



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 515**

51 Int. Cl.:

D01F 6/06 (2006.01)

D01F 6/30 (2006.01)

D01F 6/46 (2006.01)

D01F 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02802874 .4**

86 Fecha de presentación : **05.11.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1453994**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2004**

54 Título: **Fibras de copolímero de propileno isotáctico, su preparación y uso.**

30 Prioridad: **06.11.2001 US 338881 P**
05.05.2002 US 380148 P
05.05.2002 US 139786

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Stevens, James, C.;**
Vanderlende, Daniel, D. y
Chang, Andy, C.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 282 515 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

Fibras de copolímero de propileno isotáctico, su preparación y uso.

5 Esta solicitud reclama el beneficio bajo el título 35 del Código de EE.UU., sección 119 (e), de las solicitudes provisionales de patente de EE.UU. Nos. 60/338.881 y 60/380.148, presentadas el 6 de noviembre de 2001 y el 5 de mayo de 2002, respectivamente, y la solicitud de patente de EE.UU. número de serie 10/139.786, presentada el 5 de mayo de 2002.

10 Esta invención se refiere a fibras. En un aspecto, la invención se refiere a fibras que comprenden copolímeros isotácticos de propileno y uno o más comonómeros insaturados. En otro aspecto más, la invención se refiere a métodos de usar y artículos preparados a partir de estos copolímeros de propileno isotácticos.

15 El polipropileno, en sus muchas y variadas formas, es un producto básico de la industria de los polímeros consolidado desde hace mucho tiempo. Dependiendo de su forma, exhibe varias propiedades deseables, que incluyen dureza (medida por cualquiera de entre varios ensayos de impacto, p.ej., impacto dentado Izod, caída de dardo, etc.), rigidez (medida por cualquiera de varios ensayos de módulo, p.ej., de Young), transparencia, resistencia química y resistencia al calor. A menudo se desea una combinación de propiedades particular, que requiere un equilibrio de diversas propiedades unas contra otras (p.ej., rigidez contra dureza). Para aplicaciones que requieren buenas características de procesamiento (p.ej., fibras), preferiblemente el polipropileno tiene una polidispersidad o distribución de peso molecular (DPM) relativamente estrecha, p.ej., menor que 3,5.

25 Se han preparado muchas formas de fibras y tejidos a partir de termoplásticos, que incluyen, como se apuntó anteriormente, polipropileno. Las propiedades de las fibras y tejidos son función, al menos en parte, del (de los) polímero(s) y el (los) procedimiento(s) por el cual (los cuales) se prepara(n). Son representativos de estos diversos polímeros, tipos de fibras y tejidos, y procedimientos para preparar las fibras y tejidos los descritos en las patentes de EE.UU. 4.076.698, 4.644.045, 4.830.907, 4.909.975, 4.578.414, 4.842.922, 4.990.204, 5.112.686, 5.322.728, 4.425.393, 5.068.141 y 6.190.768.

30 El polipropileno cristalino tiene una estructura isotáctica, y se produce fácilmente usando un catalizador Ziegler-Natta (Z-N) o un catalizador de metalloceno. Aunque los catalizadores de metalloceno son eficaces para producir homo- y copolímeros de propileno con un índice isotáctico alto y una DPM relativamente estrecha, producir económicamente homo- y copolímeros de propileno de M_w alto, p.ej., por encima de 300.000, con un catalizador de metalloceno es relativamente difícil, especialmente en un procedimiento en disolución. Además, la industria mantiene un continuo interés en polímeros de polipropileno nuevos, particularmente aquellos para uso en aplicaciones de fibras.

