Alternativamente, X es 80% o más, preferiblemente 85% o más, preferiblemente 90% o más, preferiblemente 95% o más. En una realización alternativa, el polímero tiene al menos 80% de extremos de cadena isobutilo (basado en la suma de los extremos de cadena saturados de isobutilo y n-propilo), preferiblemente al menos 85% de extremos de cadena isobutilo, preferiblemente al menos 90% de extremos de cadena isobutilo. Alternativamente, el polímero tiene una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.35:1.0, preferiblemente de 0.9:1 a 1.20:1.0, preferiblemente de 0.9:1.0 a 1.1:1.0.

Los polímeros de olefina terminados en vinilo útiles en esta invención también incluyen polímeros de propileno, que comprenden más de 90% en moles de propileno (preferiblemente de 95 a 99% en moles, preferiblemente de 98 a 99% en moles) y menos de 10% en moles de etileno (preferiblemente de 1 a 4% en moles, preferiblemente de 1 a 2% en moles), en donde el polímero tiene:

i) al menos 93% de extremos de cadena alilo (preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 97%, preferiblemente al menos 98%);

ii) un peso molecular medio numérico (Mn) de aproximadamente 400 a aproximadamente 30 000 g/mol, medido por RMN ^{1}H (preferiblemente de 500 a 20 000, preferiblemente de 600 a 15 000, preferiblemente de 700 a 10 000 g/mol, preferiblemente de 800 a 9000, preferiblemente de 900 a 8 000, preferiblemente de 1000 a 6000);

iii) una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.35:1.0, y

iv) menos de 1400 ppm de aluminio, (preferiblemente menos de 1200 ppm, preferiblemente menos de 1000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 100 ppm).

Los polímeros de olefina terminados en vinilo útiles en esta invención también incluyen polímeros de propileno que comprenden: al menos 50 (preferiblemente de 60 a 90, preferiblemente de 70 a 90)% en moles de propileno y de 10 a 50 (preferiblemente de 10 a 40, preferiblemente de 10 a 30)% en moles de etileno, en donde el polímero tiene:

i) al menos 90% de extremos de cadena alilo (preferiblemente al menos 91%, preferiblemente al menos 93%, preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 98%);

ii) un Mn de aproximadamente 150 a aproximadamente 20 000 g/mol, medido por RMN ^{1}H (preferiblemente de 200 a 15 000, preferiblemente de 250 a 15 000, preferiblemente de 300 a 10 000, preferiblemente de 400 a 9 500, preferiblemente de 500 a 9000, preferiblemente de 750 a 9000); y

iii) una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.3:1.0, en donde los monómeros que tienen cuatro o más átomos de carbono están presentes de 0 a 3% en moles (preferiblemente en menos de 1% en moles, preferiblemente menos de 0.5% en moles, preferiblemente en 0% en moles).

Los polímeros de olefina terminados en vinilo útiles en esta invención también incluyen polímeros de propileno, que comprenden:

al menos 50 (preferiblemente al menos 60, preferiblemente de 70 a 99.5, preferiblemente de 80 a 99, preferiblemente de 90 a 98.5)% en moles de propileno, de 0.1 a 45 (alternativamente al menos 35, preferiblemente de 0.5 a 30, preferiblemente de 1 a 20, preferiblemente de 1.5 a 10)% en moles de etileno, y de 0.1 a 5 (preferiblemente de 0.5 a 3, preferiblemente de 0.5 a 1)% en moles de olefina C_4 a C_{12} (tal como buteno, hexeno u octeno, preferiblemente buteno), en donde el polímero tiene:

i) al menos 90% de extremos de cadena alilo (preferiblemente al menos 91%, preferiblemente al menos 93%, preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 98%);

ii) un peso molecular medio numérico (Mn) de aproximadamente 150 a aproximadamente 15 000 g/mol, medido por RMN ^{1}H (preferiblemente de 200 a 12 000, preferiblemente de 250 a 10 000, preferiblemente de 300 a 10 000, preferiblemente de 400 a 9500, preferiblemente de 500 a 9000, preferiblemente de 750 a 9000); y

iii) una relación de extremos de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.8:1 a 1.35:1.0.

Los polímeros de olefina terminados en vinilo útiles en esta invención también incluyen polímeros de propileno, que comprenden:

al menos 50 (preferiblemente al menos 60, preferiblemente de 70 a 99.5, preferiblemente de 80 a 99, preferiblemente de 90 a 98.5)% en moles de propileno, de 0.1 a 45 (alternativamente al menos 35, preferiblemente de 0.5 a 30, preferiblemente de 1 a 20, preferiblemente de 1.5 a 10)% en moles de etileno, y de 0.1 a 5 (preferiblemente de 0.5 a 3, preferiblemente de 0.5 a 1)% en moles de dieno (tal como alfa-omega-dienos C_4 a C_{12} (tales como butadieno, hexadieno, octadieno), norborneno, etiliden-norborneno, vinilnorborneno, norbornadieno y diciclopentadieno), en donde el polímero tiene:

i) al menos 90% de extremos de cadena alilo (preferiblemente al menos 91%, preferiblemente al menos 93%, preferiblemente al menos 95%, preferiblemente al menos 98%);

ii) un peso molecular medio numérico (Mn) de aproximadamente 150 a aproximadamente 20 000 g/mol, medido por RMN ^{1}H (preferiblemente de 200 a 15 000, preferiblemente de 250 a 12 000, preferiblemente de 300 a 10 000, preferiblemente de 400 a 9500, preferiblemente de 500 a 9000, preferiblemente de 750 a 9000); y

iii) una relación de extremo de cadena isobutilo a grupo vinilo alílico de 0.7:1 a 1.35:1.0.

Cualquiera de las poliolefinas terminadas en vinilo descritas en la presente memoria preferiblemente tiene menos de 1400 ppm de aluminio, preferiblemente menos de 1000 ppm de aluminio, preferiblemente menos de 500 ppm de aluminio, preferiblemente menos de 100 ppm de aluminio, preferiblemente menos de 50 ppm de aluminio, preferiblemente menos de 20 ppm de aluminio, preferiblemente menos de 5 ppm de aluminio. Se usa la ICPES (Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente), que se describe en J. W. Olesik, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy," en la *Encyclopedia of Materials Characterization*, C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. y S. Wilson, Eds., Butterworth-Heinemann, Boston, *Mass.*, 1992, pp. 633-644, para determinar la cantidad de un elemento en un material.

En una realización preferida, la poliolefina terminada en vinilo (preferiblemente un polímero de propileno) comprende menos de 3% en peso de grupos funcionales seleccionados de hidróxido, arilos y arilos sustituidos, halógenos, alcoxis, carboxilatos, ésteres, acrilatos, oxígeno y carboxilo, preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 0.5% en peso, más preferiblemente menos de 0.1% en peso, más preferiblemente 0% en peso, basado en el peso de la poliolefina terminada en vinilo.

Preferiblemente, la poliolefina terminada en vinilo es un polímero que tiene un M_n determinado por RMN ^{1}H de 150 a 25 000 g/mol, de 200 a 20 000 g/mol, preferiblemente de 250 a 15 000 g/mol, preferiblemente de 300 a 15 000 g/mol, preferiblemente de 400 a 12 000 g/mol, preferiblemente de 750 a 10 000 g/mol. Además un intervalo de peso molecular deseable puede ser cualquier combinación de cualquier límite superior de peso molecular con cualquier límite inferior de peso molecular descritos antes.

En algunas realizaciones, la poliolefina terminada en vinilo contiene menos de 80% en peso de olefina(s) C_4, (tal como isobutileno n-buteno, 2-buteno, isobutileno y butadieno), basado en el peso de la poliolefina terminada en vinilo, preferiblemente menos de 10% en peso, preferiblemente 5% en peso, preferiblemente menos de 4% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso, preferiblemente menos de 2% en peso, preferiblemente menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0.5% en peso, preferiblemente menos de 0.25% en peso de olefina(s) C_4 basado en el peso de la poliolefina terminada en vinilo.

Alternativamente, en algunas realizaciones la poliolefina terminada en vinilo contiene menos de 20% en peso de olefina(s) C_4 o más, (tal como olefinas C_4 a C_{30}, típicamente tal como olefinas C_4 a C_{12}, típicamente tal como olefinas C_4, C_6, C_8, C_{12}, etc.), basado en el peso de la poliolefina terminada en vinilo, preferiblemente menos de 10% en peso, preferiblemente 5% en peso, preferiblemente menos de 4% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso, preferiblemente menos de 2% en peso, preferiblemente menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0.5% en peso, preferiblemente menos de 0.25% en peso de olefina(s) C_4 basado en el peso de la poliolefina terminada en vinilo, determinado por RMN ^{13}C.

En otra realización, los polímeros terminados en vinilo descritos en la presente memoria tienen una viscosidad a 60°C mayor de 1000 cP, mayor de 12 000 cP, o mayor de 100 000 cP. En otras realizaciones, los polímeros terminados en vinilo tienen una viscosidad menor de 200 000 cP, menor de 150 000 cP, o menor de 100 000 cP. La viscosidad se mide usando un viscosímetro Brookfield Digital.

En otra realización, cualquier composición de poliolefina terminada en vinilo descrita en la presente memoria comprende menos de 20% en peso de dímero y trímero (preferiblemente menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, basado en el peso de la composición de poliolefina terminada en vinilo), medido por cromatografía de gases. Los productos se analizan por cromatografía de gases (Agilent 6890N con autoinyector) usando helio como gas portador a 38 cm/s. Se usan una columna que tiene una longitud de 60 m (J & W Scientific DB-1, 60 m x 0.25 mm D.I. x 1.0 µm de espesor de película) empaquetada con un detector de ionización de llama (FID), una temperatura del inyector de 250°C, y una temperatura del detector de 250°C. La muestra se inyectó en la columna en un horno a 70°C, después se calentó a 275°C a lo largo de 22 minutos (velocidad de la subida 10°C/min a 100°C, 30°C/min a 275°C, mantenimiento). Se usa una referencia interna, normalmente el monómero, para derivar la cantidad de producto dímero y trímero que se obtiene. Los rendimientos del producto dímero y trímero se calculan a partir de los datos recogidos en el espectrómetro. La cantidad de producto dímero y trímero se calcula a partir del área bajo el pico relevante en la gráfica de GC con respecto a la referencia interna.

En otra realización, cualquier poliolefina terminada en vinilo descrita en la presente memoria contiene menos de 25 ppm de hafnio, preferiblemente menos de 10 ppm de hafnio, preferiblemente menos de 5 ppm de hafnio basado en el rendimiento de polímero producido y la masa de catalizador usada.

En otra realización, cualquier poliolefina terminada en vinilo descrita en la presente memoria puede tener un punto de fusión (primera fusión de DSC) de 60 a 165°C, alternativamente de 50 a 120°C. En otra realización, las poliolefinas terminadas en vinilo descritas en la presente memoria no tienen punto de fusión detectable por DSC después de almacenamiento a temperatura ambiente (23°C) durante al menos 48 horas.

La temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (Tg) se miden usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando equipos disponibles en el comercio tal como un DSC de TA Instruments 2920. Típicamente, se sellan de 6 a 10 mg de la muestra, que se ha almacenado a temperatura ambiente durante al menos 48 horas, en una cápsula de aluminio y se carga en el instrumento a temperatura ambiente. La muestra se equilibra a 25°C, después se enfría a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min a -80°C. La muestra se mantiene a -80°C durante 5 min y después se calienta a una velocidad de calentamiento de 10°C/min a 25°C. La temperatura de transición vítrea se mide a partir del ciclo de calentamiento. Alternativamente, la muestra se equilibra a 25ºC, después se calienta a una velocidad de calentamiento de 10°C/min a 150°C. Se analiza en la transición de fusión endotérmica, si está presente, el inicio de la transición y la temperatura máxima. Las temperaturas de fusión descritas son las temperaturas de fusión máxima desde el primer calentamiento salvo que se especifique otra cosa. Para muestras que presentan múltiples máximos, el punto de fusión (o temperatura de fusión) se define como la temperatura de fusión máxima (es decir, asociada con la mayor respuesta calorimétrica endotérmica en ese intervalo de temperaturas) a partir de la gráfica de fusión de DSC.

Las poliolefinas terminadas en vinilo particularmente útiles pueden ser polímero de propileno isotáctico, altamente isotáctico, sindiotáctico o altamente sindiotáctico, en particular polipropileno isotáctico. Como se usa en la presente memoria, "isotáctico" se define como que tiene al menos 10% de péntadas isotácticas, preferiblemente que tiene al menos 40% de péntadas isotácticas de grupos metilo derivados de propileno según el análisis por RMN ^{13}C. Como se usa en la presente memoria, "altamente isotáctico" se define como que tiene al menos 60% de péntadas isotácticas según el análisis por RMN ^{13}C. En una realización deseable, la poliolefina terminada en vinilo (preferiblemente polipropileno) tiene al menos 85% de isotacticidad. Como se usa en la presente memoria, "sindiotáctico" se define como que tiene al menos 10% de péntadas sindiotácticas, preferiblemente al menos 40%, según el análisis por RMN ^{13}C. Como se usa en la presente memoria, "altamente sindiotáctico" se define como que tiene al menos 60% de péntadas sindiotácticas según el análisis por RMN ^{13}C. En otra realización, la poliolefina terminada en vinilo (preferiblemente polipropileno) tiene al menos 85% de sindiotacticidad.

En otra realización, los polímeros terminados en vinilo descritos en la presente memoria tienen un Mw (medido como se describe a continuación) de 1000 a aproximadamente 60 000 g/mol, alternativamente de 2000 a 25 000 g/mol, alternativamente de 3000 a 20 000 g/mol y/o un Mz de aproximadamente 1700 a aproximadamente 150 000 g/mol, alternativamente de 800 a 100 000 g/mol.

Mw, Mn, Mz, número de átomos de carbono, y g'_{vis} se determinan por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) usando un cromatógrafo de exclusión por tamaños de alta temperatura (de Waters Corporation o Polymer Laboratories), equipado con tres detectores en línea, un detector de índice de refracción diferencial (DRI), un detector de dispersión de luz (LS), y un viscosímetro. Los detalles experimentales, incluyendo la calibración de los detectores, se describen en: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, y W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, pág. 6812-6820, (2001) y referencias en el mismo. Se usan tres columnas de Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B LS. El caudal nominal es 0.5 cm^3/min y el volumen de inyección nominal es 300 µl. Las diferentes tuberías de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidos en un horno mantenido a 145ºC. El disolvente para los experimentos se prepara disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como un antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de calidad reactivo de Aldrich. Después, la mezcla de TCB se filtra a través de un prefiltro de vidrio de 0.7 µm y posteriormente a través de un filtro de Teflón de 0.1 µm. Después el TCB se desgasifica con un desgasificador en línea antes de entrar en el cromatógrafo de exclusión por tamaños. Las disoluciones de polímero se preparan poniendo polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, después calentando la mezcla a 160ºC con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se miden de forma gravimétrica. Las densidades del TCB usadas para expresar la concentración de polímero de unidades de masa/volumen son 1.463 g/ml a temperatura ambiente y 1.324 g/ml a 145°C. La concentración de inyección es de 0.75 a 2.0 mg/ml, usándose concentraciones menores para muestras de peso molecular más alto. Antes de ejecutar cada muestra el detector de DRI y el inyector se purgan. Después se aumenta el caudal en el aparato a 0.5 ml/minuto, y el DRI se deja estabilizar durante 8 a 9 horas antes de inyectar la primera muestra. El láser LS se enciende de 1 a 1.5 horas antes de ejecutar las muestras. La concentración, c, en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la señal de DRI con valor base restado, I_{DRI}, usando la siguiente ecuación:

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

donde K_{DRI} es una constante determinada calibrando el DRI, y (dn/dc) es el incremento de índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n = 1.500 para TCB a 145°C y λ = 690 nm. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma (dn/dc) = 0.104 para polímeros de propileno, 0.098 para polímeros de buteno y de otro modo 0.1. Las unidades de los parámetros a lo largo de esta descripción del método SEC son tales que la concentración se expresa en g/cm^3, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g.

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

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

Aquí, ΔR(θ) es el exceso de intensidad de dispersión de Rayleigh medida en el ángulo de dispersión θ, c es la concentración de polímero determinada a partir del análisis de DRI, A_2 es el segundo coeficiente del virial [para los fines de esta invención, A_2 = 0.0006 para polímeros de propileno, 0.0015 para polímeros de buteno y de otro modo 0.001], (dn/dc) = 0.104 para polímeros de propileno, 0.098 para polímeros de buteno y de otro modo 0.1, P(θ) es el factor de forma para un enrollamiento aleatorio monodisperso, y K_0 es la constante óptica para el sistema:

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

donde N_A es el número de Avogadro, y (dn/dc) es el incremento del índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, n = 1.500 para TCB a 145°C y λ = 690 nm.

Se usa un viscosímetro de alta temperatura de Viscotek Corporation, que tiene cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente de Wheatstone con dos transductores de presión, para determinar la viscosidad específica. Un transductor mide la caída de presión total a lo largo del detector, y el otro, situado entre los dos lados del puente, mide una presión diferencial. La viscosidad específica, η_s, para la disolución que fluye a través del viscosímetro se calcula a partir de sus resultados. La viscosidad intrínseca, [η], en cada punto en el cromatograma se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$$

donde c es la concentración y se determinó a partir del resultado del DRI.

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

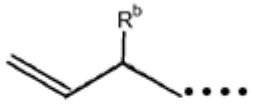
$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

donde los sumatorios son a lo largo de los cortes cromatográficos, i, entre los límites de integración. El índice de ramificación g'_{vis} se define como:

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

donde para los fines de esta invención y reivindicaciones de la misma, α = 0.695 y k = 0.000579 para polímeros de etileno lineales, α = 0.705 k = 0.000262 para polímeros de propileno lineales, y α = 0.695 y k = 0.000181 para polímeros de buteno lineales. M_v es el peso molecular medio por viscosidad basado en los pesos moleculares determinados por análisis de LS. Véase, *Macromolecules*, 2001, 34, pág. 6812-6820 y *Macromolecules*, 2005, 38, pág. 7181-7183, para una guía adicional en la selección de un patrón lineal que tenga peso molecular y contenido de comonómero similares, y la determinación de los coeficientes k y exponentes α.

En otra realización, cualquiera de las poliolefinas terminada en vinilo descritas o útiles en la presente memoria tienen grupos terminales 3-alquil-vinilo (donde el alquilo es un alquilo C_1 a C_{38}), también denominado como "extremos de cadena 3-alquilo" o una terminación "3-alquil vinilo", representado por la fórmula:



grupo terminal 3-alquil vinilo

donde "••••" representa la cadena de poliolefina y R^b es un grupo alquilo C_1 a C_{38}, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20}, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, docecilo, y similares. La cantidad de extremos de cadena 3-alquilo se determina usando RMN ^{13}C como se expone más adelante.

En una realización preferida, cualquiera de las poliolefinas terminadas en vinilo descritas o útiles en la presente memoria tienen al menos 5% de extremos de cadena 3-alquilo, preferiblemente al menos 10% de extremos de cadena 3-alquilo, al menos 20% de extremos de cadena 3-alquilo, al menos 30% de extremos de cadena 3-alquilo; al menos 40% de extremos de cadena 3-alquilo, al menos 50% de extremos de cadena 3-alquilo, al menos 60% de extremos de cadena 3-alquilo, al menos 70% de extremos de cadena 3-alquilo; al menos 80% de extremos de cadena 3-alquilo, al menos 90% de extremos de cadena 3-alquilo; al menos 95% de extremos de cadena 3-alquilo, con respecto a la insaturación total.

En una realización preferida, cualquiera de las poliolefinas terminadas en vinilo descritas o útiles en la presente memoria tienen al menos 5% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo, (p. ej., todos extremos de cadena 3-alquilo más todos extremos de cadena alilo), preferiblemente al menos 10% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo, al menos 20% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo, al menos 30% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo; al menos 40% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo, al menos 50% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo, al menos 60% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo, al menos 70% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo; al menos 80% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo, al menos 90% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo; al menos 95% de extremos de cadena 3-alquilo + alilo, con respecto a la insaturación total.

Para más información sobre las poliolefinas terminadas en vinilo útiles en la presente memoria, por favor véase el documento USSN 12/143 663, presentado el 20 de junio, 2008, y simultáneamente presentado USSN 13/072 288, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Vinyl Terminated Higher Olefin Polymers and Methods to Produce Thereof', y USSN 13/072 249 presentado simultáneamente, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Vinyl Terminated Higher Olefin Copolymers and Methods to Produce Thereof', y USSN 61/467 681 presentado simultáneamente, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Branched Vinyl Terminated Polymers and Methods for Production Thereof".

Procedimiento para hacer poliolefinas terminadas en vinilo

Las poliolefinas terminadas en vinilo descritas antes se preparan típicamente en un procedimiento homogéneo, preferiblemente un procedimiento en masa, como se describe en el documento WO 2009/155471. Las poliolefinas terminadas en vinilo también se pueden producir usando los procedimientos (y compuestos catalizadores y/o activadores) descritos en el documento simultáneamente presentado USSN 13/072 280, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Novel Catalysts and Methods of use Thereof to Produce Vinyl Terminated Polymers" y USSN 13/072

279, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Enhanced Catalyst Performance for Production of Vinyl Terminated Propylene and Ethylene/Propylene Macromers". Las poliolefinas terminadas en vinilo útiles también se pueden producir usando los procedimientos descritos en el documento USSN 13/072 288 presentado simultáneamente, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Vinyl Terminated Higher Olefin Polymers and Methods to Produce Thereof', y USSN 13/072 249 presentado simultáneamente, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Vinyl Terminated Higher Olefin Copolymers and Methods to Produce Thereof', y USSN 61/467 681 presentado simultáneamente, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Branched Vinyl Terminated Polymers and Methods for Production Thereof".

