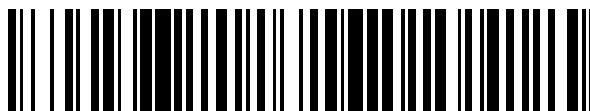


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 876 149**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2017 PCT/US2017/042342**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2018 WO18034759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2017 E 17745231 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.03.2021 EP 3497140**

54 Título: **Copolímeros de propileno-olefina y métodos para fabricar los mismos**

30 Prioridad:

15.08.2016 US 201662375163 P

13.09.2016 EP 16188652

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

12.11.2021

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

(100.0%)

5200 Bayway Drive

Baytown, TX 77520, US

72 Inventor/es:

NORMAN, ALEXANDER I.;

HALL, GREGORY K.;

HAGADORN, JOHN R.;

TSOU, ANDY H.;

JIANG, PEIJUN;

SUN, YING YING;

MATTLER, SARAH J. y

LEYVA, ARTURO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 876 149 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros de propileno-olefina y métodos para fabricar los mismos

Campo

5 Esta invención se refiere a copolímeros de olefina de propileno que son una mezcla de copolímeros de olefina de propileno de alto y bajo peso molecular para producir una mezcla útil para aplicaciones blandas y elásticas.

Antecedentes

10 Los polímeros de poliolefina y las mezclas de polímeros son conocidos por su utilidad en una amplia variedad de aplicaciones. En particular, muchos polímeros de poliolefina, incluyendo los copolímeros de propileno con otras olefinas tales como etileno, son muy adecuados para su uso en aplicaciones que requieren una buena capacidad de estiramiento, elasticidad y resistencia. Dichos polímeros a menudo comprenden una mezcla de dos o más copolímeros de propileno, y pueden fabricarse mediante la mezcla física de dos o más copolímeros, o mediante la mezcla en un reactor de los copolímeros.

15 Muchas mezclas de poliolefinas conocidas en la técnica anterior se forman en gránulos para fines de almacenamiento intermedio antes de ser moldeadas en artículos tales como fibras, películas, no tejidos, recubrimientos extruidos y artículos moldeados. Algunas de estas composiciones, sin embargo, son conocidas por mostrar una escasa estabilidad de los gránulos durante periodos de tiempo prolongados, lo que conduce a la aglomeración de los gránulos y da como resultado lotes de gránulos que no fluyen/vierten bien, particularmente tras el almacenamiento y el transporte en las condiciones de un clima cálido. Además, los puntos de fusión típicamente
20 bajos de dichas mezclas de polímeros conocidas suelen provocar el aplanamiento u otras deformaciones de los gránulos de polímero durante el almacenamiento a largo plazo, lo que también afecta negativamente a la capacidad de los gránulos de polímero de fluir libremente. Se ha demostrado que la mezcla de dichos copolímeros de poliolefina con componentes de mayor cristalinidad mejora las propiedades de estabilidad de los gránulos de polímero, dichos gránulos pierden parte de su elasticidad y siguen teniendo tendencia a aglomerarse durante el transporte y el almacenamiento a largo plazo, por lo que presentan problemas de procesamiento cuando se
25 requieran gránulos que fluyan libremente.

30 Como resultado, muchos de los gránulos de mezcla de poliolefina conocidos se mezclan con aproximadamente un 10 % en peso de un copolímero de propileno-etileno cristalino aleatorio, como se describe en las patentes de Estados Unidos nº 7.026.405 y 7.803.876. Aunque las poliolefinas resultantes son gránulos estables, generalmente son menos elásticas con una deformación remanente por tensión, una carga superior y una histéresis más altas en comparación con los gránulos de la mezcla de poliolefina original sin el copolímero aleatorio. Por consiguiente, dichos productos tienen una utilidad limitada en aplicaciones donde se requiere una elasticidad mejorada.

35 Los inventores han descubierto que la incorporación de un copolímero catalizado a base de piridil diamido de alto peso molecular con un copolímero catalizado de metaloceno de bajo peso molecular puede producir un equilibrio de un copolímero de olefina de propileno bimodal estable en gránulos que tiene unas propiedades de recuperación elástica adecuadas. A diferencia de los productos preparados con un copolímero aleatorio de propileno-etileno, los copolímeros de olefina de la invención tienen una amplia división en molecular de cada componente pero una estrecha división en contenido de olefina de cada componente.

Compendio

40 En un aspecto, en la presente memoria se proporciona una composición que comprende del 70 % en peso al 90 % en peso de un primer componente de copolímero de alfa-olefina de propileno que tiene un contenido de etileno del 15 al 21 % en peso; y del 10 % en peso al 30 % en peso de un segundo componente de copolímero de propileno alfa-olefina con un contenido de etileno del 6 al 10 % en peso; en donde el peso molecular medio en peso del primer componente es de 250.000 a 1.780.000 g/mol mayor que el peso molecular medio en peso del segundo componente, en donde el producto de la relación de reactividad del primer componente es menor de 0,75; en donde el producto de la relación de reactividad del segundo componente es mayor o igual a 0,75; y en donde la composición tiene al menos una de las siguientes propiedades: i) una deformación remanente por tensión menor del 15 %; ii) una carga superior menor de 8 N; iii) una fuerza de retracción mayor de 3,5 N; o iv) una histéresis menor del 35 %.

Breve descripción de los dibujos

50 La figura muestra la cinética de cristalización de un elastómero comparativo a base de propileno y de tres copolímeros de olefina de propileno inventivos.

Descripción detallada

A continuación se describirán diversas realizaciones y versiones específicas de la presente invención, incluyendo las realizaciones preferidas y las definiciones que se adoptan en la presente memoria. Aunque la siguiente descripción detallada proporciona realizaciones preferidas específicas, los expertos en la técnica apreciarán que estas

realizaciones únicamente son ilustrativas, y que la presente invención puede llevarse a la práctica de otras formas. Cualquier referencia a la "invención" puede referirse a una o varias, pero no necesariamente a todas, las realizaciones definidas por las reivindicaciones. El uso de encabezamientos tiene únicamente fines de conveniencia y no limita el alcance la presente invención.

- 5 Todos los valores numéricos de la descripción detallada tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que podría esperar una persona con la experiencia habitual en la técnica.

Como se emplea en esta memoria, el término "copolímero" pretende incluir los polímeros que tienen dos o más monómeros, opcionalmente, con otros monómeros, y puede referirse a interpolímeros, terpolímeros, etc. El término "polímero", como se emplea en esta memoria, incluye, pero no se limita a, homopolímeros, copolímeros, 10 terpolímeros, etc., y aleaciones y mezclas de los mismos. El término "polímero", como se emplea en esta memoria, también incluye copolímeros de impacto, en bloque, de injerto, aleatorios y alternos. El término "polímero" debe incluir además todas las configuraciones geométricas posibles, a menos que se indique específicamente lo contrario. Dichas configuraciones pueden incluir simetrías isotácticas, sindiotácticas y atácticas. El término "mezcla", como se 15 emplea en esta memoria, se refiere a una mezcla de dos o más polímeros. El término "elastómero" debe significar cualquier polímero que presente cierto grado de elasticidad, donde la elasticidad es la capacidad de un material que ha sido deformado por una fuerza (por ejemplo, por estiramiento) para volver, al menos parcialmente, a su tamaño original una vez que se ha eliminado la fuerza.

El término "alfa-olefina" incluye etileno.

El término "monómero" o "comonómero" como se emplea en esta memoria, puede referirse al monómero usado para formar el polímero, es decir, el compuesto químico sin reaccionar en la forma previa a la polimerización, y también puede referirse al monómero después de que se haya incorporado en el polímero, también se denomina en esta memoria "unidad derivada del [monómero]". En esta memoria se analizan diferentes monómeros, incluyendo monómeros de propileno, monómeros de etileno y monómeros de dieno.

"Grado de reactor" como se emplea en esta memoria, significa un polímero que no ha sido tratado química o mecánicamente ni mezclado después de la polimerización en un esfuerzo por alterar la estructura molecular del polímero, tal como el peso molecular medio, la distribución del peso molecular o la viscosidad. Quedan particularmente 25 excluidos de los polímeros descritos como de grado de reactor aquellos cuya viscosidad se ha reducido o se han tratado o recubierto de otro modo con peróxido u otros prodegradantes. A los efectos de esta descripción, sin embargo, los polímeros de grado de reactor incluyen aquellos polímeros que son mezclas de reactor.

"Mezcla de reactor", como se emplea en esta memoria, se refiere a una mezcla de dos o más polímeros producida *in situ* como resultado de la polimerización secuencial o en paralelo de uno o más monómeros con la formación de un polímero en presencia de otro, o mediante la mezcla en solución de polímeros hechos por separado en reactores en paralelo. Las mezclas de reactor pueden producirse en un único reactor, en una serie de reactores o en reactores en paralelo, y son mezclas de grado de reactor. Las mezclas de reactor pueden producirse por cualquier método de 30 polimerización, incluyendo sistemas por lotes, semicontinuos o continuos. Se excluyen particularmente de los polímeros de "mezcla de reactor" las mezclas de dos o más polímeros en las que los polímeros se mezclan *ex situ*, tal como, por ejemplo, mezclando física o mecánicamente en una mezcladora, una extrusora u otro dispositivo similar.

Copolímeros de olefina de propileno

El copolímero de olefina de propileno de la invención comprende una mezcla de un primer componente de olefina de propileno y un segundo componente de olefina de propileno. El primer componente está presente en una cantidad del 70 % en peso al 90 % en peso del copolímero, y el segundo componente está presente en una cantidad del 10 % en peso al 30 % en peso del copolímero. Las unidades de comonómero de olefina para cada componente pueden derivar de etileno, buteno, penteno, hexeno, 4-metil-1-penteno, octeno o deceno. El comonómero comprende 45 etileno. En algunas realizaciones, cada uno de los componentes consiste esencialmente en unidades derivadas de propileno y de etileno, o consiste únicamente en unidades derivadas de propileno y de etileno. Algunas de las realizaciones descritas a continuación se analizan con referencia al etileno como comonómero, pero las realizaciones son igualmente aplicables a otros copolímeros con otros comonómeros de α -olefinas superiores.