35 En una primera realización, la invención es una fibra que comprende un copolímero isotáctico de propileno y uno o más comonómeros insaturados. Estos copolímeros se caracterizan por tener al menos 60% en peso de las unidades procedentes de propileno, y entre 0,1 y 40% en peso de las unidades procedentes del comonómero insaturado. Estos copolímeros también se caracterizan por tener al menos una de las propiedades siguientes: (i) picos de ^{13}C NMR correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, los picos de intensidad aproximadamente igual, (ii) un valor B mayor que 1,4 cuando el contenido en comonómero, es decir, las unidades procedentes del (de los) comonómero(s) insaturado(s), del copolímero es al menos 3% en peso, (iii) un índice de asimetría, S_{ix} , mayor que -1.20, (iv) una curva DSC con una T_{me} que permanece esencialmente igual y una T_{max} que disminuye al aumentar la cantidad de comonómero, es decir, las unidades procedentes del (de los) comonómero(s) insaturado(s), en el copolímero, y (v) un patrón de difracción de rayos X que presenta más cristales de forma gamma que un copolímero comparable preparado con un catalizador Ziegler-Natta (Z-N). Típicamente, los polímeros de esta realización se caracterizan por al menos dos de estas propiedades. Ciertos de los polímeros de esta realización se caracterizan por al menos tres de estas propiedades, mientras que otros polímeros de esta realización se caracterizan por al menos cuatro o incluso las cinco propiedades.

40 Con respecto a la propiedad de rayos X del subpárrafo (v) anterior, un copolímero "comparable" es uno que tiene la misma composición monomérica dentro de 10% en peso, y el mismo M_w dentro de 10% en peso. Por ejemplo, si el copolímero de propileno/etileno/1-hexeno es 9% en peso de etileno y 1% en peso de 1-hexeno y tiene un M_w de 250.000, entonces un polímero comparable tendría de 8,1-9,9% en peso de etileno, 0,9-1,1% en peso de 1-hexeno, y un M_w entre 225.000 y 275.000, preparado con un catalizador Ziegler-Natta.

45 En una segunda realización, la invención es una fibra que comprende una mezcla de dos o más polímeros en la que al menos un polímero es al menos uno de (i) los copolímeros de propileno/comonómero insaturado descritos en la primera realización (denominados ocasionalmente "copolímero P/E*" o un término similar). La cantidad de cada componente en la mezcla puede variar ampliamente. La mezcla puede contener cualquier tanto por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla, de cada componente, y la mezcla puede ser bien homo- o bien heterofásica. Si es esta última, el copolímero de la primera o segunda realización de esta invención puede ser bien la fase continua o bien la discontinua (es decir, dispersada).

50 Para los fines de esta descripción, "copolímero P/E" y términos similares se refieren a un copolímero de propileno/etileno distinto a un copolímero P/E*. Los copolímeros P/E comprenden 50 por ciento en peso o más de

propileno, mientras que los copolímeros de etileno-propileno (copolímeros EP) comprenden 51 por ciento en peso o más de etileno. Como se emplea en la presente memoria, "comprenden...propileno", "comprenden...etileno" y términos similares significan unidades procedentes de propileno, etileno o similares, a diferencia de los compuestos en sí.

Los otros polímeros en la mezcla de esta segunda realización son cualquier polímero distinto a un polímero P/E*. Típica y preferiblemente, este (estos) otro(s) polímero(s) es (son) una poliolefina tal como una o más entre un polietileno, etileno/ α -olefina, butileno/ α -olefina, etileno/estireno y similares. La mezcla puede contener cualquier tanto por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla, de cada componente, y la mezcla puede ser bien homo- o bien heterofásica. Si es esta última, el homopolímero de propileno puede ser bien la fase continua o bien la dispersada.

Otras realizaciones de la invención incluyen artículos preparados a partir de las fibras inventivas y los procedimientos para preparar estos artículos. Las fibras de esta invención tienen aplicaciones tales como membranas de separación química, máscaras para el polvo, alfombras, tejidos elásticos, pelo sintético, productos de higiene (p.ej., pañales, productos femeninos, artículos para la incontinencia de adultos, toallitas), prendas tales como ropa deportiva y ropa sin arrugas y ajustable a las formas, espinilleras, tapicería, y aplicaciones médicas tales como vendas y ropa médica esterilizable y envoltorios para instrumentos, que incluyen máscaras quirúrgicas, batas, vendas y productos de envasado para instrumentos médicos.