En una realización preferida, una, dos, tres o más alfa-olefinas C_2 a C_{40}, tales como etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, deceno y dodeceno (preferiblemente etileno y/o propileno y comonómeros opcionales (tales como uno, dos o tres o más de etileno, buteno, hexeno, octeno, deceno y dodeceno) se pueden polimerizar/polimerizar haciendo reaccionar un sistema catalítico (que comprende compuesto(s) de metaloceno, y uno o más activadores) con las olefinas. También se pueden usar otros aditivos, según se desee, tales como depuradores y/o hidrógeno. Se puede usar cualquier procedimiento de polimerización convencional en suspensión, en masa homogéneo, en solución, suspensión, o alta presión. Dichos procedimientos se pueden llevar a cabo en un modo discontinuo, semicontinuo o continuo. Dichos procedimientos y modos son bien conocidos en la técnica. Se prefieren los procedimientos de polimerización homogénea. Se prefiere particularmente un procedimiento homogéneo en masa. Alternativamente, no hay presente o añadido al medio de reacción disolvente o diluyente (excepto por las pequeñas cantidades usadas como el vehículo para el sistema catalítico y otros aditivos, o cantidades encontradas típicamente con el monómero; p. ej. propano en propileno. En otra realización, el procedimiento es un procedimiento en suspensión. Como se usa en la presente memoria, la expresión "procedimiento de polimerización en suspensión" significa un procedimiento de polimerización donde se usa un catalizador soportado y los monómeros se polimerizan sobre las partículas de catalizador soportado. Al menos 95% en peso de los productos de polímero derivados del catalizador soportado están en forma granular como partículas sólidas (no disueltos en el diluyente).

Los diluyentes/disolventes adecuados para la polimerización incluyen líquidos inertes, que no se coordinan. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos tales como las que se pueden encontrar en el mercado (Isopars); hidrocarburos perhalogenados tales como alcanos C_{4-10} perfluorados, clorobenceno, y compuestos aromáticos y aromáticos alquilsustituidos, tales como benceno, tolueno, mesitileno y xileno. Los disolventes adecuados también incluyen olefinas líquidas que pueden actuar como monómeros o comonómeros que incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno. También son adecuadas las mezclas de los anteriores. En una realización preferida, se usan disolventes hidrocarburos alifáticos como el disolvente, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos. En otra realización, el disolvente no es aromático, preferiblemente los compuestos aromáticos están presentes en el disolvente en menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0.5% en peso, preferiblemente en 0% en peso basado en el peso de los disolventes.

En una realización preferida, la concentración de alimentación para la polimerización es 60% en vol. de disolvente o menos, preferiblemente 40% en vol. o menos, preferiblemente 20% en vol. o menos. Preferiblemente la polimerización se lleva a cabo en un procedimiento en masa.

Los aditivos adecuados para el procedimiento de polimerización pueden incluir uno o más depuradores, promotores, modificadores, agentes de reducción, agentes oxidantes, hidrógeno, alquil-aluminios o silanos.

En una realización preferida, se usa poco o no se usa depurador en el procedimiento para producir la poliolefina terminada en vinilo. Preferiblemente, el depurador está presente en cero% en moles, alternativamente el depurador está presente en una relación molar de metal depurador a metal de transición menor de 100:1, preferiblemente menor de 50:1, preferiblemente menor de 15:1, preferiblemente menor de 10:1.

En una realización preferida, el hidrógeno está presente en el reactor de polimerización a una presión parcial de 0.007 a 345 kPa (0.001 a 50 psig), preferiblemente de 0.07 a 172.4 kPa (0.01 a 25 psig), más preferiblemente de 0.7 a 68.95 kPa (0.1 a 10 psig). Se ha encontrado que en los presentes sistemas, se puede usar hidrógeno para proporcionar mayor actividad sin perjudicar significativamente la capacidad del catalizador para producir extremos de cadena alílicos. Preferiblemente, la actividad del catalizador (calculada como g/mmol de catalizador/h) es al menos 20% mayor que la misma reacción sin hidrógeno presente, preferiblemente al menos 50% mayor, preferiblemente al menos 100% mayor.

En una realización alternativa, la productividad es al menos 4500 g/mmol/hora, preferiblemente 5000 o más g/mmol/hora, preferiblemente 10 000 o más g/mmol/h, preferiblemente 50 000 o más g/mmol/h. En una realización alternativa, la productividad es al menos 80 000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 150 000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 200 000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 250 000 g/mmol/h, preferiblemente al menos

300 000 g/mmol/h. En una realización alternativa, la actividad del catalizador es al menos 50 g/mmol/hora, preferiblemente 500 o más g/mmol/hora, preferiblemente 5000 o más g/mmol/h, preferiblemente 50 000 o más g/mmol/h. En una realización alternativa, la conversión del monómero olefina es al menos 10%, basado en el rendimiento del polímero y el peso del monómero que entra en la zona de reacción, preferiblemente 20% o más, preferiblemente 30% o más, preferiblemente 50% o más, preferiblemente 80% o más.

La "productividad del catalizador" es una medida de cuántos gramos de polímero (P) son producidos usando un catalizador de polimerización que comprende W g de catalizador (cat), a lo largo de un periodo de tiempo de T horas; y se puede expresar por la siguiente fórmula: P/(T x W) y expresado en unidades de $gPgcat^{-1}h^{-1}$. La conversión es la cantidad de monómero que se convierte en producto polímero, y se da como % en moles y se calcula basada en el rendimiento de polímero y la cantidad de monómero alimentado en el reactor. La actividad del catalizador es una medida de cómo de activo es el catalizador y se da como la masa de producto polímero (P) producida por mol de catalizador (cat) usado (kgP/molcat).

Las polimerizaciones preferidas se pueden llevar a cabo a temperaturas y/o presiones típicas, tales como de 25 a 150°C, preferiblemente de 40 a 120°C, preferiblemente de 45 a 80°C, y preferiblemente de 0.35 a 10 MPa, preferiblemente de 0.45 a 6 MPa, preferiblemente de 0.5 a 4 MPa.

En una polimerización típica, el tiempo de permanencia de la reacción es de hasta 60 minutos, preferiblemente entre 5 y 50 minutos, preferiblemente de 10 a 40 minutos.

En una realización preferida, se usa poco o no se usa alumoxano en el procedimiento para producir los polímeros terminados en vinilo. Preferiblemente, el alumoxano está presente en cero % en moles, alternativamente el alumoxano está presente en una relación molar de aluminio a metal de transición menor de 500:1, preferiblemente menor de 300:1, preferiblemente menor de 100:1, preferiblemente menor de 1:1.

En una realización alternativa, si se usa alumoxano para producir los polímeros terminados en vinilo, entonces el alumoxano se ha tratado para eliminar los compuestos de alquilaluminio libres, en particular trimetilaluminio.

Además, en una realización preferida, el activador usado en la presente memoria para producir el polímero terminado en vinilo es un activador en masa como se define en la presente memoria y preferiblemente es discreto.

En una realización preferida, se usa poco o no se usa depurador en el procedimiento para producir los polímeros terminados en vinilo. Preferiblemente, el depurador (tal como trialquilaluminio) está presente en cero% en moles, alternativamente el depurador está presente en una relación molar de metal de depurador a metal de transición menor de 100:1, preferiblemente menor de 50:1, preferiblemente menor de 15:1, preferiblemente menor de 10:1.

En una realización preferida, la polimerización para producir las poliolefinas terminadas en vinilo: 1) se lleva a cabo a temperaturas de 0 a 300°C (preferiblemente de 25 a 150°C, preferiblemente de 40 a 120°C, preferiblemente de 45 a 80°C); 2) se lleva a cabo a una presión de presión atmosférica a 10 MPa (preferiblemente de 0.35 a 10 MPa, preferiblemente de 0.45 a 6 MPa, preferiblemente de 0.5 a 4 MPa); 3) se lleva a cabo en un disolvente hidrocarbonado alifático (tal como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos o alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos; preferiblemente cuando están presentes compuestos aromáticos en el disolvente en menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0.5% en peso, preferiblemente menos de 0% en peso basado en el peso de los disolventes); 4) en donde el sistema catalítico usado en la polimerización comprende menos de 0.5% en moles, preferiblemente 0% en moles de alumoxano, alternativamente el alumoxano está presente en una relación molar de aluminio a metal de transición menor de 500:1, preferiblemente menor de 300:1, preferiblemente menor de 100:1, preferiblemente menor de 1:1); 5) la polimerización se produce en una zona de reacción; 6) la productividad del compuesto catalizador es al menos 80 000 g/mmol/h (preferiblemente al menos 150 000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 200 000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 250 000 g/mmol/h, preferiblemente al menos 300 000 g/mmol/h); 7) opcionalmente depuradores (tales como compuestos de trialquilaluminio) están ausentes (p. ej., presentes en cero% en moles, alternativamente el depurador está presente en una relación molar de metal de depurador a metal de transición menor de 100:1, preferiblemente menor de 50:1, preferiblemente menor de 15:1, preferiblemente menor de 10:1); y 8) opcionalmente está presente hidrógeno en el reactor de polimerización a una presión parcial de 0.007 a 345 kPa (0.001 a 50 psig) (preferiblemente de 0.07 a 172 kPa (0.01 a 25 psig), más preferiblemente de 0.7 a 70 kPa (0.1 a 10 psig)). En una realización preferida, el sistema catalítico usado en la polimerización comprende no más de un compuesto catalizador. Una "zona de reacción" también denominada una "zona de polimerización" es un recipiente donde tiene lugar la polimerización, por ejemplo un reactor discontinuo. Cuando se usan múltiples reactores sea en configuración en serie o paralelo, cada reactor se considera como una zona de polimerización separada. Para una polimerización en múltiples etapas tanto en un reactor discontinuo como en uno continuo, cada etapa de polimerización se considera como una zona de polimerización separada. En una realización preferida, la polimerización se produce en una zona de reacción. La temperatura ambiente es 23ºC salvo que se indique lo contrario.

En algunas realizaciones, donde el buteno es el comonómero, la fuente de buteno puede ser una corriente de buteno mixta que comprende varios isómeros de buteno. Se espera que los monómeros 1-buteno sean consumidos

con preferencia por el procedimiento de polimerización. El uso de dichas corrientes de buteno mixtas proporcionará un beneficio económico, ya que las corrientes mixtas a menudo son corrientes residuales de procedimientos de refinado, por ejemplo corrientes de refinado C_4, y por lo tanto pueden ser sustancialmente menos caras que el 1-buteno puro.

Compuestos catalizadores para hacer poliolefinas terminadas en vinilo

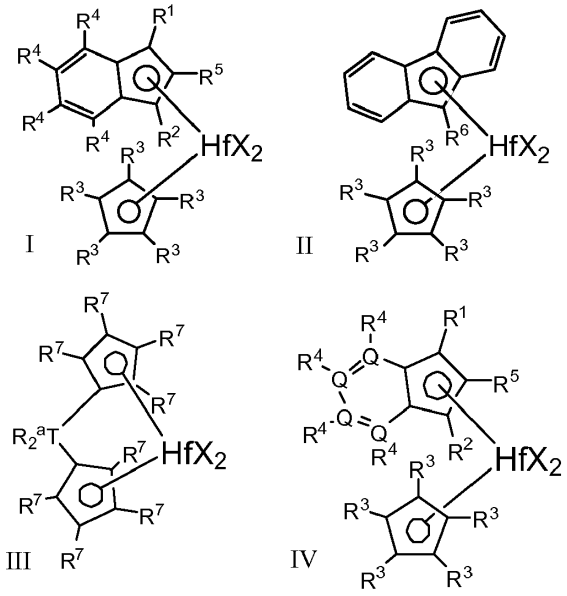
Un "sistema catalítico" es una combinación de al menos un compuesto catalizador, al menos un activador, un coactivador opcional y un material de soporte opcional. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de la misma, cuando se describen sistemas catalíticos que comprenden formas estables neutras de los componentes, el experto en la técnica entiende bien que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros.

En la descripción de la presente memoria, el catalizador de metaloceno se puede describir como un precursor de catalizador, un compuesto pre-catalizador, o un compuesto metal de transición, y estos términos se usan de forma intercambiable. Un sistema catalítico de polimerización es un sistema catalítico que puede polimerizar monómeros en polímero. Un "ligando aniónico" es un ligando con carga negativa que dona uno o más pares de electrones a un ion metálico. Un "ligando donador neutro" es un ligando con carga neutra que dona uno o más pares de electrones a un ion metálico.

Un catalizador de metaloceno se define como un compuesto organometálico con al menos un resto ciclopentadienilo con unión π (o resto ciclopentadienilo sustituido) y más frecuentemente dos restos ciclopentadienilo o restos ciclopentadienilo sustituido con unión π. Esto incluye otros restos con unión π tales como indenilos o fluorenilos o derivados de los mismos.

Los sistemas catalíticos que comprenden al menos un catalizador, al menos un activador, un coactivador opcional y un material de soporte opcional son útiles para producir las poliolefinas terminadas en vinilo útiles en la presente memoria.

Los compuestos catalizadores útiles en la presente memoria para producir las poliolefinas terminadas en vinilo incluyen uno o más compuestos de metaloceno representados por las fórmulas:



donde:

Hf es hafnio;

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

cada Q es, independientemente, carbono o un heteroátomo, preferiblemente C, N, P, S (preferiblemente al menos un Q es un heteroátomo, alternativamente al menos dos Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos tres Q son heteroátomos iguales o diferentes, alternativamente al menos cuatro Q son heteroátomos iguales o diferentes);

cada R^1 es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_8, preferiblemente un grupo alquilo lineal C_1 a C_8, preferiblemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, R^1 puede ser igual o diferente de R^2;

cada R^2 es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_8, preferiblemente un grupo alquilo lineal C_1 a C_8, preferiblemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con la condición de que al menos uno de R^1 o R^2 no es hidrógeno, preferiblemente tanto R^1 como R^2 no son hidrógeno, preferiblemente R^1 y/o R^2 no están ramificados;

cada R^3 es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C_1 a C_8 sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con la condición no obstante de que al menos tres grupos R^3 no son hidrógeno (alternativamente, cuatro grupos R^3 no son hidrógeno, alternativamente cinco grupos R^3 no son hidrógeno); {Alternativamente, cuando el compuesto catalizador se va a usar para hacer el homopolímero, entonces cada R^3 es, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C_1 a C_8 sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, con la condición no obstante de que: 1) los cinco grupos R^3 son metilo, o 2) cuatro grupos R^3 no son hidrógeno y al menos un grupo R^3 es un hidrocarbilo C_2 a C_8 sustituido o no sustituido (preferiblemente al menos dos, tres, cuatro o cinco grupos R^3 son un hidrocarbilo C_2 a C_8 sustituido o no sustituido)};

cada R^4 es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo, preferiblemente un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C_1 a C_8 sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo sustituido (tal como propil-fenilo), fenilo, sililo, sililo sustituido (tal como CH_2SiR', donde R' es un hidrocarbilo C_1 a C_{12}, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo);

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

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

cada R^7 es, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_8, preferiblemente un grupo alquilo lineal C_1 a C_8, preferiblemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, con la condición no obstante de que al menos siete grupos R^7 no son hidrógeno, alternativamente al menos ocho grupos R^7 no son hidrógeno, alternativamente todos los grupos R^7 no son hidrógeno (preferiblemente los grupos R^7 en las posiciones 3 y 4 en cada anillo de Cp de Fórmula IV no son hidrógeno);

N es nitrógeno;

$R_2{}^aT$ es un puente, preferiblemente T es Si o Ge, preferiblemente Si, y cada R^a es, independientemente, hidrógeno, halógeno o un hidrocarbilo C_1 a C_{20}, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, bencilo, fenilo sustituido y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillos cíclico o condensados aromático, parcialmente saturado o saturado; y además con la condición de que dos grupos R adyacentes puedan formar un anillo condensado o un sistema de anillos condensados multicéntrico donde los anillos pueden ser aromáticos, parcialmente saturados o saturados.

En una realización alternativa, al menos un grupo R^4 no es hidrógeno, alternativamente al menos dos grupos R^4 no son hidrógeno, alternativamente al menos tres grupos R^4 no son hidrógeno, alternativamente al menos cuatro grupos R^4 no son hidrógeno, alternativamente, todos los grupos R^4 no son hidrógeno.

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

(1,3-Dimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(1,3,4,7-Tetrametilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(1,3-Dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(1,3-Dietilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(1,3-Dipropilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(1-Metil,3-propillindenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(1,3-Dimetilindenil)(tetrametilpropilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(1,2,3-Trimetilindenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(1,3-Dimetilbencindenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(2,7-Bis-t-butilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(9-Metilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

(2,7,9-Trimetilfluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

μ-Dihidrosilil-bis(tetrametilciclopentadienil)hafniodimetilo,

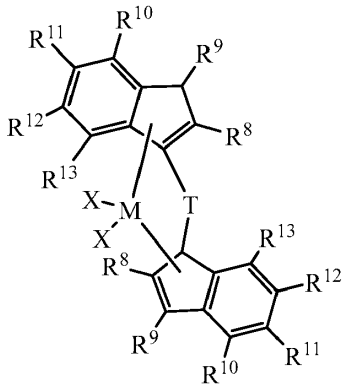
μ-Dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(3-propiltrimetilciclopentadienil)hafniumdimetilo, y

μ-Diciclopropilsilil-bis(tetrametilciclopentadienil)hafniodimetilo.

En una realización alternativa, el "dimetilo" después del metal de transición en la lista de los compuestos catalizadores anterior se sustituye por dihaluro (tal como dicloruro, dibromuro o difluoruro) o un bisfenóxido, en particular para usar con un activador alumoxano.

Los activadores preferidos útiles con lo anterior incluyen: tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio, tetrakis(heptafluoronaftil)borato de dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), y [4-t-butil-$PhNMe_2H$][$(C_6F_3(C_6F_5)_2)_4B$] (donde Ph es fenilo y Me es metilo).

En otra realización, las poliolefinas terminadas en vinilo útiles en la presente memoria se pueden producir usando el compuesto catalizador representado por la fórmula:



donde M es hafnio o circonio (preferiblemente hafnio); cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, haluros, dienos, aminas, fosfinas, éteres, y una combinación de los mismos, (dos X pueden formar parte de un anillo condensado o un sistema de anillos) (preferiblemente cada X se selecciona independientemente de haluros y grupo alquilos C_1 a C_5, preferiblemente cada X es un grupo metilo); cada R^8 es, independientemente, un grupo alquilo C_1 a C_{10} (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, o isómeros de los mismos, preferiblemente cada R^8 es un grupo metilo); cada R^9 es, independientemente, un grupo alquilo C_1 a C_{10} (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, o isómeros de los mismos, preferiblemente cada R^9 es un grupo n-propilo); cada R^{10} es hidrógeno; cada R^{11}, R^{12} y R^{13}, es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, un heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo (preferiblemente hidrógeno); T es un grupo puente (preferiblemente T es dialquilsilicio o dialquilgermanio, preferiblemente T es dimetilsilicio); y con la condición además de que cualesquiera grupos adyacentes R^{11}, R^{12} y R^{13} pueden formar un anillo condensado o sistema de anillos condensados multicéntricos donde los anillos pueden ser aromáticos, parcialmente saturados o saturados. Para información adicional sobre dichos compuestos catalizadores y su uso para hacer macrómeros terminados en vinilo, por favor véase el documento presentado simultáneamente USSN 13/072 280, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Novel Catalysts and Methods of Use Thereof to Produce Vinyl Terminated Polymers".

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

rac-dimetilsilil bis(2-metil,3-propilindenil)hafniodimetilo,

rac-dimetilsilil bis(2-metil,3-propilindenil)circoniodimetilo,

rac-dimetilsilil bis(2-etil,3-propilindenil)hafniodimetilo,

rac-dimetilsilil bis(2-etil,3-propilindenil)circoniodimetilo,

rac-dimetilsilil bis(2-metil,3-etilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-metil,3-etilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-metil,3-isopropilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-metil,3-isopropilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-metil,3-butillindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-metil,3-butilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-propilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-propilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-etil,3-propilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-etil,3-propilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-etilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-etilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-isopropilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-isopropilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-butillindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-propilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-propil,3-metilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-propil,3-metilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-propil,3-etilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-propil,3-etilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-propil,3-butilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-propil,3-butilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-metil,3 -butilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2-metil,3 -butilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2,3 -dimetil)hafniodimetilo,
rac-dimetilsilil bis(2,3 -dimetil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-propil,3-metilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-propil,3-metilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-propil,3-etilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-propil,3-etilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-propil,3-butilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-propil,3-butilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-butilindenil)hafniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2-metil,3-butilindenil)circoniodimetilo,
rac-dimetilgermanil bis(2,3-dimetil)hafniumdimetilo, y
rac-dimetilgermanil bis(2,3 -dimetil)circoniodimetilo.

En una realización alternativa, el "dimetilo" después del metal de transición en la lista de los compuestos catalizadores anterior se sustituye por dihaluro (tal como dicloruro, dibromuro o difluoruro) o un bisfenóxido, en particular para usar con un activador alumoxano.

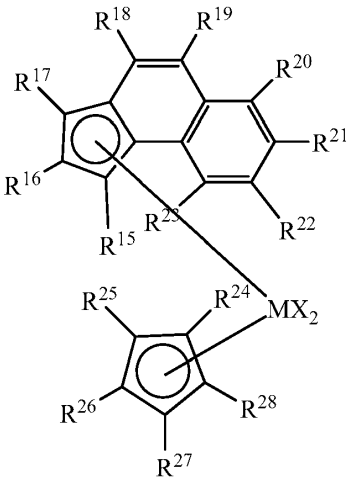
En realizaciones particulares, el compuesto catalizador es rac-dimetilsililbis(2-metil,3-propilindenil)hafniodimetilo o dicloruro, o rac-dimetilsililbis(2-metil,3-propilindenil)circoniodimetilo o dicloruro.