El copolímero puede incluir al menos un 13 % en peso, al menos un 14 % en peso, al menos un 15 % en peso o al menos un 16 % en peso, de unidades derivadas de α -olefina, basado en el peso total del copolímero. El copolímero 50 puede incluir hasta aproximadamente un 30 % en peso, hasta un 25 % en peso, hasta un 22 % en peso, hasta un 20 % en peso, hasta un 19 % en peso, hasta un 18 % en peso o hasta un 17 % en peso, de unidades derivadas de α -olefina, basado en el peso total del copolímero. En algunas realizaciones, el copolímero puede comprender del 12 % en peso al 19 % en peso, o del 15 % en peso al 18 % en peso, o del 16 % en peso al 18 % en peso, de unidades derivadas de α -olefina, basado en el peso total del copolímero.

El copolímero puede incluir al menos un 70 % en peso, al menos un 75 % en peso, al menos un 78 % en peso, al menos un 80 % en peso, al menos un 81 % en peso, al menos un 82 % en peso o al menos un 83 % en peso, de unidades derivadas de propileno, basado en el peso total del copolímero. El copolímero puede incluir hasta un 86 % en peso, o hasta un 85 % en peso, o hasta un 84 % en peso, de unidades derivadas de propileno, basado en el peso

total del copolímero.

Los copolímeros pueden caracterizarse por su punto de fusión (T_m), que puede determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En el método de ensayo de DSC descrito en la presente memoria, el punto de fusión es la temperatura registrada correspondiente a la mayor absorción de calor dentro del intervalo de temperatura de fusión de la muestra, cuando la muestra se calienta continuamente a una velocidad programada. Cuando se observa un único pico de fusión, ese pico se considera el "punto de fusión". Cuando se observan múltiples picos (por ejemplo, picos principales y secundarios), entonces se considera que el punto de fusión es el más alto de esos picos. Se aprecia que, debido a la baja cristalinidad de muchos copolímeros, el pico del punto de fusión puede estar a una temperatura baja y ser relativamente plano, lo que hace difícil determinar la ubicación precisa del pico. Un "pico" en este contexto se define como un cambio en la pendiente general de la curva de la DSC (flujo de calor frente a la temperatura) de positivo a negativo, formando un máximo sin un desplazamiento de la línea de base donde se traza la curva de la DSC, de modo que una reacción endotérmica se mostraría con un pico positivo.

Como se emplea en esta memoria, la "temperatura de transición vítrea" (T_g) se mide mediante un análisis mecánico dinámico. Este ensayo proporciona información sobre la respuesta mecánica a pequeñas tensiones de una muestra en función de la temperatura en un intervalo de temperaturas que incluye la región de transición vítrea y la región viscoelástica previa a la fusión. Las muestras se ensayan con un instrumento de DMA disponible en el mercado (por ejemplo, TA Instruments DMA 2980 o Rheometrics RSA) equipado con un dispositivo de ensayo de palanca doble. La muestra se enfría hasta $-130\text{ }^\circ\text{C}$, luego se calienta hasta $60\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ mientras se somete a una deformación oscilante con una tensión del $0,1\%$ y una frecuencia de $6,3\text{ rad/s}$.

El copolímero puede tener una tacticidad de tríada (tacticidad mm), medida mediante RMN- ^{13}C , del 75% o mayor, 80% o mayor, 85% o mayor, 90% o mayor, 92% o mayor, 95% o mayor o 97% o mayor. En una o más realizaciones, la tacticidad de tríada puede variar de aproximadamente el 75% a aproximadamente el 99% , de aproximadamente el 80% a aproximadamente el 99% , de aproximadamente el 85% a aproximadamente el 99% , de aproximadamente el 90% a aproximadamente el 99% , de aproximadamente el 90% a aproximadamente el 97% o de aproximadamente el 80% a aproximadamente el 97% . La tacticidad de tríada se determina mediante los métodos descritos en la Patente de Estados Unidos nº 7.232.871.

La cristalinidad del propileno se investiga mediante métodos de dispersión de rayos X. Dado que el polipropileno es un polímero semicristalino, la estructura cristalina puede resolverse mediante difracción de rayos X (XRD) o dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS). Las células unitarias del polímero cristalino son los bloques de construcción de las *láminas cristalinas*: láminas planas de material cristalino. Dado que no todas las cadenas poliméricas pueden cristalizar, también existen cadenas amorfas, y éstas se encuentran normalmente entre los apilamientos de láminas cristalinas. La WAXS puede investigar el grado de cristalización de estas cadenas poliméricas, ya que los datos contendrán información sobre la morfología cristalina y amorfa. La WAXS también puede determinar la orientación cristalina y el tamaño de los cristales. Todas las dispersiones de rayos X de ángulo amplio (WAXS) se realizaron usando un SAXSLAB Ganesha 300XL+ interno. Las muestras de gránulos de polímero se prensaron en fundido en discos de aproximadamente $0,5\text{ mm}$ de espesor a partir de un fundido de $190\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras se enfriaron en aire durante 7 días y luego se colocaron directamente en la trayectoria del haz de rayos X incidente. La longitud de onda incidente era de $0,154\text{ nm}$ desde una fuente de tubo sellado de microfoco de $\text{CuK}\alpha$ (Xenocs). Todas las muestras se recogieron en posiciones de muestra a detector de 91 mm y se mantuvieron a vacío para minimizar la dispersión debida al aire. Las SAXS y las WAXS se registraron con un Dectris Pilatus. La distancia entre la muestra y el detector se calibró utilizando un patrón de behenato de plata. Se realizó una integración de $0\text{-}360$ en los patrones de dispersión bidimensionales. Las intensidades se registraron en función del vector de dispersión, q , donde $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ (θ es el ángulo de dispersión y λ es la longitud de onda incidente) y el vector de dispersión q también se define como $q = 2\pi/d$ donde d es una distancia en el espacio real: la dimensión de la celda unitaria de la WAXS, y la separación interlaminar de la SAXS. Todos los datos fueron corregidos para transmisión, dispersión de fondo y no linealidad del detector.

La cristalinidad de las muestras de película se obtiene a partir de la WAXS: tipo de celda unitaria y grado de cristalinidad global. Los patrones de WAXS y SAXS se agruparon en un gráfico de $I(q)$ frente a q . El grado de cristalinidad global de las muestras de película se determinó tomando la relación de las áreas de los picos de (110), (040), (130), (111) y (131) (que se ajustaron a una función gaussiana) con respecto al área total bajo el perfil ID WAXS[1]. La región amorfa también se ajustó a una curva gaussiana. Véase Ryan, A.J., *et al.*, *A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene*. Polymer, 1997, 38 (4): págs. 759-768.

El contenido de comonómeros y la distribución de la secuencia de los polímeros pueden medirse mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. El contenido de comonómero de intervalos de peso molecular aislados puede medirse mediante métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) junto con las muestras por GPC, como se describe en Wheeler y Willis, Applied Spectroscopy, 1993, Vol. 47, págs. 1128-1130. Para un copolímero de propileno y etileno que contenga más del 75% en peso de propileno, el contenido de comonómero (contenido de etileno) de dicho polímero puede medirse como sigue: se presiona una fina película homogénea a una temperatura de aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$ o mayor, y se monta en un espectrofotómetro de

infrarrojos Perkin Elmer PE 1760. Se registra un espectro completo de la muestra de 600 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} , y el porcentaje en peso de monómero de etileno se puede calcular según la siguiente ecuación: % en peso de etileno = $82,585 - 111,987X + 30,045X^2$, donde X es la relación entre la altura del pico a 1.155 cm^{-1} y la altura del pico a 722 cm^{-1} o a 732 cm^{-1} , la que sea mayor. Para copolímeros de propileno y etileno con un contenido de propileno del 75 % en peso o menor, el contenido de comonómero (etileno) puede medirse mediante el procedimiento descrito en Wheeler y Willis. Se hace referencia a la Patente de Estados Unidos nº 6.525.157, que contiene más detalles sobre las mediciones de GPC, la determinación del contenido de etileno por RMN y las mediciones de DSC.

El Mw, el Mn y el Mw/Mn se determinan mediante una cromatografía de permeabilidad en gel a alta temperatura (Agilent PL-220), equipada con tres detectores en línea, un detector del índice de refracción diferencial (DRI), un detector de la dispersión de la luz (LS) y un viscosímetro. Los detalles experimentales, incluyendo la calibración del detector, se describen en: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, *Macromolecules*, volumen 34, número 19, págs. 6812-6820, (2001) y sus referencias. Se usan tres columnas Agilent PLgel 10 μ m Mixed-B LS. El caudal nominal es de 0,5 ml/min, y el volumen de inyección nominal es de 300 μ l. Las diversas líneas de transferencia, las columnas, el viscosímetro y el refractómetro diferencial (el detector DRI) se encuentran en un horno mantenido a $145\text{ }^\circ\text{C}$. El disolvente para el experimento se prepara disolviendo 6 gramos de butilhidroxitolueno como antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo de Aldrich. A continuación, la mezcla de TCB se filtra a través de un filtro de teflón de 0,1 μ m. A continuación, el TCB se desgasifica con un desgasificador en línea antes de entrar en el GPC-3D. Las soluciones de polímero se preparan colocando el polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, calentando después la mezcla a $160\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se miden gravimétricamente. Las densidades de TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son de 1,463 g/ml a la temperatura ambiente y de 1,284 g/ml a $145\text{ }^\circ\text{C}$. La concentración de inyección es de 0,5 a 2,0 mg/ml, usándose unas concentraciones más bajas para las muestras de mayor peso molecular. Antes de analizar cada muestra se purgan el detector DRI y el viscosímetro. A continuación, se aumenta el caudal del aparato hasta 0,5 ml/minuto y se deja que el DRI se estabilice durante 8 horas antes de inyectar la primera muestra. El láser LS se enciende al menos entre 1 y 1,5 horas antes de analizar las muestras. La concentración, c, en cada punto del cromatograma se calcula a partir de la señal de DRI restada de la línea base, I_{DRI} , usando la siguiente ecuación:

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

donde K_{DRI} es una constante determinada por la calibración del DRI, y (dn/dc) es el incremento del índice de refracción para el sistema. El índice de refracción, $n = 1,500$ para TCB a $145\text{ }^\circ\text{C}$ y $A = 690\text{ nm}$. Las unidades de los parámetros a lo largo de esta descripción del método GPC-3D son tales que la concentración se expresa en g/cm^2 , el peso molecular se expresa en g/mol y la viscosidad intrínseca se expresa en dl/g .