La Figura 1 ilustra la inusual distribución de comonómeros de un copolímero de propileno/etileno (P/E*) preparado con un catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico.

Las Figuras 2A y 2B muestran una comparación de los trazos de calentamiento por DSC del copolímero de propileno/etileno (P/E) del Ejemplo Comparativo 1 y el copolímero P/E* del Ejemplo 2, respectivamente.

La Figura 3 muestra una comparación de los datos de Tg de un copolímero P/E* y un copolímero P/E catalizado por Ziegler-Natta (Z-N) convencional a cristalinidad equivalente.

La Figura 4 muestra una comparación de los datos de Tg de un copolímero P/E* y un copolímero P/E catalizado por un catalizador de geometría impedida (CGI) convencional, al mismo contenido en etileno.

La Figura 5 muestra una comparación de una curva TREF para un copolímero P/E catalizado por metaloceno convencional y un copolímero P/E*.

La Figura 6 muestra el espectro de ^{13}C NMR del producto copolimérico P/E* del Ejemplo 2 preparado usando el Catalizador G.

La Figura 7 muestra el espectro de ^{13}C NMR del producto copolimérico P/E del Ejemplo Comparativo 1 preparado usando el catalizador de metaloceno E, demostrando la ausencia de picos de regio-error en la región alrededor de 15 ppm.

La Figura 8 es un gráfico de barras que compara la elasticidad de copolímeros P/E* sin estirar frente a diversos elastómeros termoplásticos sin estirar convencionales.

La Figura 9 es un gráfico de barras que compara la elasticidad de copolímeros P/E* pre-estirados frente a diversos elastómeros termoplásticos pre-estirados convencionales.

Las Figuras 10A-10J muestran las estructuras químicas de diversos catalizadores.

La Figura 11 muestra una comparación del índice de asimetría para un copolímero P/E* y varios copolímeros P/E.

La Figura 12 compara los endotermos de fusión de las Muestras 8 y 22a del Ejemplo 9.

La Figura 13 demuestra el desplazamiento en la temperatura pico de fusión hacia una temperatura más baja para el copolímero P/E* del Ejemplo 9.

La Figura 14 es una representación gráfica de la temperatura a la cual permanece aproximadamente 1 por ciento de cristalinidad en las muestras de DSC del Ejemplo 9.

La Figura 15 muestra la varianza relativa al primer momento del endotermo de fusión en función del calor de fusión de diversas muestras del Ejemplo 9.

La Figura 16 muestra el máximo flujo calorífico normalizado por el calor de fusión en función del calor de fusión para diversas muestras del Ejemplo 9.

La Figura 17 ilustra que la velocidad a la cual desaparece la última parte de cristalinidad en los polímeros P/E* es significativamente más baja que para polímeros catalizados por metaloceno.

La Figura 18 ilustra que a similar tanto por ciento de cristalinidad, una fibra de P/E* tiene mejor elasticidad que una fibra de E/O catalizada por metaloceno.

La Figura 19 ilustra la tenacidad para tres hilos diferentes ensayados en el Ejemplo 11.

La Figura 20 ilustra la elongación a la rotura para tres hilos diferentes ensayados en el Ejemplo 11.

La Figura 21 es una representación gráfica de endotermos de las muestras presentadas en la Tabla 11.

10 *Polidispersidad*

La polidispersidad de los polímeros P/E* usados en las fibras de esta invención está típicamente entre 2 y 6. "Polidispersidad estrecha", "distribución de peso molecular estrecha", "DPM estrecha" y términos similares significan una relación (M_w/M_n) de peso molecular medio ponderal (M_w) a peso molecular medio numérico (M_n) menor que 3,5, preferiblemente menor que 3,0, más preferiblemente menor que 2,8, más preferiblemente menor que 2,5, y lo más preferiblemente menor que 2,3. Los polímeros para uso en aplicaciones de fibras tienen típicamente una polidispersidad estrecha.