Los activadores preferidos útiles con los anteriores incluyen: tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio, tetrakis(heptafluoronaftil)borato de dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio,

tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), y [4-t-butil-$PhNMe_2H$][$(C_6F_3(C_6F_5)_2)_4B$] (donde Ph es fenilo y Me es metilo).

Las combinaciones preferidas de catalizador y activador incluyen: tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio y rac-dimetilsililbis(2-metil,3-propilindenil)hafniodimetilo, o rac-dimetilsililbis(2-metil,3-propilindenil)circoniodimetilo.

En otra realización las poliolefinas terminadas en vinilo útiles en la presente memoria se pueden producir usando el compuesto catalizador representado por la fórmula:



en donde M es hafnio o circonio; cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, halógenos, dienos aminas, fosfinas, éteres o una combinación de los mismos; cada R^{15} y R^{17} son, independientemente, un grupo alquilo C_1 a C_8 (preferiblemente un grupo alquilo lineal C_1 a C_8, preferiblemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo); y cada R^{16}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27} y R^{28} son, independientemente, hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono (preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal C_1 a C_8 sustituido o no sustituido, preferiblemente metilo etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo). En una realización preferida, al menos tres de los grupos R^{24}-R^{28} no son hidrógeno (alternativamente cuatro de los grupos R^{24}-R^{28} no son hidrógeno, alternativamente cinco de los grupos R^{24}-R^{28} no son hidrógeno). En una realización preferida, los cinco grupos R^{24}-R^{28} son metilo. En una realización preferida, cuatro de los grupos R^{24}-R^{28} no son hidrógeno y al menos uno de los grupos R^{24}-R^{28} es un hidrocarbilo C_2 a C_8 sustituido o no sustituido (preferiblemente al menos dos, tres, cuatro o cinco de los grupos R^{24}-R^{28} son un hidrocarbilo C_2 a C_8 sustituido o no sustituido). En otra realización preferida, R^{15} y R^{17} son grupos metilo, R^{16} es un hidrógeno, R^{18}-R^{23} son todos hidrógenos, R^{24}-R^{28} son todos grupos metilo, y cada X es un grupo metilo. Para información adicional sobre dichos compuestos catalizadores y su uso para hacer macrómeros terminados en vinilo, por favor véase el documento presentado simultáneamente USSN 13/072 279, presentado el 25 de marzo, 2011, titulado "Enhanced Catalyst Performance for Production of Vinyl Terminated Propylene and Ethylene/Propylene Macromers."

Los compuestos catalizadores que son particularmente útiles en esta invención incluyen ($CpMe_5$)(1,3-Me_2benz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_5$)(1-metil-3-n-propilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_5$)(1-n-propil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_5$)(1-metil-3-n-butilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_5$)(1-n-butil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_5$)(1-etil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_5$)(1-metil,3-etilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$n-propil)(1,3-Me_2benz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$-n-propil)(1-metil-3-n-propilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$-n-propil)(1-n-propil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$-n-propil)(1-metil-3-n-butilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$-n-propil)(1-n-butil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$-n-propil)(1-etil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$-n-propil)(1-metil,3-etilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$n-butil)(1,3-Me_2benz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$n-butil)(1-metil-3-n-propilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$n-butil)(1-n-propil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$n-butil)(1-metil-3-n-butilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$n-butil)(1-n-butil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$n-butil)(1-etil,3-metilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, ($CpMe_4$n-butil)(1-metil,3-etilbenz[e]indenil)$HfMe_2$, y análogos de circonio de los mismos.

En una realización alternativa, el "dimetilo" (Me_2) después del metal de transición en la lista de los compuestos catalizadores anterior se sustituye por dihaluro (tal como dicloruro o difluoruro) o un bisfenóxido, en particular para usar con un activador alumoxano.

Otros activadores útiles con los catalizadores anteriores incluyen:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio, tetrakis(heptafluoronaftil)borato de dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), y [4-t-butil-$PhNMe_2H$][$(C_6F_3(C_6F_5)_2)_4B$].

En una realización preferida los polímeros ramificados descritos en la presente memoria se pueden producir como se describe en el documento presentado simultáneamente USSN 61/467 681, 25 de marzo, 2011, titulado "Branched Vinyl Terminated Polymers and Methods for Production Thereof'.

Con respecto a los compuestos catalizadores anteriores, el término "sustituido" significa que un grupo hidrógeno se ha sustituido por un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo. Por ejemplo, metil-ciclopentadieno (Cp) es un grupo Cp sustituido con un grupo metilo y alcohol etílico es un grupo etilo sustituido con un grupo -OH.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalizadores para hacer polímeros terminados en vinilo

Los términos "cocatalizador" y "activador" se usan en la presente memoria de manera intercambiable y se definen como cualquier compuesto que pueda activar uno cualquiera de los compuestos catalizadores descritos anteriormente convirtiendo el compuesto catalizador neutro en un compuesto catalizador catión catalíticamente activo. Los activadores no limitantes, por ejemplo, incluyen alumoxanos, alquilos de aluminio, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores de tipo convencional. Los activadores preferidos incluyen típicamente compuestos de alumoxano, compuestos de alumoxano modificado y compuestos precursores de aniones ionizantes que abstraen un ligando metálico reactivo, con unión σ, que hace que el complejo metálico sea catiónico y proporcionan un anión no coordinante o débilmente coordinado de equilibrio de carga.

En una realización, los activadores alumoxano se usan como un activador en la composición catalizadora. Los alumoxanos son generalmente compuestos poliméricos que contienen subunidades -A1(R^1)-O-, donde R^1 es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores del catalizador, en particular cuando el ligando que se puede abstraer es un alquilo, haluro, alcóxido o amida. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Puede ser preferible usar un metilalumoxano transparente a la vista. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una disolución transparente o se puede decantar el alumoxano transparente de la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metil-alumoxano (MMAO) modificado tipo 3A (disponible en el mercado en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial de Metilalumoxano modificado tipo 3A, cubierto bajo el número de patente de EE.UU. Nº 5 041 584).

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador con un exceso molar de 5000 veces de Al/M frente al precursor del catalizador (por sitio catalítico del metal). El mínimo de activador a precursor de catalizador es una relación molar 1:1. Los intervalos alternativos preferidos incluyen hasta 500:1, alternativamente hasta 200:1, alternativamente hasta 100:1 alternativamente de 1:1 a 50:1.

En una realización preferida, se usa poco o nada de alumoxano en el procedimiento para producir la poliolefina terminada en vinilo. Preferiblemente, el alumoxano está presente en cero% en moles, alternativamente el alumoxano está presente en una relación molar de aluminio a metal de transición menor que 500:1, preferiblemente menor que 300:1, preferiblemente menor que 100:1, preferiblemente menor que 1:1.

En una realización alternativa, si se usa un alumoxano para producir los VTM, entonces el alumoxano se ha tratado para eliminar los compuestos de alquilaluminio libres, en particular trimetilaluminio.

Además, en una realización preferida, el activador usado en la presente memoria para producir la poliolefina terminada en vinilo es voluminoso como se define en la presente memoria y es discreto.

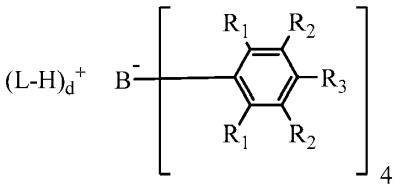
Los compuestos de alquilaluminio u organoaluminio que se pueden usar como coactivadores (o depuradores) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y similares.

Activadores ionizantes

Está dentro del alcance de esta invención usar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o anión iónico no coordinante (como se define en el documento USSN 12/143 663, presentado el 20 de junio, 2008), tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide del tris-perfluorofenil-boro o un precursor

metaloide tris-perfluoronaftil-boro, aniones heteroborano polihalogenados (documento WO 98/43983), ácido bórico (patente de EE.UU. Nº 5 942 459) o combinaciones de los mismos. También está dentro del alcance de esta invención el uso de activadores neutros o iónicos solos o en combinación con activadores alumoxano o alumoxano modificado. Preferiblemente, el activador es tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, o tetrakis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio. Para activadores adicionales útiles en la presente memoria, por favor, véase el documento USSN 12/143 663, presentado el 20 de junio, 2008.

En una realización, el activador es un activador voluminoso representado por la fórmula:



donde:

cada R_1 es, independientemente, un haluro, preferiblemente un fluoruro;

cada R_2 es, independientemente, un haluro, un grupo hidrocarbilo aromático sustituido C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de la fórmula -O-Si-R_a, donde R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo C_1 a C_{20} (preferiblemente R_2 es un fluoruro o un grupo fenilo perfluorado);

cada R_3 es un haluro, grupo hidrocarbilo aromático sustituido C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de la fórmula -O-Si-R_a, donde R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo C_1 a C_{20} (preferiblemente R_3 es un fluoruro o un grupo hidrocarbilo aromático perfluorado C_6); en donde R_2 y R_3 pueden formar uno o más anillos saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos (preferiblemente R_2 y R_3 forman un anillo de fenilo perfluorado);

L es una base de Lewis neutra; $(L\text{-}H)^+$ es un ácido de Bronsted; d es 1, 2 o 3;

en donde el anión tiene un peso molecular mayor de 1020 g/mol; y

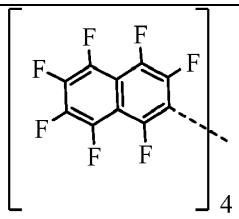
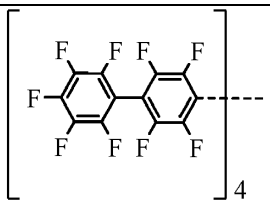
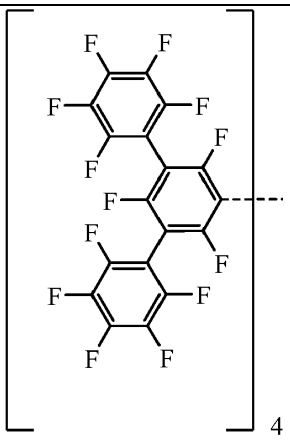
en donde al menos tres de los sustituyentes en el átomo B tienen cada uno un volumen molecular mayor de 250 Å cúbicos, alternativamente mayor de 300 Å cúbicos, o alternativamente mayor de 500 Å cúbicos.

"Volumen molecular" se usa en la presente memoria como una aproximación del volumen estérico espacial de una molécula activadora en disolución. La comparación de sustituyentes con diferentes volúmenes moleculares permite que el sustituyente con el volumen molecular más pequeño se considere "menos voluminoso" en comparación con el sustituyente con el volumen molecular más grande. A la inversa, un sustituyente con un volumen molecular más grande se puede considerar "más voluminoso" que un sustituyente con un volumen molecular más pequeño.

El volumen molecular se puede calcular como se da en el Método "A Simple "Back of the Envelope" Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids," *Journal of Chemical Education*, vol. 71, núm. 11, noviembre de 1994, pág. 962-964. El volumen molecular (MV), en unidades de Å cúbicos, se calcula usando la fórmula: $MV = 8.3V_S$, donde V_s es el volumen a escala. V_s es la suma de los volúmenes relativos de los átomos constituyentes, y se calcula a partir de la fórmula molecular del sustituyente usando la siguiente tabla de volúmenes relativos. Para los anillos condensados, V_s disminuye en 7.5% por anillo condensado.

Elemento	Volumen relativo
H	1
1er periodo corto, Li a F	2
2º periodo corto, Na a Cl	4
1er periodo largo, K a Br	5
2º periodo largo, Rb a I	7.5
3er periodo largo, Cs a Bi	9

En la siguiente tabla se muestran sustituyentes voluminosos de ejemplo de activadores adecuados en la presente memoria y sus respectivos volúmenes a escala y volúmenes moleculares. Los enlaces de trazos indican la unión a boro, como en la fórmula general anterior.

Activador	Estructura de sustituyentes de boro	Fórmula molecular de cada sustituyente	V_s	MV por sust. (Å^3)	MV total (Å^3)
tetrakis(perfluoronaftil)borato de dimetilanilinio		$C_{10}F_7$	34	261	1044
tetrakis(perfluorobifenil)borato de dimetilanilinio		$C_{12}F_9$	42	349	1396
[4-t-butil-$PhNMe_2H$][$(C_6F_3(C_6F_5)_2)_4B$]		$c_{18}F_{13}$	62	515	2060

Los activadores voluminosos de ejemplo útiles en los sistemas catalíticos en la presente memoria incluyen: tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), [4-t-butil-$PhNMe_2H$][$(C_6F_3(C_6F_5)_2)_4B$], y los tipos descritos en la patente de EE.UU. Nº 7 297 653.

La relación típica de activador a precursor de catalizador es una relación molar 1:1 para activadores no alumoxanos. Los intervalos preferidos alternativos incluyen de 0.1:1 a 100:1, alternativamente de 0.5:1 a 200:1, alternativamente de 1:1 a 500:1 alternativamente de 1:1 a 1000:1. Un intervalo particularmente útil es de 0.5:1 a 10:1, preferiblemente de 1:1 a 5:1.

En otra realización, una poliolefina terminada en vinilo se puede producir por el método descrito en *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, 211, pág. 1472-1481.

Materiales de soporte

En realizaciones de la presente memoria, el sistema catalítico puede comprender un material de soporte inerte. Preferiblemente, el material de soporte es un material de soporte poroso, por ejemplo, talco y óxidos inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen zeolitas, arcillas, organoarcillas, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en una forma finamente dividida. Los materiales de óxido inorgánico adecuados para usar en sistemas catalíticos de metaloceno en la presente memoria incluyen óxidos de metales de los grupos 2, 4, 13 y 14 tales como sílice, alúmina y mezclas de los mismos. Otros óxidos inorgánicos que se pueden usar solos o en combinación con la sílice o alúmina son magnesia, titania, circonia y similares. Sin embargo, se pueden usar otros materiales de soporte adecuados, por ejemplo, poliolefinas funcionalizadas finamente divididas tales como polietileno finamente dividido. Los soportes particularmente útiles incluyen magnesia, titania, circonia, montmorillonita, filosilicato, zeolitas, talco, arcillas y similares. Además, se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares. Los materiales de soporte preferidos incluyen Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, y combinaciones de los mismos, más preferiblemente SiO_2, Al_2O_3, o SiO_2/Al_2O_3.

Se prefiere que el material de soporte, lo más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g, un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 4.0 cc/g y un tamaño medio de partículas en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. Más preferiblemente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g, el volumen de poros de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 3.5 cc/g y el tamaño medio de partículas de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. Lo más preferiblemente, la superficie específica del material está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g, el volumen de poros de aproximadamente 0.8 a aproximadamente 3.0 cc/g y el tamaño medio de partículas es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm. El tamaño medio de poros en el material de soporte útil en la invención está en el intervalo de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 50 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferiblemente de 75 a aproximadamente 350 Å. En algunas realizaciones, el material de soporte es una sílice amorfa de superficie específica alta (superficie específica = 300 m^2/g; volumen de poros de 1.65 cm^3/g), ejemplos de los cuales se comercializan con los nombres comerciales de DAVISON 952 o DAVISON 955 por la Davison Chemical Division de W.R. Grace and Company. En otras realizaciones, se usa DAVISON 948.

El material de soporte debe estar seco, es decir, exento de agua absorbida. El secado del material de soporte se puede realizar calentando o calcinando de aproximadamente 100°C a aproximadamente 1000°C, preferiblemente al menos aproximadamente 600°C. Cuando el material de soporte es sílice, se calienta a al menos 200°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 850°C, y lo más preferiblemente a aproximadamente 600°C; y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas, de aproximadamente 12 horas a aproximadamente 72 horas, o de aproximadamente 24 horas a aproximadamente 60 horas. El material de soporte calcinado debe tener al menos algunos grupos hidroxilo (OH) reactivos para producir el sistema catalítico de esta invención. El material de soporte calcinado después se pone en contacto con al menos un catalizador de polimerización que comprende al menos un compuesto metaloceno y un activador.

Métodos para hacer los sistemas catalíticos soportados

El material de soporte, que tiene grupos de superficie reactivos, típicamente grupos hidroxilo, se suspende en un disolvente no polar y la suspensión resultante se pone en contacto con una disolución de un compuesto metaloceno y un activador. La suspensión del material de soporte en el disolvente se prepara introduciendo el material de soporte en el disolvente y calentando la mezcla de aproximadamente 0 a aproximadamente 70ºC, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 60ºC, preferiblemente a temperatura ambiente. Los tiempos de contacto típicamente están en el intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 8 horas, o de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 4 horas.

Los disolventes no polares adecuados son materiales en los que todos los reaccionantes usados en la presente memoria, es decir, el activador y el compuesto metaloceno, son al menos parcialmente solubles y que son líquidos a las temperaturas de reacción. Los disolventes no polares preferidos son alcanos, tales como isopentano, hexano, n-heptano, octano, nonano y decano, aunque también se puede usar una variedad de otros materiales que incluyen cicloalcanos, tales como ciclohexano, compuestos aromáticos, tales como benceno, tolueno y etilbenceno.

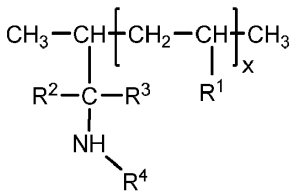
En realizaciones de la presente memoria, el material de soporte se pone en contacto con una disolución de un compuesto metaloceno y un activador, de modo que los grupos reactivos en el material de soporte se valoran, para formar un catalizador de polimerización soportado. El período de tiempo para el contacto entre el compuesto metaloceno, el activador y el material de soporte es tan prolongado como sea necesario para valorar los grupos reactivos sobre el material de soporte. El término "valorar" significa reaccionar con grupos reactivos disponibles sobre la superficie del material de soporte, reduciendo así los grupos hidroxilo de la superficie en al menos 80%, al menos 90%, al menos 95% o al menos 98%. La concentración de grupos reactivos en la superficie se puede determinar basándose en la temperatura de calcinación y el tipo de material de soporte usado. La temperatura de calcinación del material de soporte afecta al número de grupos reactivos en la superficie en el material de soporte disponibles para reaccionar con el compuesto metaloceno y un activador: cuanto mayor es la temperatura de secado, menor es el número de sitios. Por ejemplo, cuando el material de soporte es sílice que, antes de usar la misma en la primera etapa de síntesis del sistema catalítico, se deshidrata por fluidificación con nitrógeno y calentamiento a aproximadamente 600ºC durante aproximadamente 16 horas, típicamente se logra una concentración de grupos hidroxilo en la superficie de aproximadamente 0.7 milimoles por gramo (mmol/g). Por lo

tanto, la relación molar exacta del activador a los grupos reactivos de superficie en el vehículo variará. Preferiblemente, esto se determina caso por caso para asegurar que solo se añade tanto activador a la disolución como el que se depositará sobre el material de soporte sin dejar exceso del activador en la disolución.

La cantidad del activador que se depositará sobre el material de soporte sin dejar un exceso en la disolución se puede determinar de cualquier manera convencional, p. ej., añadiendo el activador a la suspensión del vehículo en el disolvente, mientras se agita la suspensión, hasta que el activador se detecta como una disolución en el disolvente por cualquier técnica conocida en la técnica, como por ejemplo RMN ^{1}H. Por ejemplo, para el material de soporte de sílice calentado a aproximadamente 600°C, la cantidad del activador añadida a la suspensión es tal que la relación molar de B a los grupos hidroxilo (OH) en la sílice es de aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 4:1, preferiblemente de aproximadamente 0.8:1 a aproximadamente 3:1, más preferiblemente de aproximadamente 0.9:1 a aproximadamente 2:1 y lo más preferiblemente aproximadamente 1:1. La cantidad de boro en la sílice se puede determinar usando ICPES (Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente), que se describe en J. W. Olesik, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy," en la Encyclopedia of Materials Characterization, C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. y S. Wilson, Eds., Butterworth-Heinemann, Boston, *Mass.*, 1992, pág. 633-644. En otra realización, se puede añadir una cantidad tal de activador que esté en exceso respecto a la que se depositará sobre el soporte, y después separar, p. ej., por filtración y lavado, cualquier exceso del activador.

Poliolefinas funcionalizadas con amina

Esta invención se refiere a poliolefinas funcionalizadas con amina representadas por la fórmula:



donde R^1 es hidrógeno o un grupo C_1 a C_{18} (preferiblemente metilo, etilo, butilo, hexilo u octilo); R^2 y R^3 son cada uno, independientemente hidrógeno o un grupo C_1 a C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20}; R^4 es un grupo arilo, arilo sustituido, alquilo o alquilo sustituido, preferiblemente un grupo alquilo o alquilo sustituido C_1 a C_{20}, o grupo arilo o arilo sustituido C_6 a C_{20}; y x es un número mayor que 12, preferiblemente de 12 a 5000, preferiblemente de 15 a 2500, preferiblemente de 20 a 2000.

En una realización preferida, la poliolefina funcionalizada con amina tiene un Mn de 500 a 60 000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 50 000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 25 000 g / mol. En una realización preferida la parte de "poliolefina" de la poliolefina funcionalizada con amina es un homopolímero o copolímero que comprende una o más olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente alfa olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno. Preferiblemente, la poliolefina funcionalizada con amina es como se ha descrito antes para la poliolefina terminada en vinilo, excepto que el grupo vinilo está sustancialmente reducido o ya no está presente. En una realización preferida, el número de bromo de la poliolefina terminada con amina es al menos 50%, preferiblemente al menos 75%, preferiblemente al menos 100% menor que el número de bromo de las poliolefinas terminadas con vinilo de partida. El número de bromo se determina por la norma ASTM D 1159.