El detector LS es un Wyatt Technology High Temperature DAWN HELEOS. El peso molecular, M, en cada punto del cromatograma se determina analizando el resultado del LS mediante el modelo de Zimm para la dispersión estática de la luz (M.B. Huggin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, 1971):

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

Aquí, $\Delta R(\theta)$ es la intensidad de dispersión de Rayleigh en exceso medida a un ángulo de dispersión θ , c es la concentración de polímero determinada a partir del análisis DRI, A_2 es el segundo coeficiente del virial. $P(\theta)$ es el factor de forma de una bobina aleatoria monodispersa y K_o es la constante óptica del 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, que toman el mismo valor que el obtenido con el método DRI. El índice de refracción, $n = 1,500$ para el TCB a $145\text{ }^\circ\text{C}$ y $\lambda = 657\text{ nm}$.

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, se usa para determinar la viscosidad específica. Un transductor mide la caída de presión total a través del detector, y el otro, situado entre los dos lados del puente, mide una presión diferencial. La viscosidad específica, η_s , para la solución que fluye a través del viscosímetro, se calcula a partir de sus resultados. La viscosidad intrínseca, $[\eta]$, en cada punto del 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 de los resultados del DRI.

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

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

donde las sumas son sobre los cortes cromatográficos, i , entre los límites de integración.

- 5 El índice de ramificación g'_{vis} se define como:

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

M_v es el peso molecular medio de la viscosidad basado en los pesos moleculares determinados por el análisis LS. El índice de ramificación medio Z (g'_{Zmedio}) se calcula usando C_i = concentración de polímero en el corte i en los tiempos del pico de polímero la masa del corte al cuadrado, M^2 .

- 10 Todos los pesos moleculares son la media del peso, a menos que se indique lo contrario. Todos los pesos moleculares se expresan en g/mol, a menos que se indique lo contrario. Índice de ramificación. Los elastómeros de etileno descritos en la presente memoria tienen preferiblemente un índice de ramificación mayor de aproximadamente 0,5. El grado relativo de ramificación de la propileno-olefina se determina mediante un factor del índice de ramificación (BI). El cálculo de este factor requiere una serie de tres mediciones de laboratorio de las propiedades del polímero en soluciones, como se describe en VerStrate, Gary, "Ethyene-Propylene Elastomers", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 6, 2ª edición (1986). Estas son: (i) M_w , GPC LALLS, peso molecular medio en peso medido usando una técnica de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS) en combinación con la cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) (ii) peso molecular medio en peso (M_wDRI) y peso molecular medio en viscosidad (M_vDRI) usando un detector de índice de refracción diferencial (DRI) en combinación con la GPC y (iii) viscosidad intrínseca (IV) medida en decalina a 135 °C. Las dos primeras mediciones (i y ii) se obtienen con una GPC usando una solución diluida filtrada del polímero en triclorobenceno.

- 25 El peso molecular medio en peso del primer componente polimérico es mayor de 250.000 g/mol, o 500.000 g/mol, o 750.000 g/mol, o 1.000.000 g/mol, o 1.500.000 g/mol mayor que el del segundo componente polimérico. Preferiblemente, el peso molecular medio en peso del primer componente polimérico es mayor de 400.000 g/mol, o de 450.000 g/mol, o de 500.000 g/mol hasta menos de 1.800.000 g/mol, o 1.750.000 g/mol, o 1.500.000 g/mol. Preferiblemente, el peso molecular medio en peso del segundo componente polimérico es mayor de 20.000 g/mol, o de 30.000 g/mol, o de 50.000 g/mol hasta menos de aproximadamente 150.000 g/mol, o 125.000 g/mol, o 100.000 g/mol.

- 30 El primer componente del copolímero puede tener un índice de fluidez (MFR), medido según la norma ASTM D-1238 (2,16 kg de peso a 230 °C) de menos de 0,1 g/10 min a 0,3 g/10 min, y el segundo componente del copolímero puede tener un MFR de desde 20 g/10 min a 15.000 g/10 min.

- 35 En realizaciones preferidas, el copolímero es un polímero de grado de reactor o mezclado en reactor, como se ha definido anteriormente. Esto es, en realizaciones preferidas, el copolímero es una mezcla de reactor de un primer componente polimérico y un segundo componente polimérico. Por lo tanto, el contenido de comonomero del copolímero puede ajustarse ajustando el contenido de comonomero del primer componente polimérico, ajustando el contenido de comonomero del segundo componente polimérico y/o ajustando la relación entre el primer componente polimérico y el segundo componente polimérico presente en el copolímero.

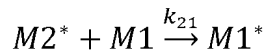
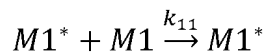
- 40 En las realizaciones en las que el copolímero es un polímero mezclado en el reactor, el contenido de α -olefina del primer componente polimérico ("R1") puede ser mayor del 15 % en peso, o mayor del 17 % en peso, basado en el peso total del primer componente polimérico. El contenido de α -olefina del primer componente polimérico puede ser menor del 30 % en peso, menor del 27 % en peso, menor del 25 % en peso, menor del 22 % en peso, menor del 20 % en peso o menor del 19 % en peso, basado en el peso total del primer componente polimérico. En algunas realizaciones, el contenido de α -olefina del primer componente polimérico puede variar entre el 15 % en peso y el 20 % en peso, o entre el 17 % en peso y el 19 % en peso. Preferiblemente, el primer componente polimérico comprende unidades derivadas de propileno y de etileno, o consiste esencialmente en unidades derivadas de propileno y de etileno.

- 50 En las realizaciones en las que el copolímero es un polímero mezclado en el reactor, el contenido de α -olefina del segundo componente polimérico ("R2") puede ser mayor del 6,0 % en peso de α -olefina, basado en el peso total del segundo componente polimérico. El contenido de α -olefina del segundo componente polimérico puede ser menor del 10 % en peso, menor del 9 % en peso, menor del 8 % en peso, menor del 7 % en peso, menor del 6 % en peso o

menor del 5 % en peso, basado en el peso total del segundo componente polimérico. Preferiblemente, el segundo componente polimérico comprende unidades derivadas de propileno y de etileno, o consiste esencialmente en unidades derivadas de propileno y de etileno.

5 En las realizaciones en las que el copolímero es un polímero mezclado en el reactor, el copolímero puede comprender del 10 al 30 % en peso del segundo componente polimérico, o del 15 al 20 % en peso del segundo componente polimérico, basado en el peso del copolímero, donde los intervalos deseables pueden incluir intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior. El copolímero puede comprender del 70 al 90 % en peso del primer componente polimérico, del 80 al 97 % en peso del primer componente polimérico, del 85 al 93 % en peso del primer componente polimérico, o del 82 al 92 % en peso del primer componente polimérico, basado en el peso del copolímero, donde los intervalos deseables pueden incluir intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior.

10 La copolimerización del monómero M1 y del monómero M2 da lugar a dos tipos de cadenas poliméricas: una con el monómero M1 en el extremo de la cadena de propagación (M1*) y otra con el monómero M2 (M2*). Entonces son posibles cuatro reacciones de propagación. El monómero M1 y el monómero M2 pueden añadirse, cada uno, a una cadena de propagación que termine en el monómero M1 o a una que termine en el monómero M2, es decir,



donde k_{11} es la constante de la velocidad de inserción de M1 en una cadena de propagación que termina en M1 (es decir, M1), k_{12} es la constante de la velocidad de inserción de M2 en una cadena de propagación que termina en M1 (es decir, M1*), y así sucesivamente. La relación de reactividad del monómero r_1 y r_2 se define como

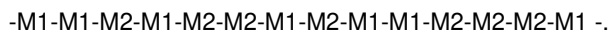
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

20 r_1 y r_2 , como se ha definido anteriormente, es la relación entre la constante de velocidad de una especie de propagación reactiva que añade su propio tipo de monómero y la constante de velocidad de su adición del otro monómero. La tendencia de dos monómeros a copolimerizar se observa por los valores de r_1 y r_2 . Un valor de r_1 mayor que la unidad significa que M1* inserta preferiblemente M1 en lugar de M2, mientras que un valor de r_1 menor de la unidad significa que M1* inserta preferiblemente M2. Un valor de r_1 de cero significaría que M1 es incapaz de experimentar una homopolimerización.

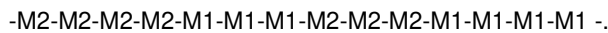
25 Las inserciones preferentes de dos monómeros en la copolimerización dan lugar a tres estructuras de cadena polimérica distintas. Cuando los dos monómeros se disponen de forma alterna, el polímero se denomina copolímero alterno:



En un copolímero aleatorio, los dos monómeros se insertan en un orden aleatorio:



35 En un copolímero en bloque, un tipo de monómero se agrupa en conjunto en un segmento de la cadena, y otro se agrupa en conjunto en otros segmentos de la cadena. Un copolímero en bloque puede considerarse como polímeros con múltiples segmentos de cadena en los que cada segmento consiste en el mismo tipo de monómero:



40 La clasificación de los tres tipos de copolímeros puede reflejarse también en el producto de la relación de reactividad, $r_1 r_2$. Como conocen los expertos en la técnica, cuando $r_1 r_2 = 1$, la polimerización se denomina copolimerización ideal. La copolimerización ideal se produce cuando los dos tipos de cadenas de propagación M1* y M2* muestran la misma preferencia por la inserción del monómero M1 o M2. El copolímero es "estadísticamente aleatorio". Para el caso donde las dos relaciones de reactividad de los monómeros son diferentes, por ejemplo, $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$ o $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$, uno de los monómeros es más reactivo que el otro frente a las dos cadenas de propagación. El copolímero contendrá una mayor proporción del monómero más reactivo en una colocación aleatoria.

5 Cuando tanto r_1 como r_2 son mayores que la unidad (y por tanto, también $r_1 r_2 > 1$), hay una tendencia a formar un copolímero en bloque en el que hay bloques de ambos monómeros en la cadena. Para el caso especial de $r_1 \gg r_2$ (es decir, $r_1 \gg 1$ y $r_2 \ll 1$), ambos tipos de cadenas de propagación se añaden preferiblemente al monómero M1. Existe una tendencia a la "homopolimerización consecutiva" de los dos monómeros para formar un copolímero en bloque.