Las mezclas que comprenden los polímeros P/E* pueden tener una polidispersidad más alta, dependiendo del peso molecular de los otros componentes de la mezcla. En particular, las mezclas producidas utilizando cualquiera de los procedimientos de reactores múltiples descritos en la presente invención pueden tener un amplio intervalo de polidispersidades, desde tan bajas como 2 hasta tan altas como 100 o más. Preferiblemente, la M_w/M_n de tales mezclas está entre 2 y 50, más preferiblemente entre 2 y 20, lo más preferiblemente entre 2 y 10.

25 *Cromatografía de permeación sobre gel*

La distribución de peso molecular de los polímeros de propileno cristalizables se determina usando cromatografía de permeación sobre gel (GPC, en inglés) en una unidad cromatográfica de alta temperatura PL-GPC-220, de Polymer Laboratories, equipada con cuatro columnas de lecho mixto lineales (Polymer Laboratories (tamaño de partícula 20 micrómetros)). La temperatura del horno está a 160°C, con la zona caliente de muestreo automático a 160°C y la zona menos caliente a 145°C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. El caudal es de 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de la inyección es de 100 microlitros. Se preparan para inyección disoluciones de aproximadamente 0,2% en peso de las muestras disolviendo la muestra en 1,2,4-triclorobenceno purgado de nitrógeno que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160°C con mezcla suave.

La determinación del peso molecular se deduce usando diez estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (de Polymer Laboratories, EasiCal PS1 que oscila de 580-7.500.000 g/mol) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polipropileno equivalentes se determinan usando coeficientes de Mark-Houwink apropiados para polipropileno (como describen Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, y A. M. G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984)) y poliestireno (como describen E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)) en la ecuación de Mark-Houwink:

$$45 \quad \{N\} = KM^3$$

donde $K_{pp} = 1,90E-04$, $a_{pp} = 0,725$ y $K_{ps} = 1,26E-04$, $a_{ps} = 0,702$.

50 *Calorimetría de barrido diferencial*

La calorimetría de barrido diferencial (DSC, en inglés) es una técnica común que se puede usar para examinar la fusión y cristalización de polímeros semicristalinos. Los principios generales de las medidas por DSC y las aplicaciones de la DSC para estudiar polímeros semicristalinos se describen en textos de referencia (p.ej., E. A. Turi, ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981). Ciertos de los copolímeros usados en la práctica de esta invención se caracterizan por una curva DSC con una T_{me} que permanece esencialmente igual y una T_{max} que disminuye al aumentar la cantidad de comonomero insaturado en el copolímero. T_{me} significa la temperatura a la cual termina la fusión. T_{max} significa la temperatura pico de fusión.

El análisis por calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determina usando un calorímetro de barrido diferencial modelo Q1000 DSC, de TA Instruments, Inc. La calibración del calorímetro se hace como sigue. Primero, se obtiene una línea de base ejecutando la DSC desde -90°C hasta 290°C sin ninguna muestra en el cazo de aluminio para DSC. Después, se analizan 7 miligramos de una muestra nueva de indio, calentando la muestra hasta 180°C, enfriando la muestra hasta 140°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min seguido del mantenimiento isotérmico de la muestra a 140°C durante 1 minuto, seguido del calentamiento de la muestra desde 140°C hasta 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determinan el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio, y se comprueba que esté dentro del intervalo de 0,5°C de 156,6°C para el comienzo de la fusión, y dentro de 0,5 J/g de 28,71 J/g para el calor de fusión. Después, se analiza agua desionizada enfriando una pequeña gota de muestra nueva

ES 2 282 515 T3

en el cazo para DSC desde 25°C hasta -30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. Se mantiene la muestra isotérmicamente a -30°C durante 2 minutos y se calienta hasta 30°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determina el comienzo de la fusión y se comprueba que esté dentro del intervalo de 0,5°C de 0°C.