En una realización preferida, la poliolefina funcionalizada con amina es un polímero que tiene un Mn de 500 a 21 000 g/mol (preferiblemente de 700 a 21 000, preferiblemente de 800 a 20 000 g/mol) que comprende una o más alfa olefinas seleccionadas del grupo que consiste en alfa olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno. Preferiblemente, la parte de polímero de la poliolefina funcionalizada con amina es un polímero de etileno, p. ej., un homopolímero de etileno o copolímero de etileno y hasta 50% en moles (preferiblemente de 0.5 a 25% en moles, preferiblemente de 1 a 20% en moles) de uno o más comonómeros alfa olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno. Alternativamente, la parte de polímero de la poliolefina funcionalizada con amina es un polímero de propileno, p. ej., un homopolímero de propileno o copolímero de propileno y hasta 50% en moles (preferiblemente de 0.5 a 25% en moles, preferiblemente de 1 a 20% en moles) de uno o más comonómeros alfa olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en etileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno.

En una realización preferida, la poliolefina funcionalizada con amina es un polímero que tiene un Mn mayor de 21 000 g/mol (preferiblemente de 25 000 a 100 000, preferiblemente de 25 000 a 50 000 g/mol) que comprende una o más alfa olefinas seleccionadas del grupo que consiste en alfa olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno. Preferiblemente, la parte de polímero de la poliolefina funcionalizada con amina es un polímero de etileno, p. ej., un homopolímero de etileno o copolímero de etileno y hasta 50% en moles (preferiblemente de 0.5 a 25% en moles, preferiblemente de 1 a 20% en moles) de uno o más comonómeros alfa olefinas C_3 a C_{40}, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en propileno,

buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno. Alternativamente, la parte de polímero de la poliolefina funcionalizada con amina es polímero de propileno, p. ej., un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y hasta 50% en moles (preferiblemente de 0.5 a 25% en moles, preferiblemente de 1 a 20% en moles) de uno o más comonómeros alfa olefinas C_2 a C_{40}, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en etileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno.

En otra realización, las poliolefinas funcionalizadas con amina consisten esencialmente en propileno, grupo funcional y opcionalmente etileno. Alternativamente las olefinas C_4 (tales como isobutileno, butadieno, n-buteno) están sustancialmente ausentes de las poliolefinas funcionalizadas con amina. Alternativamente, las olefinas C_{4-20} están sustancialmente ausentes de las poliolefinas funcionalizadas con amina. Alternativamente, el isobutileno está sustancialmente ausente de las poliolefinas funcionalizadas con amina. Por sustancialmente ausente se entiende que el monómero está presente en la poliolefina en 1% en peso o menos, preferiblemente 0,5% en peso o menos, preferiblemente 0% en peso.

En algunas realizaciones, las poliolefinas funcionalizadas con amina producidas en la presente memoria tienen un punto de fusión (DSC, segunda fusión) de 100ºC o más, preferiblemente 120ºC o más, preferiblemente 130ºC o más. En otra realización preferida, la poliolefina funcionalizada con amina producida en la presente memoria es un polímero de propileno funcionalizado con amina que tiene un punto de fusión (DSC, segunda fusión) de 145ºC o más, preferiblemente 150ºC o más, preferiblemente 155ºC o más. En otra realización preferida, la poliolefina funcionalizada con amina producida en la presente memoria es un polímero de etileno funcionalizado con amina que tiene un punto de fusión (DSC, segunda fusión) de 100ºC o más, preferiblemente 110ºC o más, preferiblemente 125ºC o más.

En algunas realizaciones, las poliolefinas funcionalizadas con amina producidas en la presente memoria tienen un calor de fusión (DSC, segunda fusión) de 0 a 90 J/g, preferiblemente de 5 a 75 preferiblemente de 10 a 50 J/g.

Las poliolefinas funcionalizadas con amina se pueden caracterizar por cualquier grado de tacticidad, incluyendo isotacticidad o sindiotacticidad, y/o pueden ser atácticas. En una realización, la poliolefina funcionalizada con amina tiene más de 50% de díadas meso, medido por RMN ^{13}C, preferiblemente más de 60%. En una realización alternativa, la poliolefina funcionalizada con amina tiene más de 50% de díadas racémicas, medido por RMN ^{13}C, preferiblemente más de 60%.

Las poliolefinas funcionalizadas con amina particularmente útiles pueden ser un polímero de propileno isotáctico, altamente isotáctico, sindiotáctico o altamente sindiotáctico, en particular polipropileno isotáctico. En una realización deseable, la poliolefina funcionalizada con amina (preferiblemente polipropileno) tiene al menos 85% de isotacticidad. En otra realización, la poliolefina funcionalizada con amina (preferiblemente polipropileno) tiene al menos 85% de sindiotacticidad.

Las poliolefinas funcionalizadas con amina particularmente útiles pueden ser amorfas, p. ej., tienen menos de 10% de péntadas isotácticas o sindiotácticas.

En una realización preferida, las poliolefinas funcionalizadas con amina descritas en la presente memoria tienen menos de 10% de extremos de cadena alilo, preferiblemente menos de 8%, preferiblemente menos de 6%, preferiblemente menos de 5%, preferiblemente menos de 4%, preferiblemente menos de 3%, preferiblemente menos de 2%, preferiblemente menos de 1% (con respecto a las insaturaciones totales medidas por RMN ^{1}H, usando el protocolo descrito en USSN 12/143 663, presentado el 20 de junio de 2008). No se debe usar hidrógeno o agente de transferencia/terminación de la cadena durante la funcionalización, derivatización o separación (del monómero sin reaccionar) para la medición de las insaturaciones.

El porcentaje de funcionalización se determina por RMN ^{1}H. El instrumento usado es un espectrómetro de RMN de transformada de Fourier pulsado Varian de 400 MHz equipado con una sonda de detección de protones de temperatura variable que funciona a 120ºC. La muestra (aprox. 20 mg) se disuelve en 1 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano-d_2 (TCE-d_2) o $CDCl_3$ y se transfirió a un tubo de vidrio de RMN de 5 mm. (El disolvente tiene menos de 10 000 ppm de agua y está exento de otros contaminantes que podrían cambiar los desplazamientos químicos en el espectro de RMN). Los parámetros de adquisición son ancho de pulso = 45°, retraso de adquisición = 8 s y número de barridos = 120, cuando el Mn es inferior a 5000 g/mol, número de barridos = 500 cuando el Mn es de 5000 a 20 000 g/mol y el número de barridos es 1000 cuando el Mn es 20 000 g/mol. Los desplazamientos químicos se determinan en relación con la señal residual de TCE-d_1 que se establece en 5.98 ppm y $CHCl_3$ residual que se establece en 7.24 ppm. VRA es la intensidad de señal integrada normalizada para los vinilos con desplazamientos entre aproximadamente 4.9 y 5.1 ppm. A es la intensidad de señal integrada normalizada para el grupo arilo de la poliolefina funcionalizada con amina (cuando el arilo está presente en la amina), que típicamente se observa como tres resonancias entre 6.5 y 7.3 ppm. Q es la intensidad de señal integrada normalizada para los metilenos entre el nitrógeno de la amina y la cadena de poliolefina que se observa típicamente en resonancias de 2.7 a 3.2 ppm. VDRA es la intensidad de señal integrada normalizada para las resonancias de vinilideno entre aproximadamente 4.65 a 4.85 ppm y las resonancias de vinileno de aproximadamente 5.15 a 5.6 ppm. IA son las intensidades de señal integradas normalizadas para la región alifática de interés de aproximadamente 0 a 2.1 ppm. El número de grupos amina/1000 carbonos (VA) se determina a partir de la fórmula: VA = (Q * 1000) / (IA + VRA + VDRA + Q), excepto que cuando está presente un grupo arilo en la amina, el número de grupos amina/1000 carbonos (VA") se determina

a partir de la fórmula: VA"= (A * 400) / (IA + VRA + VDRA + A). El número de grupos de vinilo/1000 Carbonos (VI) se determina a partir de la fórmula: VI = (VRA * 1000) / (IA + VRA + VDRA). Del mismo modo, el número de grupos vinilideno y vinileno/1000 carbonos (VE) se determina a partir de la fórmula: VE = (VDRA * 1000) / (Q + IA + VRA + VDRA), a menos que haya un grupo arilo presente en la amina, entonces el número de grupos de vinilideno y vinileno/1000 carbonos (VE") se determina a partir de la fórmula: VE" = (VDRA * 1000) / (A + IA + VRA + VDRA). A, Q, VRA, VDRA e IA son las intensidades de señal integradas normalizadas en las regiones de desplazamiento químico definidas anteriormente. En el caso de que la poliolefina producto se oxide o los metilenos se enmascaren, se debe usar RMN ^{13}C como se describe en el documento WO 2009/155471 en el párrafo [0095] y [0096], excepto que en los espectros se toma como referencia el desplazamiento químico del disolvente, tetracloroetano-d_2.

El porcentaje de funcionalización con amina se define como 100 * [VA / (VA + VI + VE)], a menos que haya presente un grupo arilo en la amina, entonces el porcentaje de funcionalización con amina se define como 100 * [VA" / (VA + VI + VE")]. Preferiblemente, el porcentaje de funcionalización con amina de la poliolefina producida en la presente memoria es 30% o más, 40% o más, 50% o más, 60% o más, 70% o más, 75% o más, preferiblemente 80% o más, preferiblemente 90% o más, preferiblemente 95% o más. En una realización preferida, los grupos amina/1000 carbonos (VA) son de 2 a 333, preferiblemente de 10 a 333, preferiblemente de 20 a 333. En una realización alternativa, los grupos amina/1000 carbonos (VA) son de 0.25 a 333, preferiblemente de 0.35 a 333, preferiblemente de 0.35 a 35, preferiblemente de 0.45 a 35, preferiblemente de 0.6 a 35, preferiblemente de 1 a 35, preferiblemente de 1 a 10. En otra realización, el número de metinos por 1000 carbonos (MA) se determina por la fórmula: MA = (M * 2000) / (IA + VRA + VDRA + M), donde M es la intensidad de la señal integrada normalizada para el metino observada típicamente de 1.7 a 1.85 ppm, y MA es preferiblemente de 2 a 333, preferiblemente de 10 a 333, preferiblemente de 20 a 333, alternativamente MA es de 0.25 a 333, preferiblemente de 0.35 a 333, preferiblemente 0.35 a 35, preferiblemente 0.45 a 35, preferiblemente 0.6 a 35, preferiblemente 1 a 35, preferiblemente de 1 a 10. En otra realización, la relación de VRA:VDRA de la poliolefina producto funcionalizada es menos de 10:1, preferiblemente menos de 5:1, preferiblemente menos de 2:1, preferiblemente menos de 1.5:1. En otra realización, las insaturaciones residuales en la poliolefina funcionalizada producida en la presente memoria son menos de 100 por 1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 80 por 1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 70 por 1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 50 por 1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 20 por 1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 10 por 1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 5 por 1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 1 por 1000 átomos de carbono, preferiblemente menos de 0.25 por 1000 átomos de carbono.

En otra realización, la relación de VI del polímero funcionalizado producido en la presente memoria (VI_{final}) al VI de los materiales de partida de poliolefina terminados con vinilo (VI_{vtp}), p. ej., VI_{final}/VI_{vtp} es 0,75 o menos, preferiblemente 0,7 o menos, preferiblemente 0.6 o menos, preferiblemente 0.5 o menos, preferiblemente 0.4 o menos, preferiblemente 0.3 o menos, preferiblemente 0.2 o menos, preferiblemente 0.1 o menos, preferiblemente 0.05 o menos.

En otra realización, la relación de VA del polímero funcionalizado producido en la presente memoria (VA_{final}) al VI de los materiales de partida de poliolefina terminados con vinilo (VI_{vtp}), p. ej., VA_{final}/VI_{vtp} es de 0.3 a 1.2, preferiblemente de 0.4 a 1.1, preferiblemente de 0.5 a 1.0, preferiblemente de 0.6 a 1.0, preferiblemente de 0.7 a 1.0, preferiblemente de 0.8 a 1.0, preferiblemente de 0.9 a 1.0.

En otra realización, la poliolefina funcionalizada con amina producida en la presente memoria tiene un índice de ramificación, g'_{vis} (determinado por GPC), de 0.98 o menos, alternativamente 0.96 o menos, alternativamente 0.95 o menos, alternativamente 0.93 o menos, alternativamente 0.90 o menos, alternativamente 0.85 o menos, alternativamente 0.80 o menos, alternativamente 0.75 o menos, alternativamente 0.70 o menos, alternativamente 0.65 o menos, alternativamente 0.60 o menos, alternativamente 0.55 o menos.

Derivatización

Las poliolefinas terminadas en vinilo funcionalizadas descritas en la presente memoria se pueden derivatizar adicionalmente como se describe en la patente de EE.UU. Nº 6 022 929. Por ejemplo, los grupos amina reaccionarán con electrófilos para formar productos con nuevos enlaces covalentes. Los ejemplos de electrófilos basados en carbono incluyen aldehídos, cetonas, anhídridos, anhídridos cíclicos y halogenocarbonos. Los ejemplos de electrófilos basados en silicio incluyen clorosilanos, fluorosilanos y bromosilanos. La reacción de la poliolefina terminada en vinilo funcionalizada (es decir, olefina funcionalizada con amina) con una poliolefina con maleato formaría un nuevo producto de poliolefina con una estructura en bloques, suponiendo que las dos poliolefinas se eligieran para ser diferentes entre sí.

También está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina descritas en la presente memoria se hayan derivatizado: i) por reacción con un electrófilo (tal como un electrófilo basado en carbono o silicio); ii) con una molécula que contiene cualquiera de los siguientes grupos funcionales: cetona, aldehído, anhídrido cíclico, bromuro, cloruro, yoduro, fluoruro; o iii) con una molécula que contiene un grupo clorosilano, bromosilano o fluorosilano.

Mezclas de poliolefinas funcionalizadas con amina

También está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) producidas

por esta invención se pueden usar solas o mezcladas con otros polímeros. Típicamente, las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) están presentes en 99.9 a 0.1% en peso (típicamente en 5 a 99.8% en peso, alternativamente de 10 a 99% en peso) en una mezcla con uno o más polímeros, incluyendo pero no limitado a, polímero(s) termoplástico(s) y/o elastómero(s), basado en el peso de la mezcla.

También está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) producidas por esta invención se pueden mezclar con 0.1 a 99.9% en peso (típicamente de 0.2 a 95% en peso, alternativamente de 1 a 90% en peso, basado en el peso de la mezcla) de uno o más de otros polímeros, que incluyen pero no se limitan a polímero(s) termoplástico(s) y/o elastómero(s), basado en el peso de la mezcla.

Por "polímero(s) termoplástico(s)" se entiende un polímero que se puede fundir por calor y después enfriar sin un cambio apreciable en las propiedades. Los polímeros termoplásticos incluyen típicamente, pero no se limitan a, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), resinas de estireno-acrilonitrilo, estireno anhídrido maleico, poliimidas, policetonas aromáticas, o mezclas de dos o más de los anteriores. Las poliolefinas preferidas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden una o más olefinas C2 a C40 lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente polímeros que comprenden propileno copolimerizado con una o más olefinas C3 a C40, preferiblemente una alfa olefina C3 a C20, más preferiblemente alfa-olefinas C3 a C10. Las poliolefinas más preferidas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden etileno incluyendo, pero no limitados a etileno copolimerizado con una olefina C3 a C40, preferiblemente una alfa-olefina C3 a C20, más preferiblemente propileno y/o buteno.

Por elastómeros se entiende todos los cauchos naturales y sintéticos, incluyendo los definidos en ASTM D1566. Los ejemplos de elastómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, caucho de etileno propileno, caucho de etileno propileno monómero de dieno, cauchos de copolímeros de bloques estirénicos (que incluyen SI, SIS, SB, SBS, SIBS y similares, donde S = estireno, I = isobutileno y B = butadieno), caucho de butilo, caucho de halogenobutilo, copolímeros de isobutileno y para-alquilestireno, copolímeros halogenados de isobutileno y para-alquilestireno, caucho natural, poliisopreno, copolímeros de butadieno con acrilonitrilo, policloropreno, caucho de acrilato de alquilo, caucho de isopreno clorado, caucho de acrilonitrilo isopreno clorado, caucho de polibutadieno (tanto cis como trans).

También está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) producidas en la presente memoria se pueden combinar además con uno o más de polibuteno, etileno-acetato de vinilo, polietileno de baja densidad (densidad de 0.915 a menos de 0.935 g/cm^3) polietileno lineal de baja densidad, polietileno de densidad ultrabaja (densidad de 0.86 a menos de 0.90 g/cm^3), polietileno de muy baja densidad (densidad de 0.90 a menos de 0.915 g/cm^3), polietileno de densidad media (densidad de 0.935 a menos de 0.945 g/cm^3), polietileno de alta densidad (densidad 0.945 a 0.98 g/cm^3), etileno acetato de vinilo, etileno acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico, poli(metacrilato de metilo) o cualquier otro polímero polimerizable por un procedimiento de radicales libres a alta presión, poli(cloruro de vinilo), polibuteno-1, polibuteno isotáctico, resinas ABS, caucho de etileno-propileno (EPR), EPR vulcanizado, EPDM, copolímero de bloques, copolímeros en bloques estirénicos, poliamidas, policarbonatos, resinas PET, polietileno reticulado, copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), polímeros de monómeros aromáticos, tales como poliestireno, poli-1-ésteres, poliacetal, poli(fluoruro de vinilidino), polietilenglicoles y/o poliisobutileno. Los polímeros preferidos incluyen los disponibles de ExxonMobil Chemical Company en Baytown, Texas, bajo los nombres comerciales EXCEED™ y EXACT™.

Se pueden mezclar agentes de pegajosidad con las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) producidas en la presente memoria y/o con mezclas de las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) producidas por esta invención (como se ha descrito antes). Los ejemplos de agentes de pegajosidad útiles incluyen, pero no se limitan a, resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburos alifáticos modificados con compuestos aromáticos, resinas de policiclopentadieno hidrogenado, resinas de policiclopentadieno, colofonias, ésteres de colofonias, colofonias de madera, ésteres de colofonias de madera, colofonias de aceite de resina, ésteres de colofonia de aceite de resina, politerpenos, politerpenos modificados con compuestos aromáticos, compuestos fenólicos terpénicos, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas modificadas con compuestos aromáticos, resinas alifáticas hidrogenadas, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados y terpenos modificados, y ésteres de colofonia hidrogenados. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad se hidrogena. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad tiene un punto de reblandecimiento (de anillo y bola, medido por ASTM E-28) de 80ºC a 140ºC, preferiblemente de 100ºC a 130ºC. El agente de pegajosidad, si está presente, típicamente está presente en aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 50% en peso, basado en el peso de la mezcla, más preferiblemente de 10% en peso a 40% en peso, incluso más preferiblemente de 20% en peso a 40% en peso.

También está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) de esta invención, y/o sus mezclas, comprenden además aditivos típicos conocidos en la técnica, tales como cargas, agentes de cavitación, antioxidantes, tensioactivos, adyuvantes, plastificantes, agentes de bloqueo, agentes de antibloqueo, mezclas madre de color, pigmentos, colorantes, adyuvantes de procesamiento, estabilizantes de UV, neutralizantes, lubricantes, ceras y/o agentes de nucleación. Los aditivos pueden estar presentes en las cantidades típicamente eficaces bien conocidas en la técnica, tales como de 0.001% en peso a 10% en peso. Las cargas, agentes de cavitación y/o agentes de nucleación preferidos incluyen dióxido de titanio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sílice, dióxido de silicio, negro de humo, arena, perlas de vidrio, agregados minerales, talco, arcilla,

partículas inorgánicas o metálicas (preferiblemente grafeno; óxido de grafeno, nanotubos de pared simple y nanotubos de pared múltiple), y similares. Los antioxidantes preferidos incluyen antioxidantes fenólicos, tales como Irganox 1010, Irganox, 1076, ambos disponibles en Ciba-Geigy. Los aceites preferidos incluyen aceites parafínicos o nafténicos tales como Primol 352 o Primol 876 disponibles de ExxonMobil Chemical France, SA en París, Francia. Los aceites más preferidos incluyen aceites nafténicos alifáticos, aceites blancos o similares.

En particular, también está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) producidas en la presente memoria se combinan con polímeros (elastómeros y/o termoplásticos) que tienen grupos funcionales anhídrido, ácido o isocianato en condiciones tales que reaccionan. La reacción se puede confirmar por un aumento de al menos 20% (preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 100%) en el Mw en comparación con el Mw de la poliolefina funcionalizada con amina antes de la reacción. Dichas condiciones de reacción pueden ser un aumento de calor (por ejemplo, por encima del Tm de la poliolefina funcionalizada con amina), un aumento del cizallamiento (tal como de una extrusora de reactivos), la presencia o ausencia de disolventes, y similares. Los polímeros útiles que tienen grupos funcionales que pueden reaccionar con las poliolefinas funcionalizadas con amina producidas en la presente memoria incluyen poliésteres, poli(acetatos de vinilo), nailones (poliamidas), polibutadieno, caucho de nitrilo, caucho de nitrilo hidroxilado, copolímeros de etileno-ácido acrílico y terpolímeros, así como ionómeros.

También está previsto que la poliolefina funcionalizada con amina (y opcionalmente derivatizada) de esta invención se puede mezclar con hasta 99.9% en peso (preferiblemente hasta 99% en peso, preferiblemente hasta 98% en peso, preferiblemente de 0.1 a 99.9% en peso, de 1 a 98% en peso), basado en el peso de la composición, de uno o más polímeros adicionales. Los polímeros adecuados incluyen:

PM1) Polietilenos, que incluyen (pero no se limitan a):

Copolímeros de etileno y uno o más monómeros polares, preferiblemente seleccionados de acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, ácido acrílico y alcohol vinílico (es decir, EVA, EMA, EnBA, EAA y EVOH); polímeros y copolímeros de etileno, homopolímeros y copolímeros de etileno sintetizados usando un procedimiento de radicales libres a alta presión, que incluye LDPE; copolímeros de etileno y olefinas C_3 a C_{40} (preferiblemente propileno y/o buteno) con una densidad de más de 0.91 g/cm^3 a menos de 0.94 g/cm^3), incluyendo LLDPE; PE de alta densidad (0.94 a 0.98 g/cm^3); y polietileno como se describe en el documento US 2006/0173123, en particular en los párrafos [0136] a [0168].