10 Los dos monómeros entran en el copolímero en cantidades equimolares en una disposición alterna no aleatoria a lo largo de la cadena del copolímero cuando $r_1 r_2 = 0$. Este tipo de copolimerización se denomina copolimerización alterna. Cada uno de los dos tipos de cadenas de propagación se añade preferiblemente al otro monómero, esto es, M1 sólo se añade a M2* y M2 sólo se añade a M1*. El copolímero tiene la estructura alterna independientemente de la composición de la alimentación del comonómero.

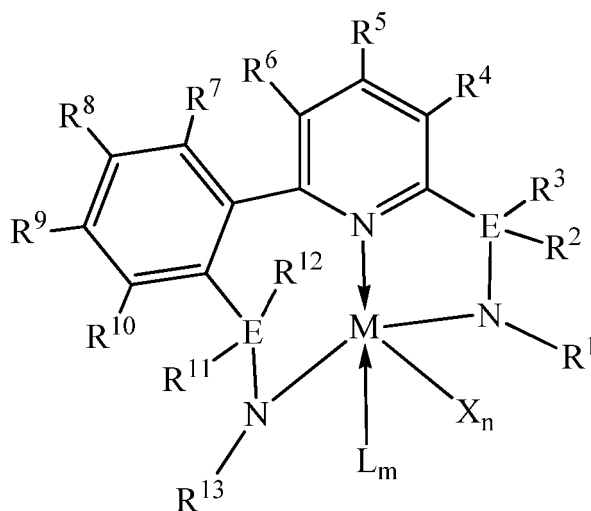
15 El comportamiento de la mayoría de los sistemas de copolímeros se encuentra entre los dos extremos de la copolimerización ideal y la alterna. A medida que el producto $r_1 r_2$ disminuye desde la unidad hacia cero, hay una tendencia creciente a la alternancia. La alternancia perfecta se producirá cuando r_1 y r_2 sean progresivamente menores que la unidad. En otras palabras, generalmente se dice que un copolímero que tiene un producto de la relación de reactividad $r_1 r_2$ de entre 0,75 y 1,5 es aleatorio. Cuando $r_1 r_2 > 1,5$ se dice que el copolímero es "en bloque". El primer componente de la invención tiene una relación de reactividad menor de 0,75 y, por tanto, se considera "alterno". El segundo componente de la invención tiene una relación de reactividad mayor o igual a 0,75 y, por tanto, se considera "aleatorio".

20 El producto de la relación de reactividad se describe con más detalle en Textbook of Polymer Chemistry, F.W. Billmeyer, Jr., Interscience Publishers, Nueva York, pág. 221 y siguientes (1957). Para un copolímero de etileno y propileno, el producto de la relación de reactividad $r_1 r_2$, donde r_1 es la relación de reactividad del etileno y r_2 es la relación de reactividad del propileno, puede calcularse a partir de la distribución de díadas medida (PP, EE, EP y PE en esta nomenclatura) mediante la aplicación de las siguientes fórmulas: $r_1 r_2 = 4 (EE)(PP)/(EP)^2$.

25 Los copolímeros se preparan preferiblemente en condiciones homogéneas, tales como un proceso de polimerización continuo en solución. En algunas realizaciones, el copolímero se prepara en reactores en paralelo de polimerización en solución, de tal manera que el primer componente del reactor se prepara en un primer reactor y el segundo componente del reactor se prepara en un segundo reactor, y el efluente del reactor del primer y segundo reactores se combina y se mezcla para formar un único efluente del reactor a partir del cual se separa el copolímero final. Se pueden encontrar métodos ilustrativos para la preparación de copolímeros en las Patente de Estados Unidos nº 6.881.800; 7.803.876; 8.013.069; y 8.026.323, y las publicaciones PCT WO 2011/087729; WO 2011/087730; y WO 2011/087731.

35 Preferiblemente, el primer componente del reactor del copolímero se polimeriza usando un catalizador no metalocénico, y el segundo componente del reactor del copolímero se polimeriza usando un catalizador metalocénico. El término "catalizador no metalocénico", también conocido como "catalizador postmetalocénico", describe complejos de metales de transición que no presentan ningún donante de aniones de ciclopentadienilo coordinado en pi (o similar), y son útiles la polimerización de olefinas cuando se combinan con activadores comunes. Véase Baier, M. C.; Zuideveld, M. A.; Mecking, S. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 2-25; Gibson, V. C., Spitzmesser, S. K. Chem. Rev. 2003, 103, 283-315; Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., Wass, D. F. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 428-447; Diamond, G. M. *et al.* ACS Catal. 2011, 1, 887-900; Sakuma, A., Weiser, M. S., Fujita, T. Polymer J. 2007, 39:3, 193-207. Véanse también las patentes de Estados Unidos nº 6.841.502, 7.256.296, 7.018.949, 7.964.681.

40 Preferiblemente, el primer componente del reactor del copolímero está catalizado por piridil diamida, y el segundo componente del reactor del copolímero está catalizado por metaloceno. El catalizador de piridil diamida tiene la siguiente fórmula estructural:



en donde M es un metal del Grupo 3-12; E se selecciona entre carbono, silicio o germanio; X es un grupo saliente aniónico, tal como, pero no se limita a, alquilo, arilo, hidruro, alquilsilano, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, triflato, carboxilato, alquilsulfonato, amida, alcóxido e hidróxido; L es una base de Lewis neutra, tal como, pero no se limita a, éter, amina, tioéter; R¹ y R¹³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos y grupos silílicos; R² hasta R¹² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, alcoxi, sililo, amino, ariloxi, hidrocarbilos sustituidos, halógeno y fosfino; n es 1 o 2 o 3; m es 0, 1 o 2; y dos grupos X pueden unirse para formar un grupo dianiónico; dos grupos L pueden unirse para formar una base Lewis bidentada; un grupo X puede unirse a un grupo L para formar un grupo bidentado monoaniónico; dos grupos R adyacentes cualesquiera (por ejemplo, R⁷ y R⁸, R¹⁰ y R¹¹, etc.) pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo o heterocíclico sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 u 8 átomos anulares y donde las sustituciones del anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; (preferiblemente un anillo aromático, siendo un anillo aromático de seis miembros con el grupo R⁷R⁸ unido -CH=CHCH=CH-); R¹⁰ y R¹¹ pueden unirse para formar un anillo (preferiblemente siendo un anillo de cinco miembros con el grupo R¹⁰R¹¹ unido -CH₂CH₂-, siendo un anillo de seis miembros con el grupo R¹⁰R¹¹ unido -CH₂CH₂CH₂-).

Preferiblemente, M es un metal del Grupo 4, tal como circonio o hafnio. Preferiblemente, n es 2 y m es 0; Preferiblemente, E es carbono. Los grupos X preferidos incluyen cloruro, fluoruro, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, bencilo, hidruro, dialquilamido, dimetilamido, dietilamido, trimetilsililmetilo y neopentilo. Los grupos R¹ preferidos incluyen arilos, arilos sustituidos, arilos 2,6-disustituidos, arilos 2,4,6-trisustituidos, 2,6-diisopropilfenilo, 2,4,6-triisopropilfenilo, 2,6-diisopropil-4-metil-fenilo, xililo, mesitilo y 2-etil-6-isopropilfenilo. Los grupos R¹³ preferidos incluyen arilos, arilos sustituidos, arilos 2-sustituidos, cicloalquilo, ciclohexilo, ciclopentilo, arilo 2,5-disustituido, 2-metilfenilo, 2-etilfenilo, 2-isopropilfenilo, fenilo y 4-metilfenilo. Los pares R²/R³ preferidos incluyen H/H, H/arilo, arilo H/2-sustituido, H/alquilo, H/fenilo, H/2-metilfenilo y H/2-isopropilfenilo.

En una realización preferida, tanto R⁷ como R⁸ son hidrógeno.

En una realización preferida, R⁷ y R⁸ se unen para formar un anillo aromático de seis miembros.

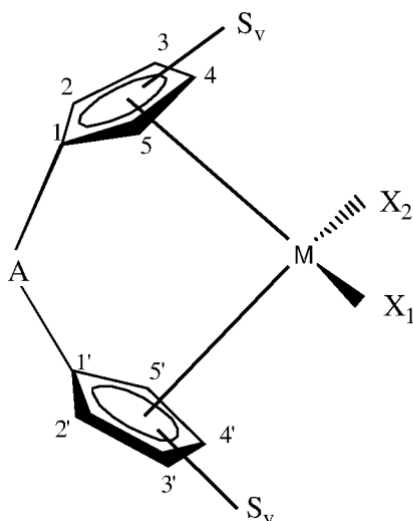
En una realización preferida, R¹⁰ y R¹¹ se unen para formar un anillo de cinco o seis miembros.

En una realización preferida, R¹¹ y R¹² son los dos hidrógeno.

En una realización preferida, R¹ y R¹³ pueden seleccionarse de forma independiente de grupos fenilo que están diversamente sustituidos con entre cero y cinco sustituyentes que incluyen grupos F, Cl, Br, I, CF₃, NO₂, alcoxi, dialquilamino, arilo y alquilo que tienen de 1 a 10 carbonos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y sus isómeros.

Los grupos preferidos R³-E-R² y los grupos preferidos R¹²-E-R¹¹ incluyen CH₂, CMe₂, SiMe₂, SiEt₂, SiPr₂, SiBu₂, SiPh₂, Si(arilo)₂, Si(alquilo)₂, CH(arilo), CH(Ph), CH(alquilo) y CH(2-isopropilfenilo), donde el alquilo es un grupo alquilo de C₁ a C₄₀ (preferiblemente alquilo de C₁ a C₂₀, preferiblemente uno o más de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros), arilo es un grupo arilo de C₅ a C₄₀ (preferiblemente un grupo arilo de C₆ a C₂₀, preferiblemente fenilo o fenilo sustituido, preferiblemente fenilo, 2-isopropilfenilo o 2-tercbutilfenilo).