Las muestras de polipropileno se prensan hasta una película fina a una temperatura de 190°C. Se pesan 5 a 8 mg de muestra y se ponen en el cazo DSC. La tapa se ajusta en el cazo para asegurar una atmósfera cerrada. El cazo de la muestra se coloca en la celda DSC y entonces se calienta a una alta velocidad de aproximadamente 100°C/min hasta una temperatura de aproximadamente 30°C por encima de la temperatura de fusión. Se mantiene la muestra a esta temperatura durante aproximadamente 3 minutos. Después se enfría la muestra a una velocidad de 10°C/min hasta -40°C, y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante aproximadamente 3 minutos. Seguidamente se calienta la muestra a una velocidad de 10°C/min hasta su fusión completa. Las curvas de entalpía resultantes se analizan en cuanto a temperatura pico de fusión, temperaturas de comienzo y pico de cristalización, calor de fusión y calor de cristalización, T_{me} , y cualesquiera otros análisis por DSC de interés.

Valor B

“Valor B alto” y términos similares significan que las unidades de etileno de un copolímero de propileno y etileno, o un copolímero de propileno, etileno y al menos un comonómero insaturado, están distribuidas a través de la cadena polimérica de una manera no aleatoria. Los valores B oscilan de 0 a 2, designando el 1 una distribución perfectamente aleatoria de unidades de comonómero. Cuanto más alto es el valor B, más alternante es la distribución del comonómero en el copolímero. Cuanto más bajo es el valor B, más de bloques o agrupada es la distribución del comonómero en el copolímero. Los valores altos de B de los polímeros de esta invención son típicamente al menos 1,3, preferiblemente al menos 1,4, más preferiblemente al menos 1,5 y lo más preferiblemente al menos 1,7. El valor B se calcula como sigue.

B se define para un copolímero de propileno/etileno como:

$$B = \frac{f_{(EP+PE)}}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

donde $f_{(EP+PE)}$ = la suma de las fracciones de las diadas EP y PE; y F_E y F_P = la fracción molar de etileno y propileno en el copolímero, respectivamente. Se pueden calcular los valores B para otros copolímeros de una manera análoga por asignación de las respectivas diadas del copolímero. Por ejemplo, el cálculo del valor B para un copolímero de propileno/1-octeno usa la siguiente ecuación:

$$B = \frac{f_{(OP+OP)}}{2 \cdot F_o \cdot F_p}$$

Para polímeros de propileno preparados con un catalizador de metalloceno, los valores B están típicamente entre 1,1 y 1,3. Para polímeros de propileno preparados con un catalizador de geometría impedida, los valores B están típicamente entre 0,9 y 1,0. En contraste, los valores B de los polímeros de propileno de esta invención, preparados típicamente con un catalizador no metallocénico activado de ligando heteroarilo, de centro metálico, están por encima de 1,4, típicamente entre 1,5 y 1,85. A su vez, esto significa que para cualquier copolímero P/E*, no sólo es la longitud de bloques de propileno relativamente corta para un porcentaje dado de etileno, sino que están presentes muy pocas, si alguna, secuencias largas de 3 o más inserciones de etileno secuenciales en el copolímero, a menos que el contenido en etileno del polímero sea muy alto. La Figura 1 y los datos de las siguientes tablas son ilustrativos. Los catalizadores son catalizadores no metallocénicos activados, de ligando heteroarilo, de centro metálico, y estos prepararon los polímeros P/E*. El Catalizador E es un catalizador de metalloceno, y no preparó los polímeros P/E*. De manera interesante, los valores B de los polímeros P/E* permanecieron altos incluso para polímeros con cantidades relativamente altas, p.ej., >30% en moles, de etileno.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 282 515 T3

TABLA A

Valores B de polímeros de propileno seleccionados

Número	Descripción	VFF (g/10 min)	Densidad (kg/dm ³)	Etileno (% en moles)	Regio-errores 14-16 ppm (% en moles) (media de dos)	B	Tmax (°C)	Crist. (%) (de Hf)	Tg (°C)
A-1	P/E* mediante el Catalizador I	25,8	0,8864	10,6	0,00	1,40	104,7	37,3	-20,9
A-2	P/E* mediante el Catalizador G	1,7	0,8740	11,8	0,24	1,67	63,3	24,4	-23,6
A-3	P/E* mediante el Catalizador G	1,5	0,8703	12,9	0,32	1,66	57,7	21,9	-24,5
A-4	P/E* mediante el Catalizador H	1,9	0,8928	4,3	0,57	1,77	120,6	48,3	-13,8
A-5	P/E* mediante el Catalizador H	2,2	0,8850	8,2	0,47	1,71	96,0	40,5	-19,3
A-6	P/E* mediante el Catalizador H	2,3	0,8741	11,8	0,34	1,79	67,9	27,4	-23,7
A-7	P/E* mediante el Catalizador H	2	0,8648	15,8	0,24	1,67	53,7	10,5	-27,6
A-8	P/E* mediante el Catalizador H	2,0	0,8581	18,6	0,18	1,70	ninguna	2,6	-29,9