PM2) Polibuteno-1 y copolímeros de polibuteno-1 con etileno y/o propileno.

PM3) Elastómeros de caucho no EP, que incluyen (pero no se limitan a):

Poliisobutileno, caucho de butilo, caucho de halogenobutilo, copolímeros de isobutileno y para-alquilestireno, copolímeros halogenados de isobutileno y para-alquilestireno, caucho natural, poliisopreno, copolímeros de butadieno con acrilonitrilo, policloropreno, caucho de acrilato de alquilo, caucho de isopreno clorado, caucho de acrilonitrilo isopreno clorado, caucho de polibutadieno (tanto cis como trans), caucho de nitrilo butadieno carboxilado hidrogenado, es decir, HXNBR (tal como TherbanXT VP KA 8889, la viscosidad Mooney ML (1+4) 100ºC es 77±7) que contiene 33% de acrilonitrilo, 5% de ácido carboxílico y 3.5% de dobles enlaces residuales, fabricado por LANXESS Alemania).

PM4) Copolímeros de propileno/olefina de baja cristalinidad, preferiblemente copolímeros aleatorios, que comprenden:

i) al menos 70% en peso de propileno, y

ii) de 5 a 30% en peso (preferiblemente de 5 a 20% en peso) de comonómero seleccionado de etileno y olefinas C_4 a C_{12} (preferiblemente seleccionadas de etileno, buteno y hexeno; preferiblemente de etileno);

preferiblemente hechos usando un catalizador de tipo metaloceno; y que tiene una o más de las siguientes propiedades:

a) M_w de 20 a 5 000 kg/mol (preferiblemente de 30 a 2 000 kg/mol, preferiblemente de 40 a 1000 kg/mol, preferiblemente de 50 a 500 kg/mol, preferiblemente de 60 a 400 kg/mol); y/o

b) índice de distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1.5 a 10 (preferiblemente de 1.7 a 5, preferiblemente de 1.8 a 3); y/o

c) valor del índice g' determinado por GPC de 0.9 o mayor (preferiblemente 0.95 o mayor, preferiblemente 0.99 o mayor); y/o

d) densidad de 0.85 a aproximadamente 0.90 g/cm^3 (preferiblemente de 0.855 a 0.89 g/cm^3, preferiblemente de 0.86 a aproximadamente 0.88 g/cm^3); y/o

e) índice de fluidez (MFR) de al menos 0.2 dg/min (preferiblemente 1-500 dg/min, preferiblemente 2-300 dg/min); y/o

f) calor de fusión (H_f) de 0.5 J/g o más (preferiblemente 1 J/g o más, preferiblemente 2.5 J/g o más, preferiblemente 5 J/g o más) pero menos de o igual a 75 J/g (preferiblemente menos de o igual a 50 J/g, preferiblemente menos de o igual a 35 J/g, preferiblemente menos de o igual a 25 J/g); y/o

g) cristalinidad determinada por DSC de 1% en peso a 30% en peso (preferiblemente de 2% en peso a 25% en peso, preferiblemente de 2% en peso a 20% en peso, preferiblemente de 3% en peso a 15% en peso); y/o

h) una única transición de fusión ancha con un punto de fusión en el máximo de 25 a aproximadamente 105°C (preferiblemente de 25 a 85°C, preferiblemente de 30 a 70°C, preferiblemente de 30 a 60°C), donde el máximo más alto se considera el punto de fusión; y

i) temperatura de cristalización (T_c) de 90°C o menos (preferiblemente 60°C o menos); y/o

j) más de 80% de los restos de propileno (excluido cualquier otro monómero tal como etileno) dispuestos como inserciones 1,2 con la misma orientación estereoquímica de los grupos metilo colgantes, sea meso o racémico, determinado por RMN ^{13}C; y/o

k) índice de tacticidad del propileno determinado por RMN ^{13}C mayor de 1; y/o

l) índice de tacticidad de triadas mm determinado por RMN ^{13}C de 75% o mayor (preferiblemente 80% o mayor, preferiblemente 82% o mayor, preferiblemente 85% o mayor, preferiblemente 90% o mayor).

Los copolímeros de propileno/olefina de baja cristalinidad útiles están disponibles en ExxonMobil Chemical; los ejemplos adecuados incluyen Vistamaxx™ 6100, Vistamaxx™ 6200 y Vistamaxx™ 3000. Otros copolímeros de propileno/olefina de baja cristalinidad se describen en los documentos WO 03/040095, WO 03/040201, WO 03/040233 y WO 03/040442, todos de Dow Chemical, que describen copolímeros de propileno-etileno hechos con compuestos catalíticos no metalocenos. Otros copolímeros más de propileno/olefina de baja cristalinidad útiles se describen en la patente de EE.UU. Nº 5504172 de Mitsui Petrochemical. Los copolímeros de propileno/olefina de baja cristalinidad preferidos se describen en el documento US 2002/0004575 de ExxonMobil Chemical.

PM5) Homopolímeros y copolímeros de propileno (en particular los que tienen un índice de fluidez (ASTM 1238, 2.16 kg, 230°C) de 0.1 a 500 dg/min, preferiblemente de 1 a 200 dg/min), incluyendo, pero no limitado a: 1) polímeros de propileno como se describen en el documento US 2004/0106723 en particular en los párrafos [0113] a [0196]; 2) polímeros de propileno como se describe en el documento US 2008/0045638 en particular en los párrafos [134] a [221]); y 3) polímeros de propileno adecuados para aplicaciones adhesivas, tales como las descritas en el documento WO 2004/046214, en particular las de las páginas 8 a 23.

PM6) Copolímeros de bloques de olefinas, que incluyen los descritos en los documentos WO 2005/090425, WO 2005/090426 y WO 2005/090427.

PM7) Poliolefinas que se han funcionalizado después de reacción con anhídrido maleico o ácido maleico (llamadas poliolefinas maleadas), que incluyen polímeros de etileno maleados, cauchos EP maleados, y polímeros de propileno maleados. Preferiblemente, la cantidad de grupos ácido libre presentes en la poliolefina maleada es menos de aproximadamente 1000 ppm (preferiblemente menos de aproximadamente 500 ppm, preferiblemente menos de aproximadamente 100 ppm), y la cantidad de fosfito presente en la poliolefina maleada es menos de 100 ppm.

PM8) Copolímeros de bloques estirénicos (SBC), que incluyen (pero no se limitan a): SBC no hidrogenados tales como SI, SIS, SB, SBS, SIBS, y similares, donde S = estireno, I = isobutileno, y B = butadieno; y SBC hidrogenados, tales como SEBS, donde EB = etileno/buteno.

PM9) Termoplásticos diseñados, que incluyen (pero no se limitan a):

Policarbonatos, tales como poli(carbonato de bisfenol-a); resinas de poliamida, tales como nailon 6 (N6), nailon 66 (N66), nailon 46 (N46), nailon 11 (N11), nailon 12 (N12), nailon 610 (N610), nailon 612 (N612), copolímero de nailon 6/66 (N6/66), nailon 6/66/610 (N6/66/610), nailon MXD6 (MXD6), nailon 6T (N6T), copolímero de nailon 6/6T, copolímero de nailon 66/PP, y copolímero de nailon 66/PPS; resinas de poliéster, tales como poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(isoftalato de etileno) (PEI), copolímero de PET/PEI, poliacrilato (PAR), poli(naftalato de butileno) (PBN), poliéster cristal líquido, polioxalquileno-diimida copolímero de diácido/poli(butirato tereftalato), y otros poliésteres aromáticos; resinas de nitrilo, tales como poliacrilonitrilo (PAN), polimetacrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de metacrilonitrilo-estireno, y copolímeros de metacrilonitrilo-estireno-butadieno; resinas de acrilato, tales como poli(metacrilato de metilo) y poli(acrilato de etilo); poli(acetato de vinilo) (PVAc); poli(alcohol vinílico) (PVA); resinas de cloruro, tales como poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), y poli(cloruro de vinilo) (PVC); resinas de fluoruro, tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilo) (PVF), policlorofluoroetileno (PCFE), y politetrafluoroetileno (PTFE); resinas de celulosa, tales como acetato de celulosa y acetato butirato de celulosa; resinas de poliimida, que incluyen poliimidas aromáticas; polisulfonas; poliacetales; polilactonas; policetonas, que incluyen policetonas aromáticas; poli(óxido de fenileno); poli(sulfato de fenileno); resinas de estireno, que incluyen poliestireno, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, y resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

PM10) Cauchos EP que incluyen copolímeros de etileno y propileno, y opcionalmente uno o más monómeros dieno, donde el contenido de etileno es de 35 a 85% en moles, el contenido total de dieno es de 0 a 5% en moles, y el resto es propileno con un contenido mínimo de propileno de 15% en moles. Típicamente los cauchos EP tienen una densidad menor de 0.86 g/cc.

PM11) cristales líquidos, dispersión de polímeros biodegradables así como polímeros naturales.

Preferiblemente, la poliolefina funcionalizada con amina (y opcionalmente derivatizada) se mezcla con uno o más de los polímeros PM-1 a PM11 descritos anteriormente, donde el polímero funcionalizado con amina está presente de 0.1% en peso a 99.9% en peso, alternativamente de 2% en peso a 98% en peso, alternativamente de 5% en peso a 75% en peso, alternativamente de 10% en peso a 50% en peso, basado en el peso de la mezcla. En otra realización, el polímero funcionalizado con amina producido en la presente memoria se mezcla con otro polímero polar tal como un polímero maleado o un polímero funcionalizado con de 0.1% en peso a 99.9% en peso de poliolefina funcionalizada con amina, alternativamente de 1% en peso a 99% en peso, alternativamente de 5% en peso a 75% en peso, alternativamente 10% en peso a 50% en peso, basado en el peso de la mezcla. Esta mezcla polar después se puede usar de 0.1% en peso a 99.9% en peso, basado en el peso de la mezcla final para modificar más otro polímero polar o no polar, tal como un copolímero de impacto, o cualquiera de los PM1 a PM11 citados anteriormente.

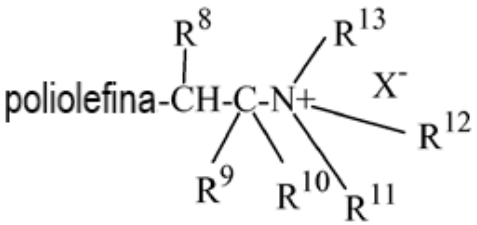
También está previsto que la poliolefina funcionalizada (y opcionalmente derivatizada) producida en la presente memoria se puede mezclar con un material que contiene epoxi, tal como un polímero epoxidado. En una realización preferida, la poliolefina funcionalizada (y opcionalmente derivatizada) producida en la presente memoria se puede mezclar con un polímero epoxidado y la mezcla resultante tiene preferiblemente un punto de fusión de 60ºC o menos y un Mn de 5000 a 30 000 g/mol.

También está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) producidas en la presente memoria se usan para hacer copolímeros de bloques.

También está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) producidas en la presente memoria se combinan con nanoarcillas, preferiblemente para producir la exfoliación de la arcilla en un medio polimérico.

También está previsto que se usa la sal de amonio de la poliolefina funcionalizada con amina (y opcionalmente derivatizada) para exfoliar una nanoarcilla.

La sal de amonio está representada preferiblemente por la fórmula:



donde poliolefina es cualquier poliolefina descrita antes, tal como un homopolímero o copolímero de olefina C_2 a C_{40}; R^8 es H o un alquilo C_1 a C_{12}; R^9 es H o un alquilo C_1 a C_{12} o arilo C_6 a C_{20}, R^{10} es H o un alquilo C_1 a C_{12} o arilo C_6 a C_{20}, R^{11} es H o un alquilo C_1 a C_{12} o arilo C_6 a C_{20}, R^{12} es H o un alquilo C_1 a C_{12} o arilo C_6 a C_{20}, R^{13} es un alquilo C_1 a C_{12} o arilo C_6 a C_{20}, X es un ligando aniónico preferiblemente seleccionado de haluros, alcóxidos, fenolatos, amidinatos, amidatos, acetato y sulfonatos; L es una base de Lewis neutra, tal como tetrahidrofurano o dimetilamina.

También está previsto que la poliolefina funcionalizada con amina (y opcionalmente derivatizada) producida en la presente memoria se combine con ácidos lineales hechos de alfa olefinas lineales y/o resinas epoxídicas para hacer productos biodegradables.

Aplicaciones

Las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) de esta invención (y sus mezclas como se ha descrito antes) se pueden usar en cualquier aplicación termoplástica o elastómera conocida. Los ejemplos incluyen usos en piezas moldeadas, películas, cintas, láminas, tubos, mangueras, laminados, revestimiento de cables y alambres, adhesivos, suelas de zapatos, parachoques, juntas, fuelles, películas, fibras, fibras elásticas, telas no tejidas, hilados, membranas y selladores.

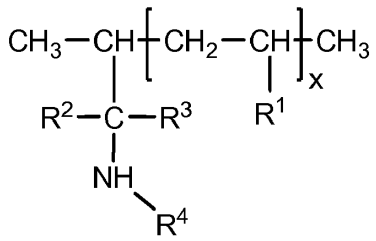
También está previsto que las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) descritas en la presente memoria se pueden mezclar con otro polímero (tal como un polímero polar, tal como un termoplástico diseñado o un polímero maleado) para crear una mezcla madre. La mezcla madre después se puede alargar con otro polímero tal como cualquier polímero descrito en la presente memoria, en particular cualquier polímero descrito como PM1 a PM11 antes. En una realización preferida, el polímero que se combina con la mezcla madre es miscible

con la mezcla madre, p. ej., forma una mezcla homogénea que tiene una sola fase morfológica. En otras realizaciones, el polímero que se combina con la mezcla madre es inmiscible con la mezcla madre, p. ej., forma una mezcla heterogénea que tiene dos o más fases morfológicas (como se describe en el documento US 2008/0045638 en el párrafo [0029]). Típicamente, la mezcla madre comprende las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) de 99.9% en peso a 0.1% en peso (típicamente de 5% en peso a 99.8% en peso, alternativamente de 10% en peso a 99% en peso), basado en el peso de la mezcla madre. La mezcla madre se puede combinar con uno o más de otros polímeros de 99.9% en peso a 0.1% en peso (típicamente de 5% en peso a 99.8% en peso, alternativamente de 10% en peso a 99% en peso), en función del peso de la mezcla de los polímeros y la mezcla madre.

Una mezcla madre preferida comprende polímero maleado y las poliolefinas funcionalizadas con amina (y opcionalmente derivatizadas) descritas en la presente memoria.

En otra realización, esta invención se refiere a:

1. Un procedimiento para producir poliolefinas funcionalizadas que comprende poner en contacto un catalizador de amida de metal de transición con una alquilamina (preferiblemente una amina secundaria) y uno o más materiales terminados en vinilo (tales como poliolefinas, polidienos y/o copolímeros de alfa olefina-dieno terminados en vinilo), preferiblemente una o más poliolefinas terminadas en vinilo, en donde la poliolefina funcionalizada es una poliolefina funcionalizada con amina (preferiblemente un homo o copolímero de etileno funcionalizado con amina o un homo o copolímero de propileno funcionalizado con amina) representada por la fórmula:



donde R^1 es hidrógeno, o un grupo C_1 a C_{18} (preferiblemente metilo, etilo, butilo, hexilo u octilo); R^2 y R^3 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo C_1 a C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20}; R^4 es un grupo arilo, arilo sustituido, alquilo o alquilo sustituido, preferiblemente un grupo alquilo o alquilo sustituido C_1-C_{20}, o arilo o arilo sustituido C_6 a C_{20}; y x es un número mayor que 12, preferiblemente de 12 a 5000, preferiblemente de 15 a 2500, preferiblemente de 20 a 2000.

2. El procedimiento del párrafo 1, en donde el material que contiene vinilo es un polidieno o un copolímero de alfa-olefina-dieno.

3. El procedimiento de cualquiera de los párrafos anteriores, en donde:

1) la amida de metal de transición está representado por la fórmula: $M(NR^5R^6)_xX_yL_z$,

donde M es un metal de transición del grupo 3, 4, 5 o 6 o un metal lantánido o actínido de la Tabla Periódica de los Elementos preferiblemente un metal del grupo 4 o 5, preferiblemente un metal del grupo 5, preferiblemente escandio, itrio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, cerio, torio o uranio, preferiblemente tántalo o circonio, preferiblemente tántalo;

R^5 y R^6 son cada uno, independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que contiene entre 1 a 20 átomos de carbono (preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono) o un arilo sustituido o no sustituido que contiene de 6 a 20 átomos de carbono (preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono), preferiblemente R^5 y R^6 son cada uno, independientemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo, xililo, (los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}, tal como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido), donde R^5 y R^6 pueden estar unidos en un sistema de anillo, preferiblemente un anillo aromático o no aromático, sustituido o no sustituido, de 5 o 6 miembros, tal como piperidinilo sustituido o no sustituido, o pirazolilo sustituido o no sustituido;

con la condición de que al menos uno de R^5 y R^6 no es hidrógeno, preferiblemente tanto R^5 como R^6 no son hidrógeno;

x + y es 3, 4, 5 o 6 (preferiblemente x+y es 4 o 5, preferiblemente 5);

x es 1, 2, 3, 4, 5, 6 (preferiblemente x es 2, 3, 4 o 5, preferiblemente 5);

y es 0, 1, 2, 3 o 4 (preferiblemente y es 0, 2 o 3, preferiblemente 0 o 2);

z es 0, 1, 2 o 3;

L es una base de Lewis neutra, tal como tetrahidrofurano o dimetilamina;

X es un ligando aniónico, tal como uno o más haluros, alcóxidos, fenolatos, amidinatos, amidatos, acetato o sulfonatos;

2) la alquilamina es una amina secundaria C_2 a C_{40}, representada por la fórmula: $HNR^9{}_2$, en donde cada R^9 es, independientemente, un grupo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

3) la poliolefina terminada en vinilo tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales).

4. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 3, en donde la alquilamina está representada por la fórmula: $R^4NHCH(R^2)(R^3)$, donde:

R^2 es, independientemente, hidrógeno, un grupo C_1 a C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20} (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo o xililo, los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}, tales como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido;

R^3 es, independientemente, un grupo C_1 a C_{20}, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20} (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo o xililo, los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}, tales como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido; y

R^4 es un grupo arilo o alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20} o un grupo arilo C_6 a C_{20} (preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 3,5,5-trimetil-hexeno, fenilo, metilfenilo, tolilo o xililo, los grupos fenilo preferidos incluyen fenilos sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_{20}, tales como fenilo 4-alquil-sustituido, fenilo 2-alquil-sustituido, fenilo 3,5-dialquil-sustituido, fenilo 2,4,6-trialquilsustituido, fenilo 2,5-dialquilsustituido, (las aminas secundarias particularmente preferidas incluyen aminas secundarias N-metil-sustituidas, tales como N-metilanilina y metilhexilamina).

5. El procedimiento de cualquiera de los párrafos anteriores 1 a 4, en donde la poliolefina terminada en vinilo tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales), preferiblemente al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, preferiblemente al menos 80%, preferiblemente al menos 90%, preferiblemente al menos 95%.

6. El procedimiento de cualquiera de los párrafos anteriores 1 a 5, en donde la poliolefina terminada en vinilo tiene un Mn de 200 g/mol o más, preferiblemente 7 500 g/mol o más, preferiblemente de 200 a 60 000 g/mol.

7. El procedimiento de cualquiera de los párrafos anteriores 1 a 6, en donde la poliolefina terminada en vinilo es un polímero de etileno y/o propileno.

8. El procedimiento de cualquiera de los párrafos anteriores 1 a 7, en donde la poliolefina terminada en vinilo es un copolímero de propileno y al menos 10% en moles de una o más olefinas C_4 a C_{40} y tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales); y 2) un Mn de 200 a 60 000 g/mol.

9. El procedimiento de cualquiera de los párrafos anteriores 1 a 7, en donde la poliolefina terminada en vinilo es un copolímero de propileno y una olefina C_5 a C_{40} y tiene un MFR de 0.1 a 500 dg/min (ASTM 1238, 2.16 kg, 230°C).

10. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 8, en donde la poliolefina terminada en vinilo tiene un Mn de 200 g/mol o más y comprende: (i) de aproximadamente 20 a 99.9% en moles de al menos una olefina C_5 a C_{40}; y (ii) de aproximadamente 0.1 a 80% en moles de propileno, en donde las poliolefinas terminadas en vinilo tienen al menos 40% de extremos de cadena alilo, una relación de extremos de cadena isobutilo a extremos de cadena alílico de menos de 0.70:1, una relación de extremos de cadena alilo a extremos de cadena vinilideno (determinada por RMN ^1H) mayor de 2:1.

11. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 8, en donde la poliolefina terminada en vinilo tiene un g'(vis) de 0.90 o menos, al menos 40% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales); y 2) un Mn de 7500 a 60 000 g/mol.

12. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 8, en donde la poliolefina terminada en vinilo es una poliolefina ramificada que tiene un Mn de 60 000 g/mol o más, que comprende una o más alfa-olefinas, y que tiene: (i) 50% en moles o más de extremos de cadena alilo, con respecto a los extremos de cadena insaturados totales; (ii) un

g'(vis) de 0.90 o menos; y (iii) un índice de bromo que, tras completarse la hidrogenación, disminuye en al menos 50%.

13. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 8, en donde la poliolefina terminada en vinilo es una poliolefina ramificada que tiene un Mn de menos de 7500 g/mol, preferiblemente de 100 a 7000 g/mol, preferiblemente de 400 a 6500 g/mol (y opcionalmente un Tm mayor de 60°C (preferiblemente mayor de 100°C), y/o, opcionalmente, un ΔHf mayor de 7 J/g (preferiblemente mayor de 50 J/g)), que comprende una o más alfa-olefinas (preferiblemente etileno y/o propileno y opcionalmente una alfa-olefina C_4 a C_{10}), y que tiene: (i) 50% en moles o más de extremos de cadena alilo, con respecto a los extremos de cadena insaturados totales (preferiblemente 60% o más, preferiblemente 70% o más, preferiblemente 80% o más, preferiblemente 90% o más, preferiblemente 95% o más); (ii) una relación de porcentaje de extremos de cadena saturados a porcentaje de extremos de cadena alilo de 1.2 a 2.0 (preferiblemente una relación de porcentaje de extremos de cadena saturados (preferiblemente extremos de cadena isobutilo) a porcentaje de extremos de cadena alilo de 1.6 a 1.8, en donde el porcentaje de extremos de cadena saturados se determina usando RMN ^{13}C como se describe en el documento WO 2009/155471 en el párrafo [0095] y [0096] excepto que en los espectros se toma como referencia el desplazamiento químico del disolvente, tetracloroetano-d_2, y/o una relación de Mn(GPC)/Mn (RMN ^1H) de 0.95 o menos (preferiblemente 0.90 o menos, preferiblemente 0.85 o menos, preferiblemente 0.80 o menos); (iii) opcionalmente, un índice de bromo, que tras completarse la hidrogenación, disminuye en al menos 50% (preferiblemente en al menos 75%); (iv) opcionalmente, una relación de extremos de cadena alilo a vinilideno interior mayor de 5:1 (preferiblemente mayor de 10:1); y (v) opcionalmente, una relación de extremos de cadena alilo a extremos de cadena vinilideno mayor de 2:1 (preferiblemente mayor de 10:1), preferiblemente la poliolefina ramificada terminada en vinilo tiene una relación de Mn(GPC)/Mn(RMN ^1H) de 0.95 o menos (preferiblemente 0.90 o menos, preferiblemente 0.85 o menos, preferiblemente 0.80 o menos).

14. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 13, en donde la poliolefina terminada en vinilo comprende etileno y propileno.

15. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 14, en donde el material que contiene vinilo es uno o más de:

1) un polímero de propileno;

2) un copolímero de alfa-olefina-dieno, preferiblemente que tiene un Mn de 300 g/mol o más (preferiblemente 1000 g/mol o más, preferiblemente de 1500 a 250 000 g/mol) que comprende una alfa-olefina C_2 a C_{20} (tal como etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno y/o deceno) y un dieno C_4 a C_{20}, (tal como un alfa-omega-dieno, preferiblemente, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,3-butadieno), y, opcionalmente, que tiene al menos 5 grupos amina por cadena (preferiblemente al menos 10 grupos amina por cadena, tiene al menos 15 grupos amina por cadena, preferiblemente al menos 20 grupos amina por cadena, tiene al menos 30 grupos amina por cadena, preferiblemente al menos 50 grupos amina por cadena); y

3) un polímero polidieno que tiene un Mn de 300 g/mol o más (preferiblemente 1000 g/mol o más, preferiblemente de 1500 a 250 000 g/mol) y que comprende uno o más dienos C_4 a C_{12}, (tal como un alfa-omega-dieno, preferiblemente, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,3-butadieno), y opcionalmente que tiene al menos 5 grupos amina por cadena (preferiblemente al menos 10 grupos amina por cadena, tiene al menos 15 grupos amina por cadena, preferiblemente al menos 20 grupos amina por cadena, tiene al menos 30 grupos amina por cadena, preferiblemente al menos 50 grupos amina por cadena).

16. También se describe una poliolefina funcionalizada con amina producida por cualquiera de los párrafos anteriores 1 a 17.

17. También se describe la poliolefina funcionalizada con amina del párrafo 16, en donde la poliolefina funcionalizada con amina se ha derivatizado.

18. También se describe una mezcla que comprende la poliolefina funcionalizada con amina del párrafo 16 o la poliolefina funcionalizada con amina derivatizada del párrafo 17 y al menos otro polímero (preferiblemente presente en la cantidad predeterminada de 0.1 a 99.9% en peso), preferiblemente un polímero elastómero o termoplástico como se define en la presente memoria, preferiblemente un copolímero de impacto.

19. También se describe la poliolefina funcionalizada con amina (o derivado de la misma) de los párrafos 16 y 17 o la mezcla del párrafo 18 que además comprende partículas inorgánicas o metálicas (preferiblemente grafeno; óxido de grafeno, nanotubos de pared simple o nanotubos de pared múltiple).

Ejemplo

Ensayos y materiales

Los productos se caracterizaron por RMN ^1H y DSC como sigue:

RMN ^1H

Los datos de RMN ^1H se recogieron a temperatura ambiente o a 120ºC (para los fines de las reivindicaciones, se

usará 120ºC) en una sonda de 5 mm usando un espectrómetro Varian con una frecuencia de ^{1}hidrógeno de al menos 400 MHz. Los datos se registraron usando un ancho de pulso máximo de 45°, 8 segundos entre pulsos y una señal promedio de 120 transiciones. Se integraron señales espectrales y se calculó el número de tipos de insaturaciones por 1000 carbonos multiplicando los diferentes grupos por 1000 y dividiendo el resultado por el número total de carbonos. El M_n se determina por espectroscopia de RMN de ^{1}H por comparación de las integrales de la región alifática con la región de olefina determinada usando el protocolo descrito en la sección experimental del documento WO 2009/155471.

Calorimetría diferencial de barrido

La temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (Tg) se miden usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando equipos disponibles en el mercado, tales como un DSC TA Instruments 2920. Típicamente, de 6 a 10 mg de muestra, que se ha almacenado a temperatura ambiente durante al menos 48 horas, se sella en una bandeja de aluminio y se carga en el instrumento a temperatura ambiente. La muestra se equilibra a 25ºC, después se enfría a una velocidad de enfriamiento de 10ºC/min a -80ºC. La muestra se mantiene a -80ºC durante 5 minutos y después se calienta con una velocidad de calentamiento de 10ºC/min a 25ºC. La temperatura de transición vítrea se mide a partir del ciclo de calentamiento. Alternativamente, la muestra se equilibra a 25ºC, después se calienta a una velocidad de calentamiento de 10ºC/min a 150ºC. Se analiza en la transición de fusión endotérmica el inicio de la transición y la temperatura máxima, si están presentes. Las temperaturas de fusión descritas son las temperaturas de fusión máximas del primer calentamiento a menos que se especifique lo contrario. Para las muestras que presentan múltiples máximos, el punto de fusión (o temperatura de fusión) se define como la temperatura de fusión máxima (es decir, asociada con la mayor respuesta calorimétrica endotérmica en ese intervalo de temperaturas) del barrido de fusión de DSC.

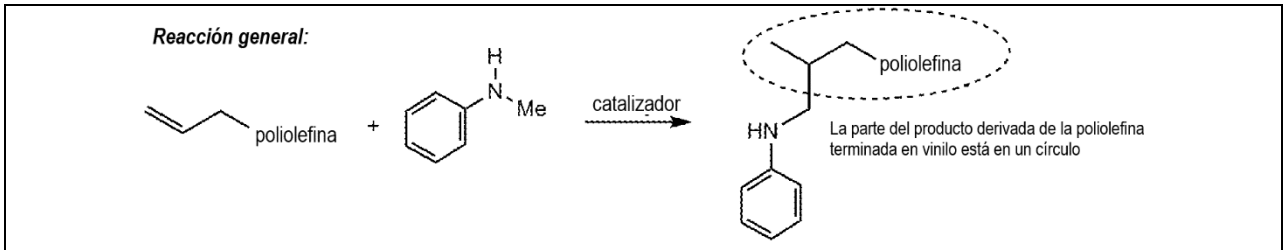
Todos los pesos moleculares son promedio numérico a menos que se indique lo contrario. Todos los pesos moleculares se dan en g/mol, a menos que se indique lo contrario.

Las siguientes abreviaturas se usan en los Ejemplos:

El catalizador A es pentakis(dimetilamido)tántalo), es decir, ($Ta(NMe_2)_5$), y Me es metilo. aPP es polipropileno atáctico, iPP es polipropileno isotáctico, EP es copolímero de etileno-propileno, TCE es 1, 1,2,2-tetracloroetano, h son horas, min son minutos. Las poliolefinas terminadas en vinilo citadas en la Tabla 1 se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento USSN 12/143 663, presentado el 20 de junio de 2008.

Tabla 1

Poliolefinas terminadas en amina preparadas a partir de poliolefinas terminadas en vinilo y N-metilanilina



Ej.	Poliolefina terminada en vinilo	M_n por RMN ^{1}H de la poliolefina funcionalizada con amina (g/mol)	% de funcionalización amina por RMN ^{1}H	M_n de poliolefina terminada en vinilo por RMN ^{1}H (g/mol)	% de grupos extremo vinilo en la poliolefina terminada en vinilo por RMN ^{1}H
1	aPP	809	87	571	98
2	aPP	974	99	571	98
3	aPP	3189	100	1952	97
4	iPP	13861	27	14400	53
5	iPP	17200	85	11900	85
6	iPP	25500	59	23700	66
7	PE	1170	95	1004	97
8	PE	1334	100	688	94
9	EP	10526	67	11290	60
10	octadeceno	252	33	252	~100

Ejemplo 1: síntesis de polipropileno atáctico terminado en amina

Se combinó el polipropileno atáctico (6.90 g, 12.1 mmol extremos) que contiene principalmente grupos terminales vinilo (98%) con un M_n de 571 con N-metilanilina (1.81 g, 16.9 mmol) y pentakis(dimetilamido)tántalo (0.243 g, 0.604 mmol) en un vial tapado de forma suelta. La mezcla se calentó en un bloque mantenido a 180ºC. Después de 18 horas, la mezcla se vertió en metanol en agitación (120 ml). Después de agitar durante 1 hora, la mezcla se dejó sedimentar. La capa de metanol se decantó y el aceite espeso que quedaba se secó en un horno de vacío a 70ºC durante la noche. Los datos de RMN ^{1}H indican que el producto está funcionalizado con amina en un 87% siendo el resto vinilos sin reaccionar (12%) y vinilidenos (1%). Rendimiento: 5.43 g. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Ejemplo 2: Síntesis de polipropileno atáctico terminado en amina

Se combinó polipropileno atáctico (39.8 g, 69.7 mmol de extremos) que contiene principalmente grupos terminales vinilo (98%) con un M_n de 571 con hexanos (15 ml) y la mezcla se calentó a 120ºC durante 30 min. Después se añadieron N-metilanilina (14.9 g, 139 mmol) y pentakis(dimetilamido)tántalo (1.47 g, 3.66 mmol) y la mezcla se calentó a 185ºC durante 18 horas. La mezcla se vertió en metanol en agitación (600 ml) y se calentó a ebullición brevemente. La mezcla se agitó durante algunas horas y después se dejó sedimentar. La capa de metanol se decantó y el aceite espeso que quedaba se lavó con metanol adicional (200 ml) antes de secarlo en un horno de vacío a 70ºC durante la noche. Los datos de RMN ^{1}H indican que el producto está funcionalizado con amina en un 99% con solo trazas de vinilos sin reaccionar (<1%) y vinilidenos (<1%). Rendimiento: 30.5 g. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Ejemplo 3: Síntesis de polipropileno atáctico terminado en amina

Se combinó polipropileno atáctico que contiene 97% de grupos terminales vinilo (52.0 g, 26.6 mmol de extremos) con M_n de 1952 con hexano (10 ml) y la mezcla se calentó a 140ºC para hacer que el hexano se separara por evaporación. Después se añadieron N-metilanilina (5.71 g, 53.3 mmol) y pentakis(dimetilamido)tántalo (1.07 g, 2.66 mmol) y la mezcla se calentó a 180ºC durante 2 horas. La temperatura se elevó a 185ºC y la mezcla se dejó agitando durante la noche. En algún momento durante la noche, tanto el calor como la agitación fallaron. La espectroscopía de RMN indicó que aproximadamente de 10% a 20% de los grupos vinilo permanecían sin reaccionar. Se añadió pentakis(dimetilamido)tántalo adicional (0.30 g, 0.75 mmol) y la mezcla se calentó a 185ºC durante tres días. Después la mezcla marrón se vertió en metanol (600 ml). La mezcla se calentó a reflujo con agitación. La capa amarilla de metanol se decantó para dar un aceite blanco espeso. Este se lavó con metanol caliente y después se extrajo en éter dietílico (300 ml) y se filtró a través de Celite. La eliminación de los compuestos volátiles proporcionó un aceite espeso que se secó en un horno de vacío durante la noche. Los datos de RMN ^{1}H indicaron que esencialmente todos los grupos vinilo se habían consumido y convertido en producto terminado en amina. Rendimiento: 47.6 g. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Ejemplo 4: síntesis de polipropileno terminado en amina

Se combinó polipropileno que contiene grupos terminales vinilo (53%) y vinilideno (46%) (1.06 g, 0.0736 mmol de extremos) con M_n de 14400 y una T_m de 138ºC, con N-metilanilina (0.100 ml, 0.919 mmol) y pentakis(dimetilamido)tántalo (0.0402 g, 0.100 mmol) en un vial. El vial se calentó en un bloque mantenido a 185ºC. Después de 16 horas, los datos de RMN ^{1}H indicaban que esencialmente todos los grupos vinilo se habían consumido y convertido en producto terminado en amina. Los vinilidenos en su mayoría estaban sin reaccionar. Rendimiento: 1.06 g. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Ejemplo 5: Síntesis de polipropileno terminado en amina

Se combinó polipropileno que contiene tanto grupos terminales vinilo (83%) como vinilideno (13%) (2.60 g, 0.218 mmol de extremos) con M_n de 11900 y una T_m de 93ºC con pentakis(dimetilamido)tántalo (0.0942 g, 0.235 mmol) con xilenos (5 ml). Después se añadió N-metilanilina (0.100 ml, 0.919 mmol) y la mezcla se calentó a 170ºC en un vial con tapa de teflón. Después de 3 días, era evidente algo de pérdida alrededor de la tapa. La mezcla marrón se vertió en metanol (200 ml). El sólido resultante se rompió en un mortero y mano de mortero, se lavó con metanol (80 ml) y se secó en un horno de vacío. Los datos de RMN ^{1}H indicaban que esencialmente todos los grupos vinilo se habían consumido y convertido en producto terminado en amina. Los vinilidenos en su mayoría estaban sin reaccionar. Rendimiento: 2.45 g. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Ejemplo 6: Síntesis de polipropileno terminado en amina

Se combinaron polipropileno que contiene grupos terminales tanto vinilo (66%) como vinilideno (34%) (13.1 g, 0.553 mmol de extremos) con M_n de 23700 y una T_m de 143ºC y tolueno (10 ml) se calentaron en un bloque mantenido a 185ºC. Después de 15 minutos, se añadieron a la mezcla espesa N-metilanilina (0.285 ml, 2.62 mmol) y pentakis(dimetilamido)tántalo (0.105 g, 0.264 mmol). Después de 16.5 horas, se añadieron xilenos (40 ml). La mezcla se calentó para formar una disolución homogénea que después se vertió en metanol con agitación (600 ml). La mezcla se calentó a reflujo brevemente y después se enfrió a temperatura ambiente mientras se agitaba. El polímero se recogió en un disco sinterizado, se lavó con metanol (200 ml), acetona (200 ml) y hexano (200 ml). El

producto se secó en un horno de vacío. Los datos de RMN ^{1}H indicaban 0.324 aminas por 1000 carbonos, 0.225 vinilidenos por 1000 carbonos. Rendimiento: 12.3 g. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Ejemplo 7: Síntesis de polietileno terminado en amina

Se combinó polietileno que contiene 97% de grupos terminales vinilo (51.52 g, 54.3 mmol de extremos) con M_n de 1004 y una T_m de 119ºC, con N-metilanilina (11.0 g, 103 mmol) y pentakis(dimetilamido)tántalo (2,06 g, 5,13 mmol) en un matraz de fondo redondo de paredes gruesas que se selló con una tapa de teflón. La mezcla se calentó sobre un bloque de metal mantenido a 195ºC durante 21 h. Después, la mezcla caliente se vertió en metanol en agitación (1.2 l). El polímero se recogió y se molió hasta un polvo grueso. Este se lavó con metanol (2 x 200 ml) y éter (100 ml). El producto se secó en un horno de vacío. Los datos de RMN ^{1}H indicaban 11,36 aminas por 1000 carbonos, 0.57 vinilenos por 1000 carbonos. Rendimiento: 53.5 g. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Ejemplo 8: Síntesis de polietileno terminado en amina

Se combinó polietileno terminado en vinilo (3.31 g, 4.81 mmol de extremos vinilo) con M_n de 688, con N-metilanilina (1.00 ml, 9.19 mmol) y pentakis(dimetilamido)tántalo (0.190 g, 0.473 mmol) en una vial. El vial se calentó en un bloque mantenido a 185ºC. Después de 16 horas los datos de RMN ^{1}H indicaban que esencialmente todos los grupos vinilo de partida se habían consumido para formar el producto terminado en amina. El enfriamiento a temperatura ambiente formó un sólido que se disolvió en tolueno hirviendo (20 ml). La disolución de tolueno después se vertió en metanol con agitación (100 ml) para dar un precipitado blanco que se recogió en una frita de vidrio y se lavó a fondo con metanol. El producto se secó en un horno de vacío a 70ºC durante 3 días. Rendimiento: 3.04 g. RMN ^{1}H (D_2-TCE, 500 MHz, 385 K): resonancias del producto δ 7.17 (2H, t), 6.69 (1H, t), 6.62 (2H, d), 3.61 (1H, ancho), 3.10 (1H, dd, PhNC*H*H), 2.94 (1H, dd, PhNC*H*H), 1.77 (1H, m), 1.5-1.1 (cadena principal de PE), 1.02 (3H, d, CHM*e*), 0.94 (3H, t, CH_2*Me*). Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Ejemplo 9: Síntesis de copolímero de etileno-propileno terminado en amina

Se combinó el copolímero de etileno propileno (3.105 g, 0.275 mmol de extremos) que contiene principalmente grupos terminales vinilo (60%) y vinilideno (32%) con un M_n de 11290 con N-metilanilina (0.295 g, 2.75 mmol) y xilenos (5 ml), y la mezcla se calentó a reflujo. Después de un par de minutos, se añadió pentakis(dimetilamido)tántalo (0,110 g, 0,275 mmol) en algunas porciones. La mezcla se calentó sobre un bloque de metal mantenido a 160ºC durante la noche. Después se añadieron xilenos adicionales (10 ml) y la mezcla caliente se vertió en metanol con agitación (150 ml). El precipitado blanco se recogió en una frita de vidrio, después se trituró y se lavó a fondo con metanol. El sólido se disolvió en tolueno hirviendo (100 ml) y se filtró. El tolueno se separó mediante rotavapor y el sólido se lavó con metanol adicional. El producto se secó en un horno de vacío a 70ºC durante la noche. Los datos de RMN ^{1}H indican que el producto está funcionalizado con amina en un 67% siendo el resto polímero terminado en vinilideno sin reaccionar (33%). Rendimiento: 2.94 g. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

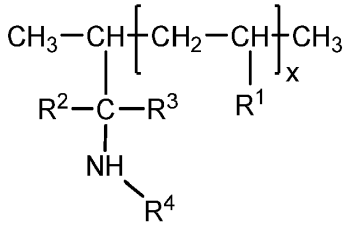
Ejemplo 10: Síntesis de octadeceno terminado en amina

Se combinó 1-octadeceno (0.772 g, 3.06 mmol) con N-metilanilina (0.328 g, 3.06 mmol) y tricloruro de bis(dietilamido)tántalo (0.0396 g, 0.0917 mmol) en un vial. El vial se calentó en un bloque mantenido a 180ºC. Se formó rápidamente una disolución naranja clara que se volvió de color rojo anaranjado turbia después de 10 minutos. Después de 10 minutos, los datos espectroscópicos de RMN ^{1}H indicaban una conversión de 33% del 1-octadeceno en el producto funcionalizado con amina. Además, el calentamiento dio poca conversión adicional al producto deseado, aparentemente debido a la descomposición de las especies catalíticamente activas. Los datos se presentan en la Tabla 1 anterior.

Como es evidente a partir de la descripción general anterior y las realizaciones específicas, aunque se han ilustrado y descrito formas de la invención, se pueden hacer diferentes modificaciones. Por consiguiente, no se pretende que la invención se limite de ese modo. Cuando una composición, un elemento o un grupo de elementos está precedido por la frase transicional "que comprende", se entiende que también se contempla la misma composición o grupo de elementos con las frases transicionales "que consiste esencialmente en", "que consiste en", "seleccionado del grupo que consiste en" o "está" precediendo a la cita de la composición, elemento o elementos y viceversa.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para funcionalizar poliolefinas que comprende poner en contacto un catalizador de amida de metal de transición con una amina secundaria y una o más poliolefinas terminadas en vinilo, en donde la poliolefina funcionalizada es una poliolefina funcionalizada con amina representada por la fórmula:



en donde R^1 es o bien hidrógeno, o un grupo C_1 a C_{18}; R^2 y R^3 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo C_1 a C_{20}; R^4 es un grupo arilo o alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20}, o arilo C_6 a C_{20}; y x es un número mayor que 12.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, butilo, hexilo u octilo; y/o R^2 y R^3 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{20}; y/o R^4 es un grupo alquilo C_1 a C_{20}, o arilo C_6 a C_{20}; y/o x es un número de 15 a 5000.