Los ejemplos de catalizadores de metalloceno adecuados para la polimerización del segundo componente incluyen aquellos capaces de producir poli-alfa-olefinas cristalinas, tales como homopolímeros de propileno cristalino y copolímeros de propileno semicristalino, incluyen los que obedecen a la siguiente fórmula general (1):



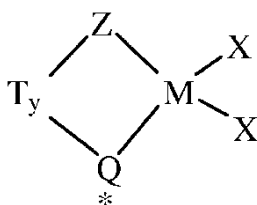
Fórmula (1)

donde M es un átomo de un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 o 6, o un átomo de un metal lantánido, o un átomo de un metal actínido, preferiblemente un átomo de un metal de transición del Grupo 4 seleccionado entre titanio, circonio o hafnio; cada anillo de ciclopentadienilo (Cp) está sustituido con entre cero y cuatro grupos sustituyentes S_v , siendo cada grupo sustituyente S_v , independientemente, un hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide hidrocarbilo sustituido, organometaloide halocarbilo sustituido, boro disustituido, pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido o radical halógeno, siempre que dos grupos S_v adyacentes puedan unirse para formar un anillo C_4 a C_{20} para dar un ligando policíclico saturado o insaturado, en donde el subíndice "v" indica el átomo de carbono del anillo de Cp al que está unido el sustituyente; A es un grupo de puente; y X_1 y X_2 son, independientemente, radicales hidruro, radicales hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo sustituidos, radicales halocarbilo, radicales halocarbilo sustituidos y radicales organometaloides sustituidos por hidrocarbilo y halocarbilo, radicales pnictógenos sustituidos o radicales calcógenos sustituidos; o X_1 y X_2 se unen y enlazan con el átomo de metal para formar un anillo metalacíclico que contiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o X_1 y X_2 juntos pueden ser una olefina, una diolefina o un ligando de arina; o cuando se usan activadores ácidos de Lewis, tales como metilalumoxano, que son capaces de donar un ligando X_1 como se ha descrito anteriormente al componente de metal de transición, X_1 y X_2 pueden ser independientemente un halógeno, alcóxido, arilóxido, amida, fosfuro u otro ligando aniónico univalente, o ambos X_1 y X_2 también pueden unirse para formar un ligando quelante aniónico y con la condición de que X_1 y X_2 no sean un anillo de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido.

Convenientemente, A es un grupo de puente que contiene boro o un elemento del Grupo 14, 15 o 16. Algunos ejemplos de grupos de puente adecuados son R'_2C , R'_2Si , R'_2Ge , $R'_2CCR'_2$, $R'_2CCR'_2CR'_2$, $R'_2CCR'_2CR'_2CR'_2$, $R'C=CR'$, $R'C=CR'CR'_2$, $R'_2CCR'=CR'CR'_2$, $R'C=CR'CR'=CR'$, $R'C=CR'CR'_2CR'_2$, $R'_2CSiR'_2$, $R'_2SiSiR'_2$, $R'_2CSiR'_2CR'_2$, $R'_2SiCR'_2SiR'_2$, $R'C=CR'SiR'_2$, $R'_2CGeR'_2$, $R'_2GeGeR'_2$, $R'_2CGeR'_2CR'_2$, $R'_2GeCR'_2GeR'_2$, $R'_2SiGeR'_2$, $R'C=CR'GeR'_2$, $R'B$, R'_2C-BR' , $R'_2C-BR'-CR'_2$, $R'N$, $R'P$, O , S , Se , $R'_2C-O-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-O-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-O-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-O-CR'=CR'$, $R'_2C-S-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-S-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-S-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-S-CR'=CR'$, $R'_2C-Se-CR'_2$, $R'_2CR'_2C-Se-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-Se-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-Se-CR'=CR'$, $R'_2C-N=CR'$, $R'_2C-NR'-CR'_2$, $R'_2C-NR'-CR'_2CR'_2$, $R'-NR'-CR'=CR'$, $R'-NR'-CR'_2CR'_2$, $R'_2C-P=CR'$, y $R'_2C-PR'-CR'$ donde R' es hidrógeno o un sustituyente hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, sililcarbilo o germilcarbilo que contiene C_1 - C_{20} , y opcionalmente dos o más R' adyacentes pueden unirse para formar un sustituyente sustituido o no sustituido, saturado, parcialmente insaturado o aromático, cíclico o policíclico. Los ejemplos preferidos para el grupo de puente A incluyen CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)_2$, O , S , $SiMe_2$, $SiPh_2$, $SiMePh$, $Si(CH_2)_3$ y $Si(CH_2)_4$.

Los compuestos de metales de transición preferidos para producir poli-alfa-olefinas que tengan un carácter isotáctico mejorado son aquellos de fórmula 1 donde los grupos S_v se eligen independientemente de forma que el esqueleto de metaloceno 1) no tenga un plano de simetría que contenga el centro metálico, y 2) tenga un eje de simetría C_2 a través del centro metálico. Estos complejos, tales como $rac-Me_2Si(indenilo)_2ZrMe_2$ y $rac-Me_2Si(indenilo)_2HfMe_2$, son bien conocidos en la técnica y generalmente producen polímeros isotácticos con altos grados de estereorregularidad.

Los catalizadores de metaloceno preferidos útiles para producir el segundo polímero en el proceso de la invención no están estrechamente definidos, pero generalmente se encuentra que los más adecuados son aquellos de la clase genérica metalocenos con puente bis(ciclopentadienilo) sustituidos, específicamente los metalocenos bis(indenilo) con puente. Preferiblemente, los compuestos de metaloceno útiles que tienen dos anillos de ciclopentadienilo están representados por la fórmula:



en donde: M es el mismo que el M descrito anteriormente, preferiblemente M es titanio, circonio o hafnio, Zr o Hf; Z y Q* son, independientemente, un grupo Cp sustituido o no sustituido (los grupos Z y Q* útiles están representados por la fórmula: (C₅H_{4-d}S*_d), donde d es 1, 2, 3 o 4, S* son grupos hidrocarbilos, heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, undecilo, dodecilo o un isómero del mismo, N, O, S, P o un hidrocarbilo C₁ a C₂₀ sustituido con un heteroátomo de N, O, S y/o P o un grupo que contenga heteroátomos (normalmente con hasta 12 átomos, incluyendo los heteroátomos N, O, S, y P) y dos S* pueden formar un grupo cíclico o multicíclico; T es un grupo de puente como se ha descrito anteriormente que está unido a Z y Q*, y es cero o uno; y cada X es, independientemente, un ligando aniónico univalente, o se unen dos X y se enlazan al átomo de metal para formar un anillo metalocíclico, o se unen dos X para formar un ligando quelante, un ligando de dieno o un ligando de alquilideno, siempre que cuando y sea uno entonces al menos uno de Z y Q* no sea preferiblemente un grupo indeno, alternativamente, tanto Z como Q* no son indeno. En una realización alternativa, cuando y es uno, Z y Q* no son indeno 2,4 sustituido, preferiblemente no son 2-metil, 4-fenil-indeno. Un ejemplo de compuesto de metallocenos bis(indenilo) incluye μ -(CH₃)₂ Si(indenilo)₂ Hf(Cl)₂ y μ -(CH₃)₂ Si(indenilo)₂ Hf(CH₃)₂.

Los activadores para estos catalizadores de metalloceno pueden ser metilaluminoxano (MAO) o un activador aniónico no coordinador seleccionado del grupo que consiste en dimetilalanilinio- o tritil-fluoroarilboratos, en donde el grupo fluoroarilo es pentafluorofenilo, perfluoronaftilo o cuadrafluoro-trihidronaftilo.

Como se usa en este documento, el término "temperatura ambiente" se usa para referirse al intervalo de temperaturas de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 23,5 °C.

El copolímero de propileno-olefina puede fabricarse mediante técnicas generales de polimerización conocidas en la técnica. Se puede usar cualquier proceso de polimerización en solución, en suspensión, a granel y en fase gaseosa conocidos en la técnica. Estos procesos pueden realizarse en un modo por lotes, semilote o continuo. Se prefieren los procesos en solución homogénea.

En un proceso en solución típico, se introducen los componentes del catalizador, el disolvente, los monómeros y el hidrógeno (si se usa) a presión en uno o más reactores. La temperatura del reactor se controla mediante la velocidad de adición del catalizador (velocidad de polimerización), la temperatura de la corriente de alimentación del disolvente/monómero y/o el uso de sistemas de transferencia de calor. Para la polimerización de olefinas, las temperaturas del reactor pueden variar entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 250 °C, mientras que las presiones son generalmente superiores a 300 psig. En una realización, la temperatura de polimerización es preferiblemente de al menos 50, o 60 o 70 °C, o dentro de un intervalo de 50, o 60, o 70, u 80, o 90, o 100, o de 120 a 130, o 140, o 150, o 160 o 170 °C.

Los monómeros se disuelven/dispersan en el disolvente antes de ser introducidos en el primer reactor (o para monómeros gaseosos, el monómero puede introducirse en el reactor para que se disuelva en la mezcla de reacción). Antes de mezclar, el disolvente y los monómeros generalmente se purifican para eliminar los posibles venenos del catalizador. La materia prima puede calentarse o enfriarse antes de alimentar el primer reactor. Pueden añadirse monómeros y disolventes adicionales al segundo reactor, y éste puede calentarse o enfriarse. Los catalizadores/activadores pueden introducirse en el primer reactor o repartirse entre dos reactores. En la polimerización en solución, el polímero producido se funde y permanece disuelto en el disolvente en las condiciones del reactor, formando una solución polimérica (también denominada efluente).

El proceso de polimerización en solución de esta invención usa un sistema de reactor con agitación que comprende uno o más reactores de polimerización con agitación. Generalmente, los reactores deben funcionar en unas condiciones que permitan una mezcla completa de los reactivos. En un sistema de doble reactor, el primer reactor de polimerización funciona preferiblemente a una temperatura más baja. El tiempo de permanencia en cada reactor dependerá del diseño y de la capacidad del reactor. Los catalizadores/activadores pueden introducirse únicamente en el primer reactor o repartirse entre dos reactores. Alternativamente, se prefiere un reactor de bucle.