El Catalizador I es dimetilamidoborano-bis- η^5 -(2-metil-4-naftilinden-1-il) zirconio η^4 -1,4, -difetil-1,3-buadieno.

ES 2 282 515 T3

TABLA B

Valores B de copolímeros de propileno/etileno seleccionados

Número	Descripción	Etileno (% moles)	Regio-errores 14-16 ppm (% en moles) (media de dos)	B	Tmax (°C)	Crist. (%) (de Hf)	Tg (°C)
B-1	P/E* mediante el Catalizador H	1,6	0,37	1,78	138,2	53,9	-8,1
B-2	P/E* mediante el Catalizador H	7,7	0,38	1,66	105,6	38,9	-18,5
B-3	P/E* mediante el Catalizador H	7,8	0,41	1,61	107,7	39,6	-18,2
B-4	P/E* mediante el Catalizador H	12,3	0,31	1,58	74,7	30,7	-22,5
B-5	P/E* mediante el Catalizador H	14,8	0,21	1,67	90,6	31,2	-22,9

ES 2 282 515 T3

5	B-6	P/E* mediante el Catalizador H	12,4	0,31	1,61	67,4	20,8	-26,8
10	B-7	P/E* mediante el Catalizador H	14,7	0,30	1,60	78,1	19,9	-25,9
15	B-8	P/E* mediante el Catalizador H	33,7	0,00	1,67	ninguna	0,0	-39,2
20	B-9	P/E* mediante el Catalizador H	31,3	0,00	1,67	ninguna	0,0	-39,2
25	B-10	P/E* mediante el Catalizador J	12,0	0,25	1,61	72,4	33,2	-22,8
30	B-11	P/E* mediante el Catalizador J	8,9	0,37	1,63	91,4	40,1	-19,8
35	B-12	P/E* mediante el Catalizador J	8,5	0,44	1,68	101,7	38,7	-20,0
40	B-13	P/E* mediante el Catalizador J	7,6	0,47	1,68	107,6	43,2	-18,8
45	B-14	P/E* mediante el Catalizador J	7,6	0,35	1,64	106,2	42,4	-18,5
50	B-15	P/E* mediante el Catalizador J	8,6	0,33	1,64	104,4	41,0	-19,5
55	B-16	P/E* mediante el Catalizador J	9,6	0,35	1,65	85,5	38,1	-20,6
60	B-17	P/E* mediante el Catalizador J	8,6	0,37	1,63	104,1	41,8	-19,6
65	B-18	P/E* mediante el Catalizador J	8,6	0,34	1,62	90,8	40,8	-19,6
	B-19	P/E* mediante el Catalizador J	8,6	0,40	1,58	93,3	41,9	-19,2

Los procedimientos descritos a continuación se pueden usar para producir interpolímeros de propileno de etileno y opcionalmente alfa-olefinas C₄-C₂₀ que tienen un punto de fusión relativamente amplio en una curva de calentamiento por DSC. Aunque no se desea estar sujeto a ninguna teoría de operación particular, se cree que los valores B altos para los nuevos interpolímeros de propileno/etileno y el procedimiento para su fabricación conducen a una distribución de etileno dentro de las cadenas del polímero que conduce a un comportamiento de fusión amplio. En las Figuras 2A y 2B, por ejemplo, se observa un pico de fusión relativamente estrecho para un copolímero de propileno/etileno preparado usando un metaloceno como ejemplo comparativo (Ejemplo Comparativo 1), mientras que el pico de fusión para un copolímero similar de propileno y etileno preparado según las enseñanzas de la presente memoria exhibe un punto de fusión amplio. Tal comportamiento de fusión amplio es útil en aplicaciones que requieren, por ejemplo, una temperatura de iniciación del sellado por calor relativamente baja, o una amplia ventana de pegado en caliente y/o sellado por calor.