3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la poliolefina terminada en vinilo es un homopolímero o copolímero de etileno.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la poliolefina terminada en vinilo es un homopolímero o copolímero de propileno.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde:

1) la amida de metal de transición está representada por la fórmula: $M(NR^5R^6)_xX_yL_z$,

donde M es un metal de transición del grupo 3, 4, 5 o 6 o un metal lantánido o actínido de la Tabla Periódica de los Elementos; R^5 y R^6 son cada uno, independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido, con la condición de que al menos uno de R^5 y R^6 no es hidrógeno; x + y es 3, 4, 5 o 6; x es 1, 2, 3, 4, 5, 6; y es 0, 1, 2, 3 o 4; z es 0, 1, 2 o 3; X es un ligando aniónico seleccionado de haluros, alcóxidos, fenolatos, amidinatos, amidatos acetato y sulfonatos; L es una base de Lewis neutra;

2) la alquilamina es una amina secundaria C_2 a C_{40}, representada por la fórmula: HNR^9_2, en donde cada R^9 es, independientemente, un grupo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

3) la poliolefina terminada en vinilo tiene al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales).

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde M es escandio, itrio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, cerio, torio o uranio, y/o R^5 y R^6 son cada uno, independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o un arilo sustituido o no sustituido que contiene de 6 a 20 átomos de carbono.

7. El procedimiento de la reivindicación 5 o 6, en donde L es tetrahidrofurano o dimetilamina.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde la amina secundaria está representada por la fórmula: $R^4NHCH(R^2)(R^3)$, donde R^2 es, independientemente, hidrógeno, o un grupo C_1 a C_{20}, R^3 es, independientemente, un grupo C_1 a C_{20}, y R^4 es un grupo arilo o alquilo.

9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde la poliolefina terminada en vinilo comprende propileno y al menos 10% en moles de una olefina C_4 o mayor y tiene: 1) al menos 30% de extremos de cadena alilo (con respecto a las insaturaciones totales); y 2) un Mn de hasta 60 000 g/mol.

10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en donde la poliolefina terminada en vinilo es una poliolefina ramificada que tiene un Mn de 60 000 g/mol o más, que comprende una o más alfa-olefinas, y que tiene: (i) 50% en moles o más de extremos de cadena alilo, con respecto a los extremos de cadena insaturados totales; (ii) un g'(vis) de 0.90 o menos; y (iii) un índice de bromo que, tras completarse la hidrogenación, disminuye en al menos 50%.

11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, en donde la poliolefina terminada en vinilo es una poliolefina ramificada que tiene un Mn menor de 7500 g/mol que comprende una o más alfa olefinas, y que tiene: (i) 50% en moles o más de extremos de cadena alilo, con respecto a los extremos de cadena insaturada

totales; (ii) una relación del porcentaje de extremos de cadena saturada a porcentaje de extremos de cadena alilo de 1.2 a 2.0, y/o una relación de Mn(GPC)/Mn(RMN ^{1}H) de 0.95 o menos; y (iii) un índice de bromo que, tras completarse la hidrogenación, disminuye en al menos 50% (preferiblemente en al menos 75%).

12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en donde la poliolefina terminada en vinilo comprende etileno y propileno.

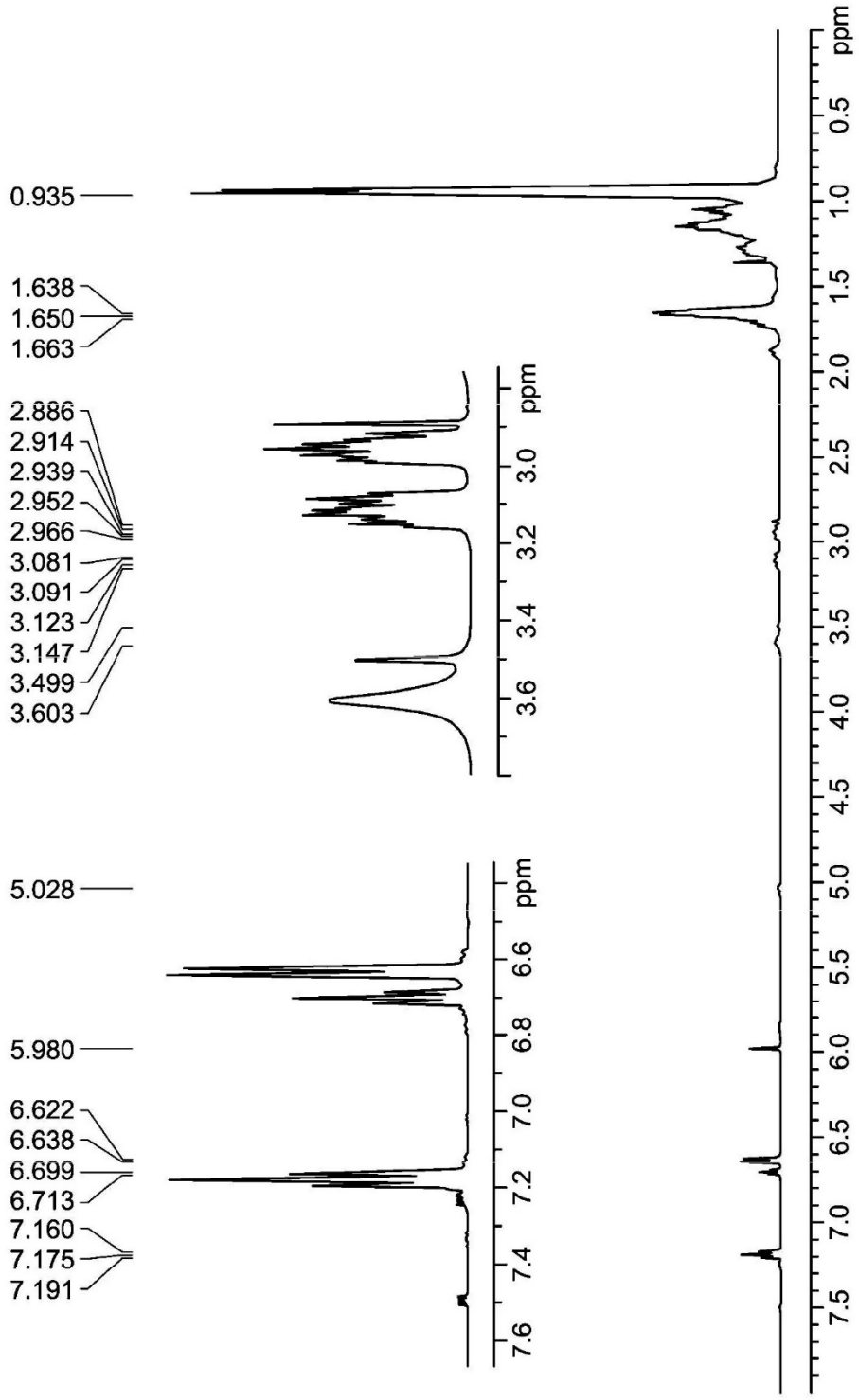

0.935
1.638
1.650
1.663
2.886
2.914
2.939
2.952
2.966
3.081
3.091
3.123
3.147
3.499
3.603
5.028
5.980
6.622
6.638
6.699
6.713
7.160
7.175
7.191
ppm
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
3.0
3.2
3.4
3.6
6.6
6.8
7.0
7.2
7.4
7.6

Fig. 1

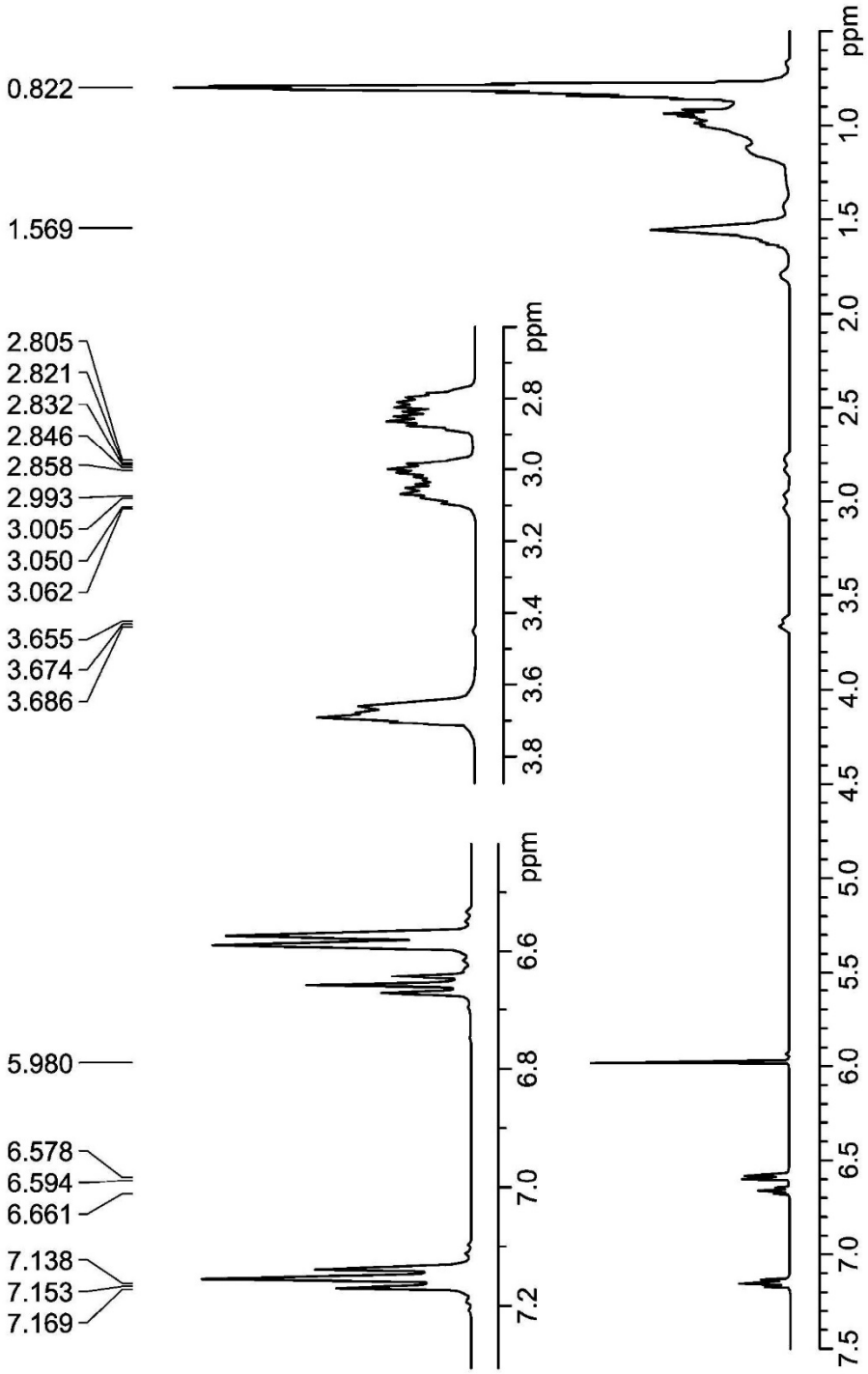

0.822
1.569
2.805
2.821
2.832
2.846
2.858
2.993
3.005
3.050
3.062
3.655
3.674
3.686
5.980
6.578
6.594
6.661
7.138
7.153
7.169
ppm
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
ppm
2.8
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
ppm
6.6
6.8
7.0
7.2

Fig. 2

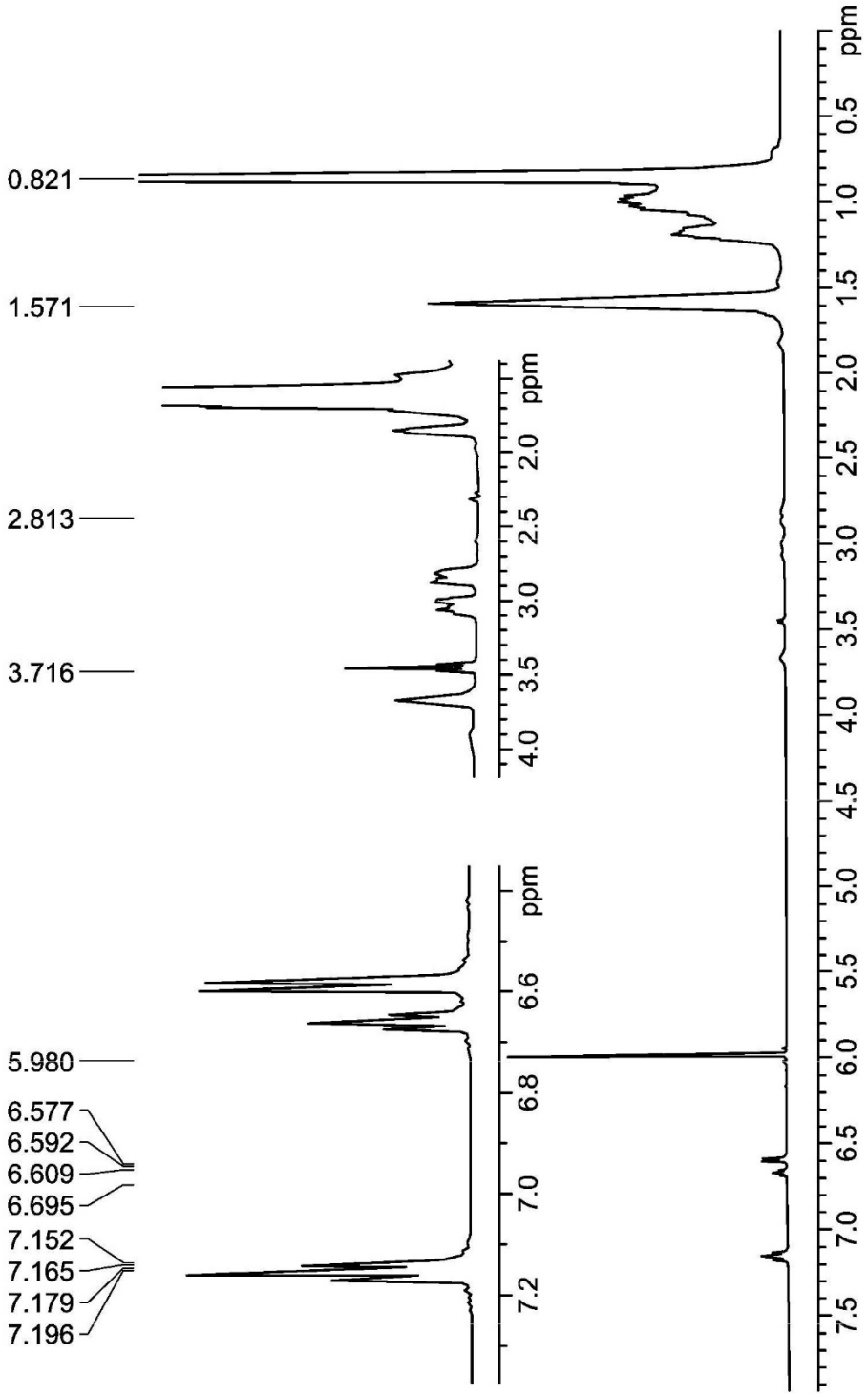

0.821
1.571
2.813
3.716
5.980
6.577
6.592
6.609
6.695
7.152
7.165
7.179
7.196
ppm
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
6.8
7.2

Fig. 3

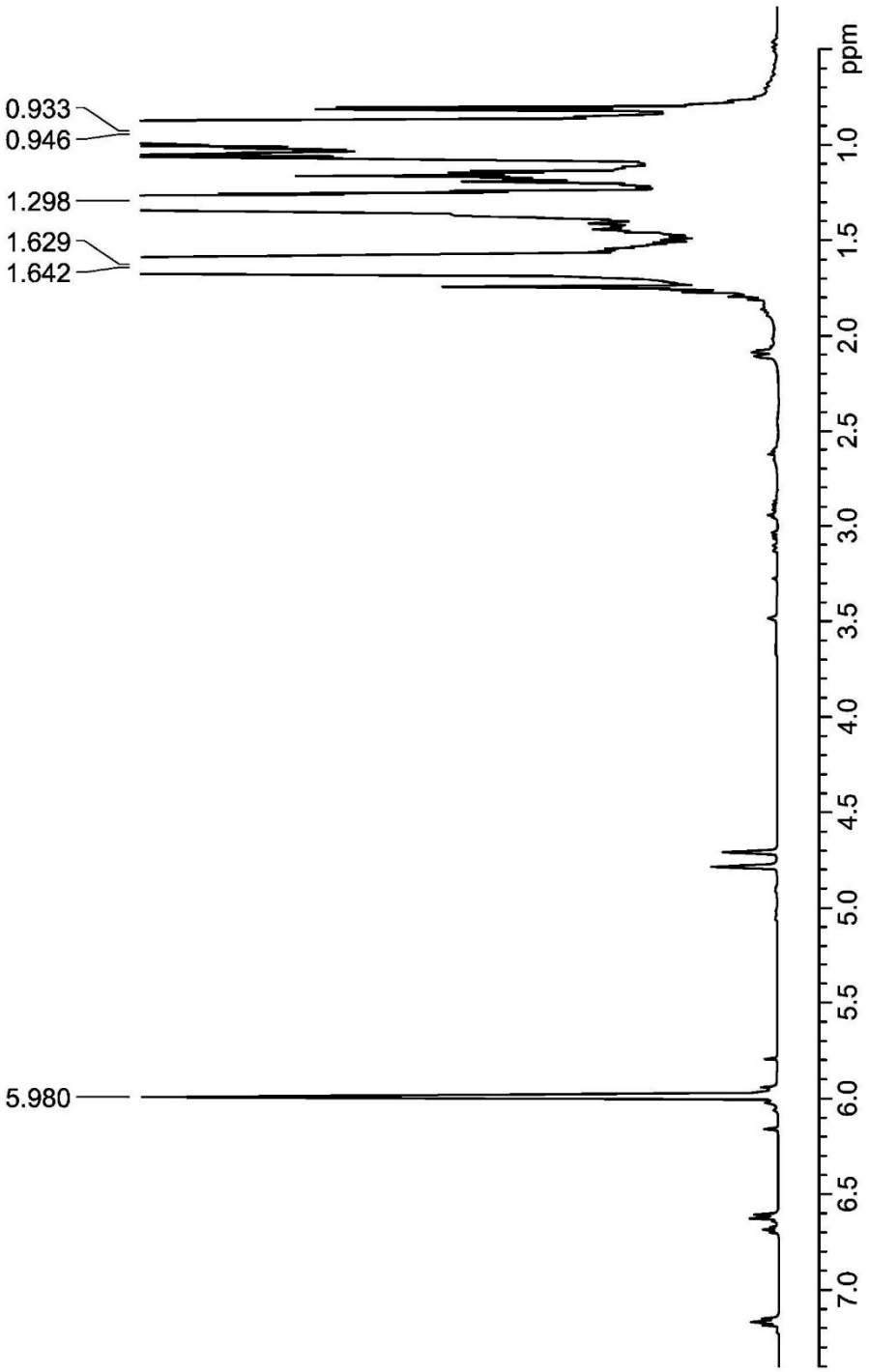

0.933
0.946
1.298
1.629
1.642
5.980
ppm
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0

Fig. 4

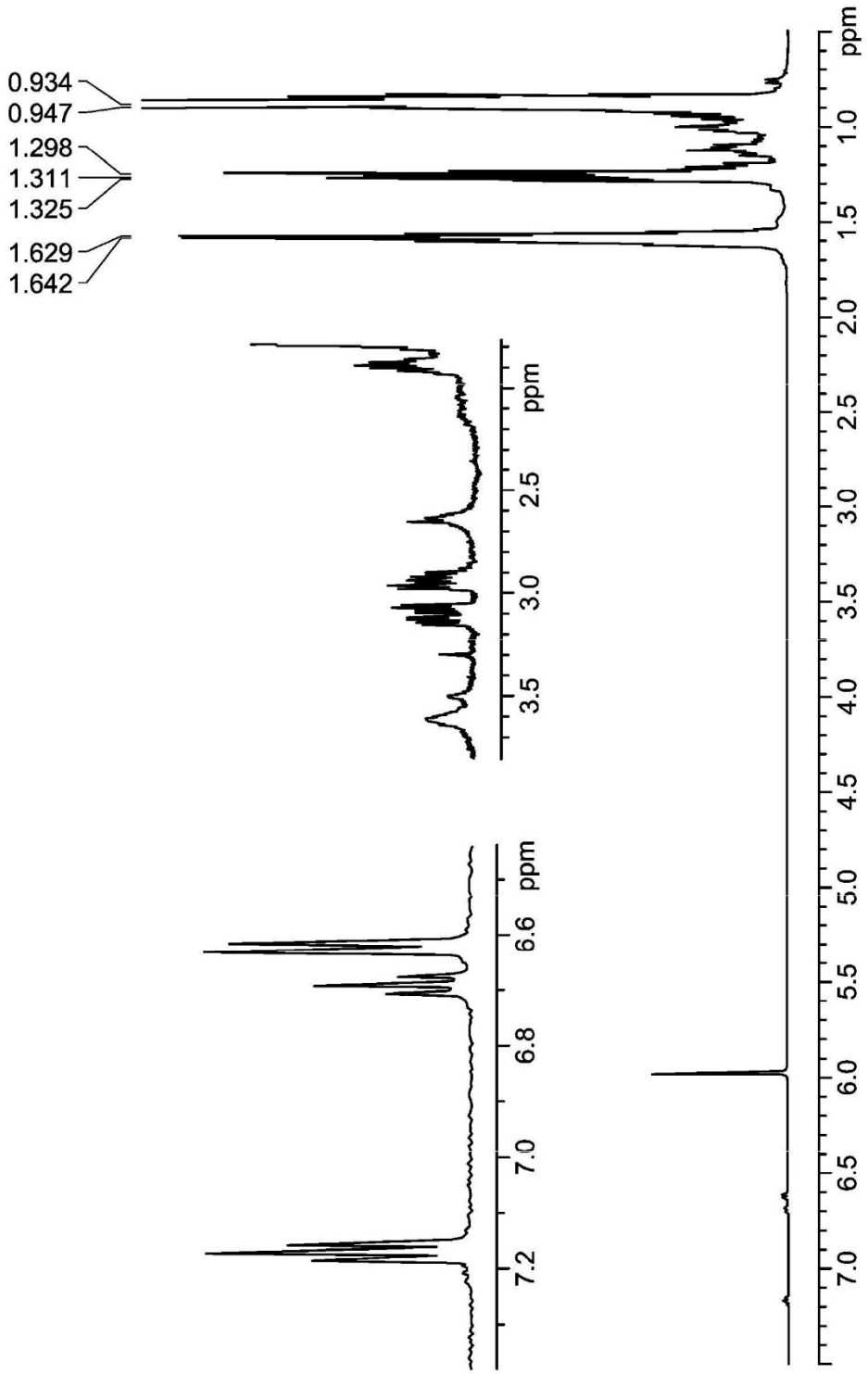

0.934
0.947
1.298
1.311
1.325
1.629
1.642
ppm
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
ppm
3.5
3.0
2.5
ppm
7.2
7.0
6.8
6.6