A continuación, la solución polimérica se descarga del reactor como una corriente de efluente y se inactiva la reacción de polimerización, normalmente con compuestos polares de coordinación, para evitar una polimerización adicional. Al salir del sistema del reactor, la solución polimérica pasa a través de un sistema de intercambio de calor de camino a un sistema de desvolatilización y al proceso de acabado del polímero. En determinadas condiciones de temperatura y presión, la solución polimérica puede separarse en una fase pobre en polímeros y una fase rica en polímeros. La separación de fases se produce a la temperatura crítica inferior de la solución (LCST). El aumento de

la temperatura o la disminución de la presión en el punto LCST da lugar a una mayor separación de fases.

Se puede recuperar un polímero del efluente de cualquiera de los reactores o del efluente combinado, separando el polímero de otros constituyentes del efluente. Se pueden emplear medios de separación convencionales. Por ejemplo, el polímero puede recuperarse del efluente por coagulación con un no disolvente tal como alcohol isopropílico, acetona o alcohol n-butílico, o el polímero puede recuperarse mediante la extracción del disolvente u otros medios con calor o vapor. Pueden incorporarse uno o más aditivos convencionales, tales como antioxidantes, al polímero durante el procedimiento de recuperación. Los posibles antioxidantes incluyen fenil-beta-naftilamina; di-*terc*-butil-hidroquinona, fosfato de trifenilo, difenilamina heptilada, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-*terc*-butil)fenol y 2,2,4-trimetil-6-fenil-1,2-dihidroquinolina. También se conciben otros métodos de recuperación, tales como el uso de la temperatura crítica inferior de la solución (LCST) seguido de una desvolatilización.

Preferiblemente, el copolímero de propileno-olefina descrito en la presente memoria se produce en procesos de polimerización por lotes o continuos de varias fases. Cada fase de la polimerización se define como un único reactor de polimerización o una zona de polimerización dentro de un único reactor. Más específicamente, una polimerización multifase puede implicar dos o más polimerizaciones secuenciales (también denominadas proceso en serie) o dos o más polimerizaciones en paralelo (también denominadas en la presente memoria "proceso en paralelo"). Preferiblemente, la polimerización se realiza en un proceso en paralelo.

Cada componente del copolímero de propileno-olefina realizado en los respectivos reactores del proceso continuo en solución de reactores múltiples se mezcla en solución sin aislamiento previo a partir del disolvente. Las mezclas pueden ser el resultado del funcionamiento del reactor en serie, donde al menos parte del efluente de un primer reactor entra en un segundo reactor y donde el efluente del segundo reactor puede someterse a etapas de acabado que implican una desvolatilización. La mezcla también puede ser el resultado del funcionamiento de un reactor en paralelo donde los efluentes de ambos reactores se combinan y se someten a etapas de acabado. Cualquier opción proporciona una mezcla íntima de los polímeros en los copolímeros desvolatilizados. Cualquier caso permite preparar una gran variedad de *polisplits*, mediante lo que la proporción de las cantidades de cada componente producidas en los respectivos reactores puede variarse ampliamente.

Preferiblemente, el copolímero de propileno-olefina es una mezcla de reactor. El método analizado en la presente memoria tiene la ventaja de eliminar la necesidad de una operación de mezcla en fundido y permite realizar mezclas íntimas de los copolímeros en el medio de reacción original. Dichos materiales tienen unas propiedades únicas porque no están sometidos a la degradación por cizallamiento en los equipos de procesamiento en fundido. El grado de mezcla de cada componente de la mezcla es más íntimo.

En la presente memoria se describen procesos continuos para fabricar el copolímero de propileno-olefina. El proceso comprende poner en contacto monómeros que incluyen etileno y propileno con un sistema de catalizador en una primera zona de polimerización, formando así una mezcla que incluye los copolímeros de propileno, teniendo dicho primer copolímero de propileno un contenido de etileno del 15 a aproximadamente el 20 % en peso; polimerizar en una segunda zona de polimerización poniendo en contacto un segundo sistema de monómero y un segundo sistema de catalizador capaz de proporcionar un copolímero de propileno, teniendo dicho segundo copolímero de propileno un contenido de etileno del 6 al 10 % en peso. Preferiblemente, dicho segundo catalizador es diferente del primer sistema de catalizador.

En un ejemplo de un proceso en paralelo, dos reactores están configurados de manera que los monómeros, el catalizador o catalizadores y el disolvente se introducen independientemente en cada reactor. La primera y la segunda polimerización tienen lugar preferiblemente simultáneamente en un proceso en paralelo.

Las características del peso molecular (por ejemplo, el M_w , el M_n , etc.) del copolímero de propileno-olefina y también de los componentes del copolímero de propileno individual pueden ajustarse en determinadas circunstancias en función de las propiedades deseadas del copolímero de propileno-olefina. Esas características de peso molecular se describen en otra parte de la presente memoria. Por ejemplo, las características del peso molecular de cada polímero pueden ajustarse eligiendo la temperatura del reactor, la concentración de monómero y añadiendo opcionalmente agentes de transferencia de cadena tales como hidrógeno. También, el peso molecular puede reducirse generalmente aumentando las temperaturas de reacción, y elevarse aumentando las concentraciones de monómero.

El copolímero de olefina de propileno puede usarse para preparar artículos elásticos no tejidos. Los productos no tejidos descritos anteriormente pueden usarse en artículos tales como productos de higiene, que incluyen, pero no se limitan a, pañales, productos para el cuidado femenino y productos para la incontinencia en adultos. Los productos no tejidos también pueden usarse en productos médicos tales como una envoltura estéril, batas de aislamiento, batas de quirófano, batas quirúrgicas, paños quirúrgicos, apósitos de primeros auxilios y otros artículos desechables. En particular, los productos no tejidos pueden ser útiles como capas de revestimiento para las batas médicas, y permiten la extensibilidad en la zona de los codos de la bata. Los productos no tejidos también pueden ser útiles en la ropa de protección desechable, y pueden añadir dureza a las regiones de los codos y las rodillas de dicha ropa. Los productos no tejidos también pueden ser útiles como envoltorio protector, de embalaje o en el cuidado de las heridas. Los productos no tejidos también pueden ser útiles en aplicaciones geotextiles, ya que el

tejido puede tener una mayor resistencia a la perforación, ya que el tejido se deformará en lugar de perforarse. Véanse la Publicación de Patente de Estados Unidos n.º 2011/81529 y la Patente de Estados Unidos n.º 7.319.077. El copolímero de olefina de propileno también puede ser adecuado para su uso en películas elásticas, como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 6.500.563; películas de soplado, como se describe en la Publicación de Patente de Estados Unidos n.º 2009/94027; y películas de extrusión, como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 7.655.317. En una realización de la invención, el artículo elástico no tejido tiene un peso base en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 gsm, preferiblemente de 15 a 75 gsm, preferiblemente de 20 a 50 gsm. En una realización de la invención, el artículo elástico no tejido es una película que tiene un calibre en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm, preferiblemente de 15 a 75 µm, preferiblemente de 20 a 50 µm.

El copolímero de olefina de propileno tiene unas propiedades elásticas adecuadas para su uso en artículos no tejidos, incluyendo una baja deformación remanente por tensión, carga máxima e histéresis, y una elevada fuerza de retracción. El método de medición para evaluar estas propiedades elásticas se describe en la siguiente sección de Ejemplos. En una realización, la deformación remanente por tensión del copolímero es menor de aproximadamente el 25 %, preferiblemente menor de aproximadamente el 20 %, lo más preferiblemente menor de aproximadamente el 15 %. En una realización, la carga superior del copolímero es menor de aproximadamente 15 N, preferiblemente menor de aproximadamente 10 N, preferiblemente menor de aproximadamente 8 N. En una realización, la fuerza de retracción es mayor de aproximadamente 1 N, preferiblemente mayor de aproximadamente 2 N, y lo más preferiblemente mayor de aproximadamente 3,5 N. En una realización, la histéresis del copolímero es menor de aproximadamente el 45 %, preferiblemente menor de aproximadamente el 40 %, lo más preferiblemente menor de aproximadamente el 35 %. En una realización, el copolímero de la invención tiene al menos una de las propiedades mencionadas anteriormente. En una realización, el copolímero de la invención tiene una o más de las propiedades mencionadas anteriormente, en cualquier combinación de las mismas.

A continuación, la descripción se describirá más particularmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1 (CE1)

El CE1 es un elastómero a base de propileno mezclado en el reactor, en donde el componente principal tiene un contenido de etileno del 16 % en peso y un MFR de 3 (Mw de 240.000 g/mol) y el componente menor tiene un 4 % en peso de etileno y un MFR de 8 (Mw de 195.000 g/mol). Tanto el primer como el segundo componente del CE1 tienen un rlr2 de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 0,9. El CE1 se realiza en un reactor que utiliza un catalizador de metalloceno simétrico en C2 de precursor de dimetilsilil bis(indenil) hafnio de dimetilo activado por borato de dimetilanilinio tetrakis(heptafluoronaftilo). Se seleccionó el CE1 como ejemplo comparable por su buena elasticidad.

Ejemplo 1 (E1)

El E1 es una mezcla en solución de un 80 % en peso del componente (i) (copolímero de propileno-etileno con un contenido del 15,7 % en peso de etileno y un peso molecular medio en peso de 531.000 g/mol) y un 20 % en peso del componente (ii) (copolímero de propileno-etileno con un contenido del 9,8 % en peso de etileno y un peso molecular medio en peso de 22.000 g/mol). En un matraz de fondo redondo de 500 ml se colocaron 8 gramos del componente (i) y 2 gramos del componente (ii). Se añadieron al matraz 400 ml de xileno y un agitador magnético. El matraz se colocó en una placa caliente IKA con un agitador, ajustado a una velocidad de agitación de 250 rpm. La solución se agitó durante 14-16 horas, tras lo cual se elevó la temperatura a 130 °C y la solución se agitó a esta temperatura durante 6 horas adicionales. La velocidad de agitación se elevó a 800 rpm durante los últimos 5 minutos. A continuación, la solución caliente se vertió en una gran placa de evaporación de vidrio. El matraz se lavó con 30-40 ml de xileno caliente tres veces y el lavado se añadió a la placa de evaporación. La solución se enfrió durante una hora a la temperatura ambiente en una campana de uso general. A continuación, la placa se colocó en una estufa de vacío con purga de nitrógeno y una trampa de disolventes. La estufa se puso a 50 °C y la solución se secó a vacío durante 48 horas.

El componente E1 (i) se polimerizó usando un precursor C1 simétrico de 2,6-diisopropil-N-((6-(2-(o-tolilamido)metil)naftalen-1-il)piridin-2-il)metil)anilidohafnio de dimetilo activado por borato de dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenilo). Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un sistema de reactor con tanque de agitación continua. Se equipó un reactor Autoclave de 1 litro con un agitador, un controlador de presión y un elemento de enfriamiento de agua/calentamiento de vapor con un controlador de temperatura. El reactor se puso en funcionamiento en condiciones de llenado con líquido a una presión del reactor en exceso sobre la presión del punto de burbujeo de la mezcla de reactivos, manteniendo los reactivos en fase líquida. Todas las alimentaciones (disolvente y monómeros) se bombearon a los reactores mediante bombas de alimentación Pulsa, y los caudales se controlaron mediante un controlador de flujo másico Coriolis (serie Quantim de Brooks), excepto para el etileno, que fluyó como un gas bajo su propia presión a través de un controlador de flujo Brooks. De forma similar, la alimentación de H2 se controló mediante un controlador de flujo Brooks. Las alimentaciones de etileno, H2 y propileno se combinaron en una sola corriente y luego se mezclaron con una corriente de isohexano previamente refrigerada que había sido enfriada a por lo menos

0 °C. A continuación, la mezcla se introdujo en el reactor a través de una única línea. Se añadió una solución limpiadora a la corriente combinada de disolvente y monómero justo antes de que entrara en el reactor para reducir aún más cualquier veneno del catalizador. De forma similar, la solución catalizadora se introdujo en el reactor mediante una bomba de jeringa ISCO a través de una línea individual.

- 5 El isohexano (usado como disolvente) y los monómeros (por ejemplo, etileno y propileno) se purificaron sobre lechos de alúmina y tamices moleculares. El tolueno para la preparación de las soluciones catalizadoras se purificó mediante la misma técnica.

Se usó una solución en isohexano de tri-n-octil aluminio (TNOA) (al 25 % en peso en hexano, Sigma Aldrich) como solución depuradora. El 2,6-diisopropil-N-((6-(2-((o-tolilamido)metil)naftalen-1-il)piridin-2-il)metil)anilidohafnio de dimetilo se activó con borato de N,N-dimetil anilinio tetrakis (pentafluorofenilo) a una proporción molar de aproximadamente 1:1 en 900 ml de tolueno.

15 El polímero producido en el reactor salió a través de una válvula de control de la contrapresión que reducía la presión a la atmosférica. Esto hizo que los monómeros no convertidos de la solución pasaran instantáneamente a una fase de vapor que se purgó desde la parte superior de un separador de líquido de vapor. La fase líquida, que comprendía fundamentalmente polímero y disolvente, se recogió para la recuperación del polímero. Las muestras recogidas se secaron primero al aire en una campana para evaporar la mayor parte del disolvente, y luego se secaron en una estufa de vacío a una temperatura de aproximadamente 90 °C durante aproximadamente 12 horas. Las muestras secadas en el horno a vacío se pesaron para obtener los rendimientos.

20 La velocidad de alimentación del depurador se ajustó para optimizar la eficiencia del catalizador, y la velocidad de alimentación varió de 0 (sin depurador) a 15 µmol/min. Las velocidades de alimentación del catalizador también pueden ajustarse en función del nivel de impurezas del sistema para alcanzar las conversiones objetivo indicadas. Todas las reacciones se llevaron a cabo a una presión de aproximadamente 2,4 MPa/g, a menos que se indique lo contrario. La temperatura de reacción era de 70 °C con unas velocidades de alimentación de 14 g/min para el propileno, 0,9 g/min para el etileno, 2,41 ml/min para el H₂ y 56,7 g/min para el isohexano. La conversión global fue del 32,9 % en peso.

25 El componente E1 (ii) se polimerizó usando un catalizador de metalloceno simétrico en C2 de precursor de dimetilsilil bis(indenil) hafnio de dimetilo activado por borato de dimetilaniilinio tetrakis(heptafluorofenilo). Este material también se fabricó en un reactor de tanque con agitación continua siguiendo el mismo procedimiento usado para el componente E1 (i), excepto por que se usó un reactor Autoclave de 1 litro. El catalizador se preactivó con el activador a una proporción molar de aproximadamente 1:1 en 900 ml de tolueno. Todas las soluciones catalizadoras se mantuvieron en una atmósfera inerte y se introdujeron en los reactores usando una bomba de jeringa ISCO. La solución de TNOAL se diluyó adicionalmente en isohexano y se usó como depurador. La velocidad de alimentación del depurador se ajustó para maximizar la eficiencia del catalizador. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 115 °C, una velocidad de alimentación de propileno de 14,58 g/min, una velocidad de alimentación de etileno de 1 g/min y una velocidad de alimentación de isohexano de 59,4 g/min. La conversión global fue del 55,5 % en peso.

Ejemplo 2 (E2)

40 El E2 es una mezcla de un 80 % en peso del componente (i) (copolímero de propileno-etileno con un 20,2 % en peso de etileno y un peso molecular medio en peso de 717.000 g/mol) y un 20 % en peso del componente (ii) (copolímero de propileno-etileno con un 9,8 % en peso de etileno y un peso molecular medio en peso de 22.000 g/mol). En un matraz de fondo redondo de 500 ml se colocaron 8 gramos del componente (i) y 2 gramos del componente (ii). Se añadieron 400 ml de xileno al matraz, con un agitador magnético. El matraz se colocó en una placa caliente IKA y el agitador se ajustó a una velocidad de agitación de 250 rpm. La solución se agitó durante 14-16 horas, tras lo cual se elevó la temperatura a 130 °C y la solución se agitó a esta temperatura durante 6 horas adicionales. La velocidad de agitación se elevó a 800 rpm durante los últimos 5 minutos. A continuación, la solución caliente se vertió en una gran placa de evaporación de vidrio. El matraz se lavó con aproximadamente 30-40 ml de xileno caliente tres veces y el lavado se añadió a la placa de evaporación. La solución se enfrió durante una hora a la temperatura ambiente en una campana de uso general. A continuación, la placa se colocó en una estufa de vacío con purga de nitrógeno y una trampa de disolventes. La estufa se puso a 50 °C y la solución se secó a vacío durante 48 horas.

50 El componente E2 (i) se polimerizó siguiendo el mismo procedimiento usado para el componente E1 (i), descrito anteriormente. La reacción de polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 70 °C, una velocidad de alimentación de propileno de 14 g/min, una velocidad de alimentación de etileno de 0,9 g/min, una velocidad de alimentación de H₂ de 2,41 scc/min (el H₂ se diluyó con N₂) y una velocidad de alimentación de isohexano de 56,7 g/min. La conversión global fue del 27,5 % en peso. El componente E2 (ii) es el mismo que el componente E1 (ii).

Ejemplo 3 (E3)

55 El E3 es una mezcla de un 80 % en peso del componente (i) (copolímero de propileno-etileno con un 16,0 % en peso de etileno y un peso molecular medio en peso de 686.000 g/mol) y un 20 % en peso del componente (ii) (copolímero de propileno-etileno con un 9,8 % en peso de etileno y un peso molecular medio en peso de 22.000 g/mol). En un matraz de fondo redondo de 500 ml se colocaron 8 gramos del componente (i) y 2 gramos del

- componente (ii). Se añadieron 400 ml de xileno al matraz con un agitador magnético. El matraz se colocó en una placa caliente IKA y un agitador, ajustado a una velocidad de agitación de 250 rpm. La solución se dejó en agitación durante 14-16 horas, tras lo cual se elevó la temperatura a 130 °C y la solución se agitó a esta temperatura durante 6 horas adicionales. La velocidad de agitación se elevó a 800 rpm durante los últimos 5 minutos. A continuación, la solución caliente se vertió en una gran placa de evaporación de vidrio. El matraz se lavó con aproximadamente 30-40 ml de xileno caliente tres veces y el lavado se añadió a la placa de evaporación. La solución se enfrió durante una hora a la temperatura ambiente en una campana de uso general. A continuación, la placa se colocó en una estufa de vacío con purga de nitrógeno y una trampa de disolventes. La estufa se puso a 50 °C y la solución se secó a vacío durante 48 horas.
- 10 El componente E3 (i) se polimerizó siguiendo el mismo procedimiento usado para el componente E1 (i). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 85 °C, una velocidad de alimentación de propileno de 14 g/min, una velocidad de alimentación de etileno de 0,9 g/min y una velocidad de alimentación de isohexano de 56,7 g/min. La conversión global fue del 31,8 % en peso.
- El componente E3 (ii) es idéntico al componente E1 (ii).
- 15 Caracterización de los componentes CE1, E1, E2 y E3

TABLA 1: RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN

Muestra	% en peso de C ₂	MFR, g/10min	Mw, kg/mol	PDI	r1r2	% mm	cristal ² de rayos x
CE1	14,7	3	248	1,7	0,85	88,5	10 %
E1(i)	15,7	<1	531	2,0	0,59	94,7	3 %
E2(i)	20,2	<1	717	2,0	0,54	99,9	<0,5 %
E3(i)	16,0	<1	686	1,7	0,59	95,6	1 %
E1/2/3(ii)	9,7	N/A	22	2,2	0,87	82,2	22 %

¹Secuencia cristalizabile

²Cristalinidad determinada por rayos X tras un envejecimiento durante un mínimo de 7 días

Mezcla de las soluciones

- 20 Se mezclaron un 80 % en peso de E1(i) y un 20 % en peso de E1(ii); un 80 % en peso de E2(i) y un 20 % en peso de E2(ii); y un 80 % en peso de E3(i) y un 20 % en peso de E3(ii) en solución en xileno a 130 °C mediante el proceso descrito anteriormente. La mezcla resultante se moldeó por compresión usando una prensa a vacío de fusión Fontijne y se envejeció durante un mínimo de 7 días después del moldeado antes de realizar las pruebas mecánicas, descritas a continuación.