Fig. 5

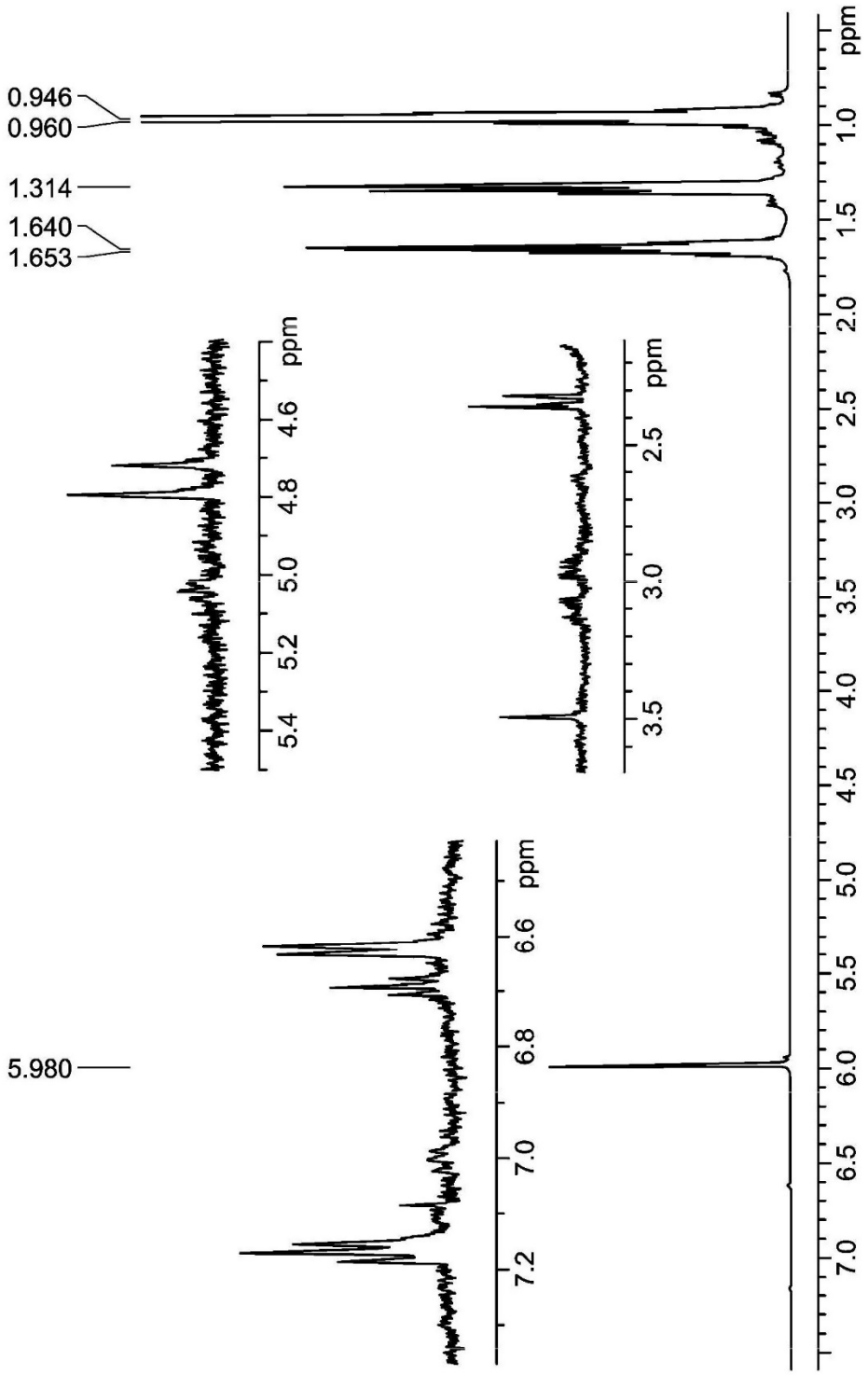

0.946
0.960
1.314
1.640
1.653
5.980
ppm
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
6.6
6.8
7.2
4.6
4.8
5.0
5.2
5.4
2.5
3.0
3.5

Fig. 6

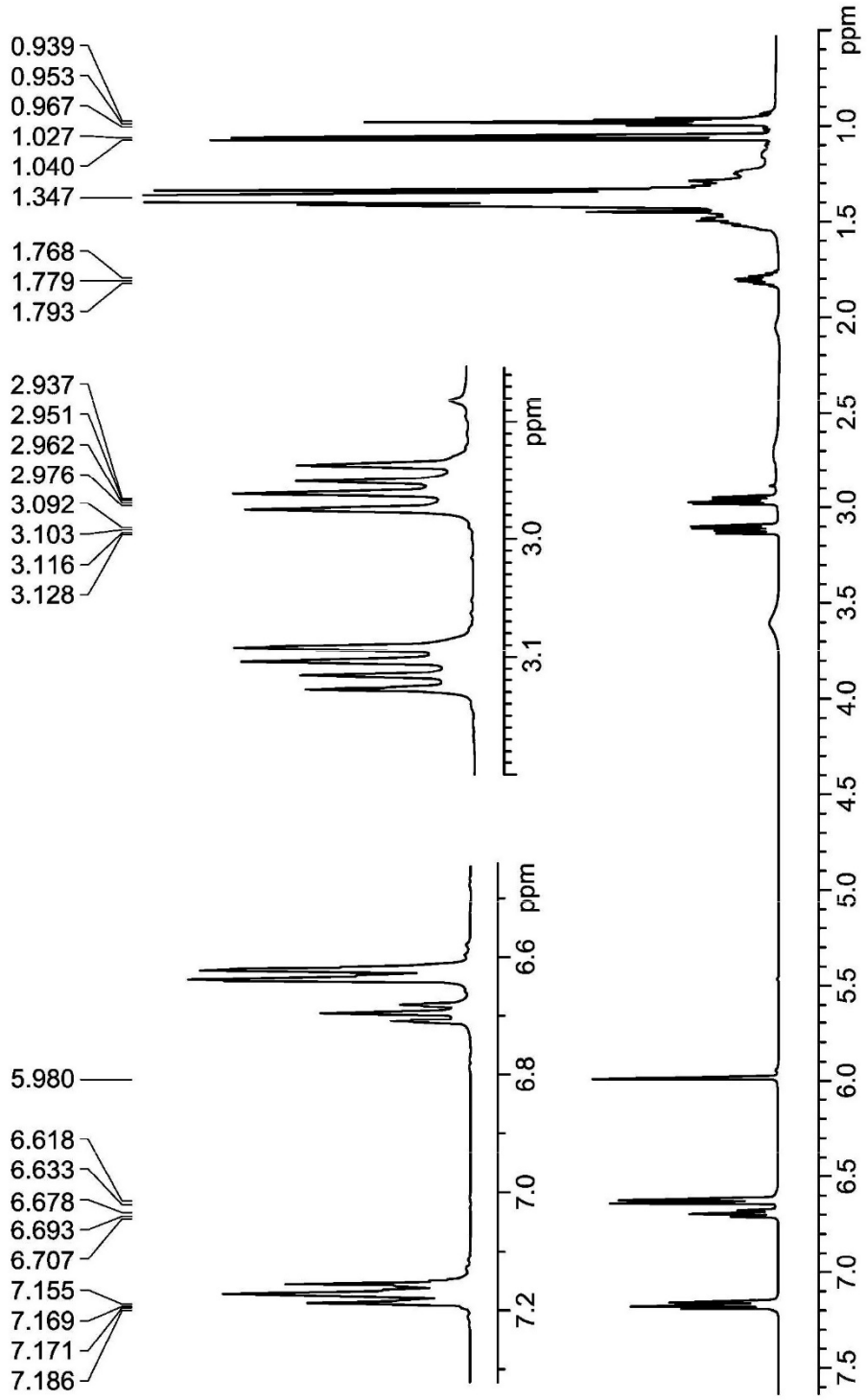

0.939
0.953
0.967
1.027
1.040
1.347
1.768
1.779
1.793
2.937
2.951
2.962
2.976
3.092
3.103
3.116
3.128
5.980
6.618
6.633
6.678
6.693
6.707
7.155
7.169
7.171
7.186
ppm
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
3.0
3.1
6.6
6.8
7.0
7.2

Fig. 7

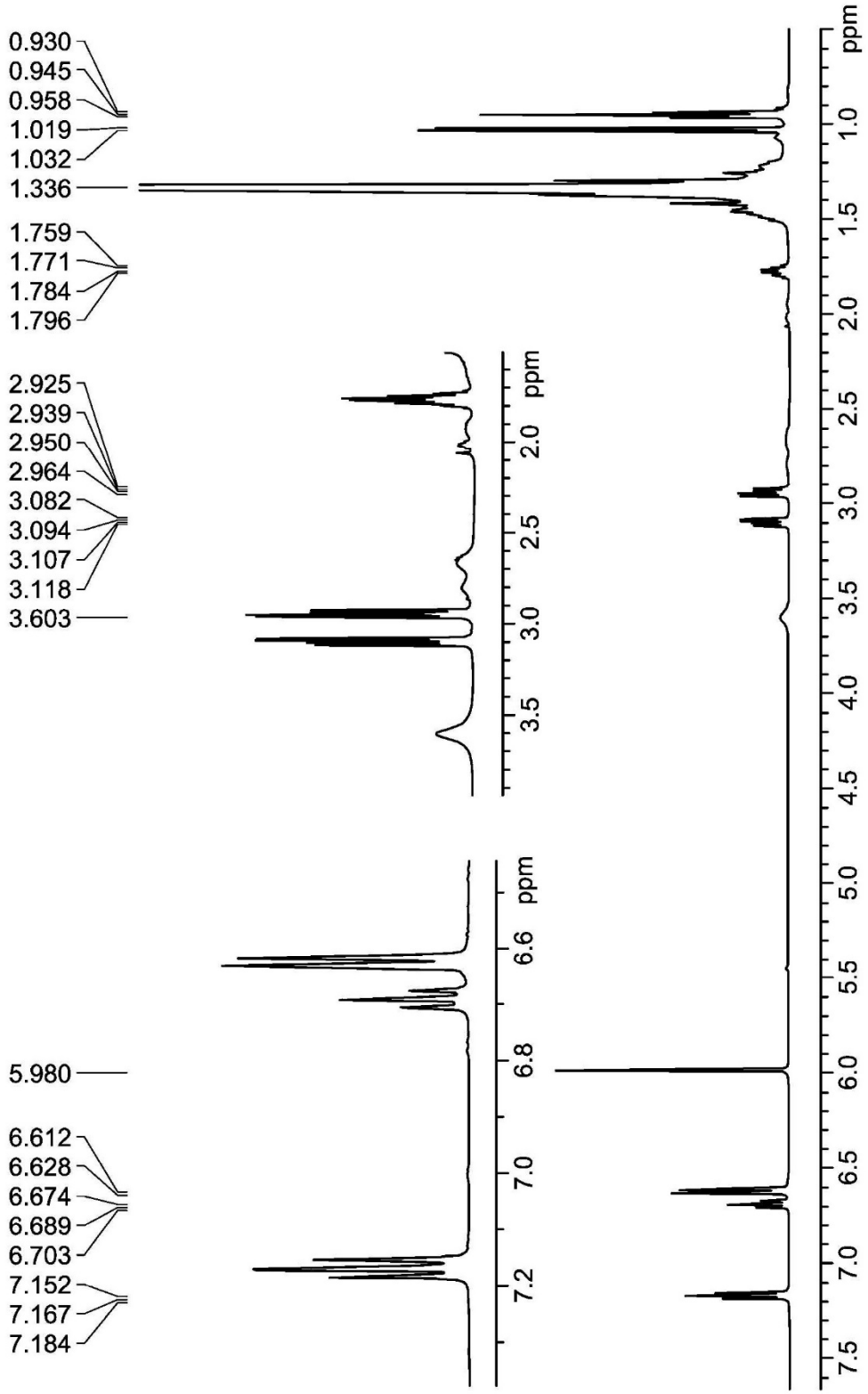

0.930
0.945
0.958
1.019
1.032
1.336
1.759
1.771
1.784
1.796
2.925
2.939
2.950
2.964
3.082
3.094
3.107
3.118
3.603
5.980
6.612
6.628
6.674
6.689
6.703
7.152
7.167
7.184
ppm
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
6.6
6.8
7.2

Fig. 8

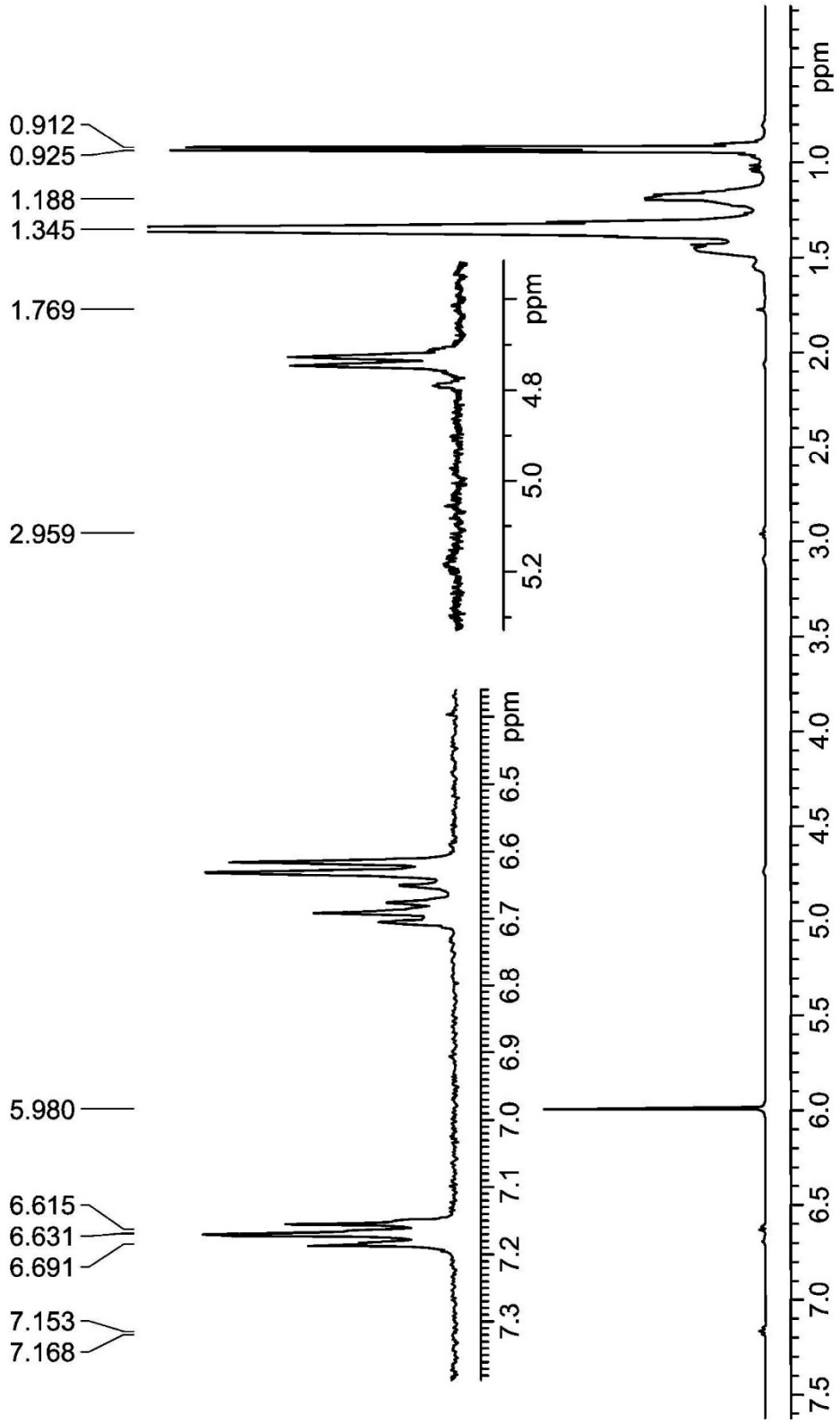

0.912
0.925
1.188
1.345
1.769
2.959
5.980
6.615
6.631
6.691
7.153
7.168
ppm
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
5.2
5.0
4.8
6.5
6.6
6.7
6.8
6.9
7.0
7.1
7.2
7.3

Fig. 9

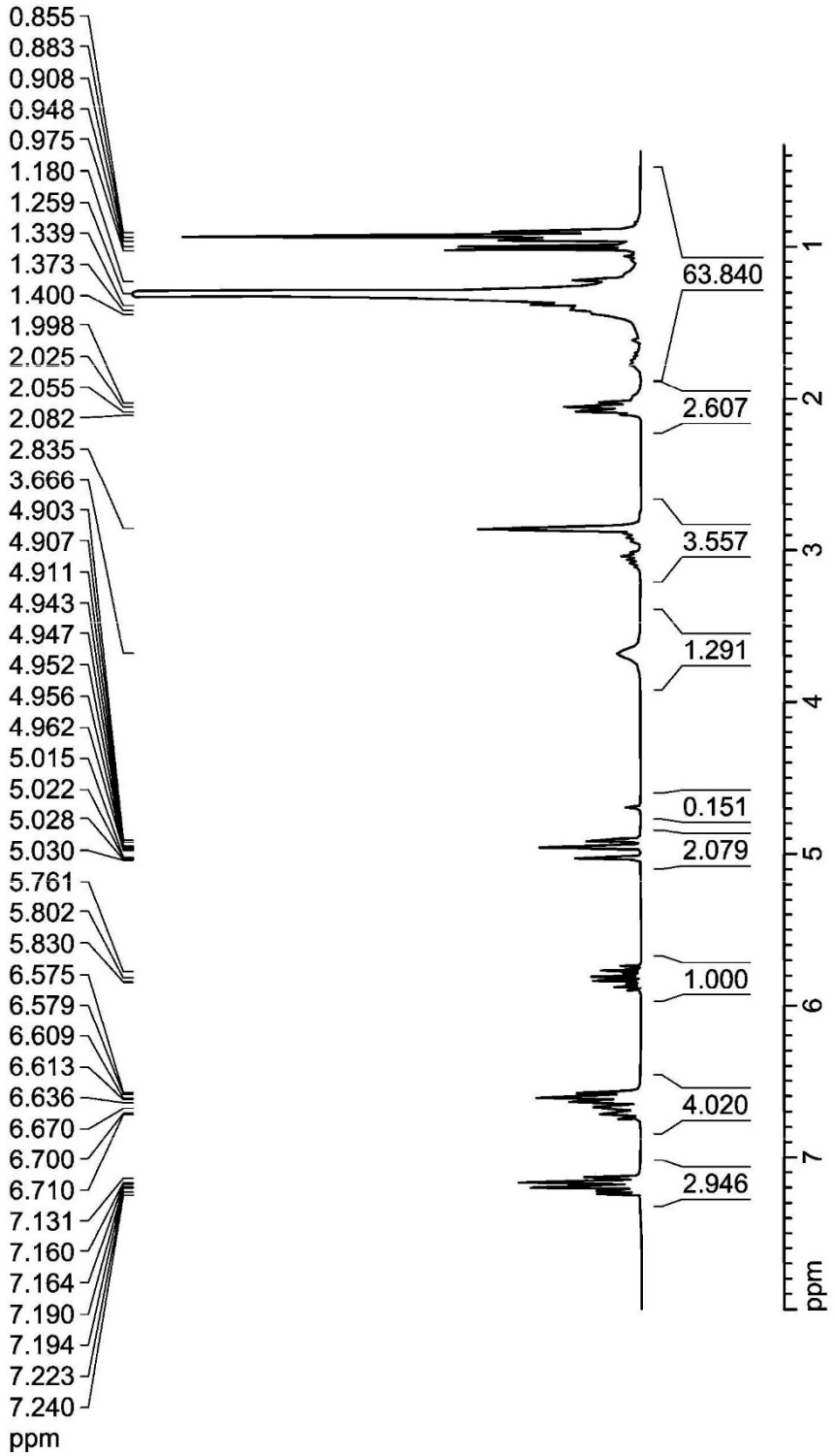

0.855
0.883
0.908
0.948
0.975
1.180
1.259
1.339
1.373
1.400
1.998
2.025
2.055
2.082
2.835
3.666
4.903
4.907
4.911
4.943
4.947
4.952
4.956
4.962
5.015
5.022
5.028
5.030
5.761
5.802
5.830
6.575
6.579
6.609
6.613
6.636
6.670
6.700
6.710
7.131
7.160
7.164
7.190
7.194
7.223
7.240
ppm
63.840
2.607
3.557
1.291
0.151
2.079
1.000
4.020
2.946
1
2
3
4
5
6
7
ppm

Fig. 10