Propiedades elásticas de las mezclas CE1, E1, E2 y E3

- 25 Se utilizó una prensa a vacío de fusión Fontijne para moldear una placa de 2 mm de espesor de cada muestra. La temperatura se elevó gradualmente hasta 190 °C y se mantuvo durante 5 minutos, seguido de 5 minutos bajo compresión antes de enfriar hasta la temperatura ambiente. Las mancuernas ASTM de tipo 3 se perforaron simultáneamente usando un troquel múltiple y una prensa de resorte. La muestra se envejeció durante un mínimo de 7 días después del moldeado antes de realizar los ensayos, para asegurar que las muestras que cristalizan lentamente lleguen a su cristalinidad final. Para los ensayos mecánicos se usó una máquina para ensayos de tracción Instron.
- 30 La muestra se colocó en las mordazas con una separación de 35 mm entre las mordazas. La holgura se eliminó manualmente para que la lectura del instrumento registrara una fuerza de tracción positiva antes de iniciar el ensayo. La muestra se estiró hasta una extensión del 100 % a 100 mm/min. La cruceta volvió a una extensión del 0 %. El ciclo se repitió. La elasticidad, la carga superior, la deformación permanente, la histéresis, promediadas a lo largo de las mediciones, se presentan en la tabla 2 durante el primer y el segundo ciclo de carga.
- 35

Las tres mezclas bimodales (E1, E2 y E3) tienen una deformación permanente, carga superior e histéresis favorablemente más bajas en comparación con el CE1.

TABLA 2: PROPIEDADES ELÁSTICAS

Muestra	1ª serie (%)	Carga superior (N)	Fuerza de retracción (N)	Histéresis (%)	2ª serie (%)	2º Carga superior (N)	2º Retracción (N)	2ª Histéresis (%)
CE1	13,0	11,5	6,6	36,7	4,9	7,8	6,0	14,5
E1	10,3	6,5	4,1	29,0	3,0	4,6	3,8	10,4
E2	17,8	4,4	2,2	29,0	7,4	3,1	2,1	17,9
E3	13,1	5,6	3,4	29,0	5,9	4,2	3,2	13,2

Cristalización de las mezclas

5 Se realizó una serie de experimentos térmicos usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de TA Instruments. La segunda curva de flujo de calor se usó para indicar qué cantidad de la muestra había cristalizado durante un período de tiempo seleccionado a la temperatura ambiente. El tiempo en la isoterma variaba entre un corto período de 5 min y un período máximo de 600 min. Se pesaron aproximadamente 4 mg de cada muestra y se registraron para cada isoterma. Para cada muestra se hicieron 11 bandejas de DSC (para cada isoterma), y cada bandeja tenía un tiempo de cristalización distinto, t_c , de una fusión a 200 °C. Para el ciclo de calor-frío-calor, cada muestra comenzó a la temperatura ambiente y se calentó hasta 200 °C. Una vez alcanzada la alta temperatura, la muestra se mantuvo a esa temperatura durante un período de 10 min, antes de someterse a un enfriamiento rápido (50 °C/min) para devolver la muestra a la temperatura ambiente. Es en este momento del procedimiento cuando cada bandeja (para cada muestra) debía mantenerse para un valor t_c específico. Una vez alcanzado el tiempo en la isoterma, se realizó la segunda fusión (10 °C/min hasta 200 °C). La segunda fusión establece el grado al cual funden las muestras, basándose en la cristalinidad a partir de las isotermas mantenidas a la temperatura ambiente.

15 La figura muestra la cinética de cristalización mejorada de los materiales mezclados, E1 y E3, con respecto al ejemplo comparativo CE1. Los datos de la DSC muestran el flujo de calor global en la segunda fusión, esto es, tras la cristalización a la temperatura ambiente durante un tiempo dado (t_c). Cuanto mayor sea el flujo de calor, mayor será la cristalinidad. E1 y E3 muestran un efecto de nucleación mejorado en la cristalinidad: después de 20 minutos, se consiguió una mayor cristalinidad (medida a partir de la segunda fusión tras mantenerla a la temperatura ambiente durante 20 minutos). Después de aproximadamente 90 minutos, E1 y E3 alcanzaron una cristalinidad sustancialmente mayor que CE1. Se sabe que una cristalización más rápida en dichos materiales ayuda a la estabilidad de los gránulos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende

5 (a) del 70 % en peso al 90 % en peso de un primer componente de copolímero de alfa-olefina de propileno basado en el peso de la composición, en donde el primer componente tiene un contenido de etileno del 15 % en peso al 21% en peso; y

(b) del 10 % en peso al 30 % en peso de un segundo componente de copolímero de alfa-olefina de propileno basado en el peso de la composición, en donde el segundo componente tiene un contenido de etileno del 6 % en peso al 10 % en peso;

10 en donde el peso molecular medio en peso del primer componente es de 250.000 a 1.780.000 g/mol mayor que el peso molecular medio en peso del segundo componente;

en donde el producto de la relación de reactividad del primer componente es menor de 0,75;

en donde el producto de la relación de reactividad del segundo componente es mayor o igual a 0,75; y

en donde la composición tiene al menos una de las siguientes propiedades:

15 i) una deformación remanente por tensión menor del 15 %;

ii) una carga superior menor de 8 N;

iii) una fuerza de retracción mayor de 3,5 N; o

iv) una histéresis menor del 35 %;

20 en donde la deformación remanente por tensión, la carga superior, la fuerza de retracción y la histéresis se miden como se describe en el párrafo [0091].

2. La composición de la reivindicación 1, que tiene:

i) una deformación remanente por tensión menor del 15 %;

ii) una carga superior menor de 8 N;

iii) una fuerza de retracción mayor de 3,5 N; y

25 iv) una histéresis menor del 35 %;

en donde la deformación remanente por tensión, la carga superior, la fuerza de retracción y la histéresis se miden como se describe en el párrafo [0091].

30 3. La composición de cualquier reivindicación anterior, en donde el primer componente tiene un peso molecular medio en peso de 400.000 a 1.800.000 g/mol y el segundo componente tiene un peso molecular medio en peso de 20.000 a 150.000 g/mol.

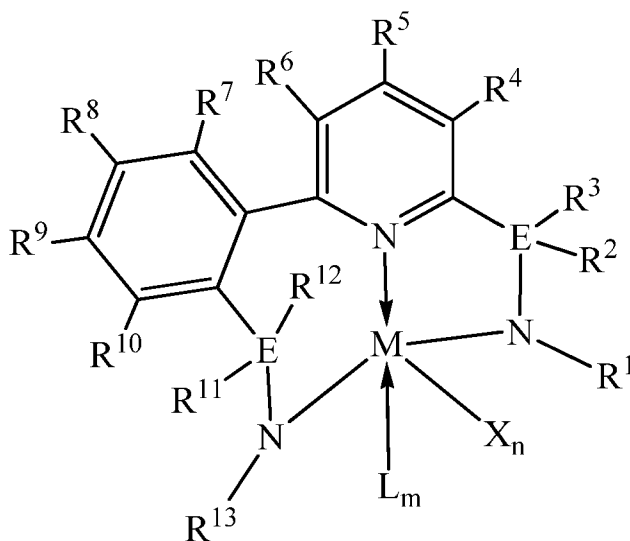
4. Un proceso para fabricar la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de:

35 (a) poner en contacto el propileno y el comonómero alfa-olefina opcional con un primer catalizador, en donde el primer catalizador es un complejo de un metal de transición que no tiene ningún donante de aniones de ciclopentadienilo coordinado en pi, para formar un primer componente de copolímero de alfa-olefina de propileno;

(b) poner en contacto el propileno y el comonómero opcional con un segundo catalizador diferente del primer catalizador, para formar un segundo componente de copolímero de alfa-olefina de propileno; y

(c) recuperar una composición que comprende del 70 % en peso al 90 % en peso del primer componente y del 10 % en peso al 30 % en peso del segundo componente, basado en el peso total de la composición.

40 5. El proceso de la reivindicación 4, en donde el primer catalizador es un catalizador de piridil diamida, que tiene la fórmula estructural:



5 en donde M es un metal del Grupo 3-12; E se selecciona entre carbono, silicio o germanio; X es un grupo saliente aniónico, tal como, pero no se limita a, alquilo, arilo, hidruro, alquilsilano, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, triflato, carboxilato, sulfonato de alquilo, amida, alcóxido e hidróxido; L es una base de Lewis neutra, tal como, pero no se limita a, éter, amina, tioéter; R¹ y R¹³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos y grupos silílicos; R² hasta R¹² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, alcoxi, sililo, amino, ariloxi, hidrocarbilos sustituidos, halógeno y fosfino; n es 1 o 2 o 3; m es 0, 1 o 2; y dos grupos X pueden unirse para formar un grupo dianiónico; dos grupos L pueden unirse para formar una base Lewis bidentada; un grupo X puede unirse a un grupo L para formar un grupo bidentado monoaniónico; dos grupos R adyacentes cualesquiera (por ejemplo, R⁷ y R⁸, R¹⁰ y R¹¹, etc.) pueden unirse para formar un anillo de hidrocarbilo o heterocíclico sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 u 8 átomos anulares y donde las sustituciones del anillo pueden unirse para formar anillos adicionales; (preferiblemente un anillo aromático, siendo un anillo aromático de seis miembros con el grupo R⁷R⁸ unido -CH=CHCH=CH-); R¹⁰ y R¹¹ pueden unirse para formar un anillo (preferiblemente siendo un anillo de cinco miembros con el grupo R¹⁰R¹¹ unido -CH₂CH₂-, siendo un anillo de seis miembros con el grupo R¹⁰R¹¹ unido -CH₂CH₂CH₂-).

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4-5, que comprende además la polimerización del primer componente de copolímero de alfa-olefina de propileno en un primer reactor y la polimerización del segundo componente de copolímero de alfa-olefina de propileno en un segundo reactor.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el primer reactor y el segundo son iguales o diferentes.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6-7, en donde el primer reactor y el segundo reactor están dispuestos en serie o en paralelo.
9. El proceso de la reivindicación 8, en donde los reactores en serie están conectados en comunicación fluida.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en donde el primer reactor y el segundo reactor son reactores de tanque con agitación continua o tubulares.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en donde el primer reactor y el segundo reactor se seleccionan del grupo que consiste en un reactor en fase de solución y un reactor en fase gaseosa.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4-11, que comprende además la granulación de la composición.
13. Un material de higiene personal, un material de embalaje, un material para cubiertas, un material de cinta, un material para suelos o una película, que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

30