Propiedades térmicas

Las Figuras 3 y 4 ilustran adicionalmente las propiedades térmicas de los polímeros P/E* usados en la práctica de esta invención. La Figura 3 ilustra que los polímeros P/E* tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) más alta que la que tienen polímeros comparables de propileno catalizados por metaloceno a una cristalinidad equivalente. Esto significa que los copolímeros P/E* son proclives a exhibir mejor resistencia a la fluencia que los copolímeros de propileno convencionales catalizados por metaloceno. Además, los datos de T_{max} de la Tabla A muestran que los copolímeros P/E* tienen un punto de fusión más bajo a la misma cristalinidad que un copolímero de propileno catalizado por metaloceno. Esto, a su vez, significa que los polímeros P/E* son proclives a procesarse mejor (p.ej., requieren menos calentamiento) que los copolímeros de propileno catalizados por metaloceno convencionales.

La Figura 4 ilustra que los polímeros P/E* también tienen una T_g más baja, a un contenido en etileno equivalente, que un polímero de propileno preparado con un catalizador de geometría impedida (CGI) y esto, a su vez, significa que los polímeros P/E* son proclives a exhibir mejor dureza a bajas temperaturas que los polímeros de propileno CGI, haciendo a los polímeros P/E* candidatos atractivos para aplicaciones de envasado de alimentos.

Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura

La determinación de la distribución de la longitud de secuencias cristalizables se puede conseguir en una escala preparativa por fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF, en inglés). La masa relativa de fracciones individuales se puede usar como base para estimar una distribución más continua. L. Wild, *et al.*, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed.*, 20,441 (1982), redujeron a escala el tamaño de muestra y añadieron un detector de masas para producir una representación continua de la distribución en función de la temperatura de elución. Esta versión a escala reducida, fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF), no se ocupa del aislamiento real de fracciones, sino de determinar de manera más exacta la distribución de pesos de las fracciones.

Aunque el TREF se aplicó originariamente a copolímeros de etileno y α -olefinas superiores, se puede usar también para el análisis de copolímeros de propileno con etileno (o α -olefinas superiores). El análisis de copolímeros de propileno requiere temperaturas más altas para la disolución y cristalización de polipropileno puro, isotáctico, pero la mayoría de los productos de copolimerización de interés se eluyen a temperaturas similares a las observadas para los copolímeros de etileno. La siguiente tabla es un sumario de las condiciones usadas para el análisis de copolímeros de propileno. Excepto como se apunta, las condiciones para el TREF son consistentes con las de Wild, *et al.*, *ibid.*, y Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45,25 (1990).

TABLA C

Parámetros usados para el TREF

Parámetro	Explicación
Tipo y tamaño de columna	bolas de acero inoxidable con un volumen intersticial de 1,5 cm ³
Detector de masas	Detector de infrarrojos de haz único a 2920 cm ⁻¹
Temperatura de inyección	150°C
Dispositivo de control de la temperatura	horno de cromatografía de gases
Disolvente	1,2,4-triclorobenceno
Concentración	de 0,1 a 0,3% (peso/peso)
Velocidad de enfriamiento 1	140°C a 120°C a -6,0°C/min
Velocidad de enfriamiento 2	120°C a 44,5°C a -0,1°C/min
Velocidad de enfriamiento 3	44,5°C a 20°C a -0,3°C/min

Velocidad de calentamiento	20°C a 140°C a 1,8°C/min
Velocidad de adquisición de datos	12/min

5

10 Los datos obtenidos a partir del TREF se expresan como una representación gráfica normalizada de fracción de peso en función de la temperatura de elución. El mecanismo de separación es análogo al de los copolímeros de etileno, por lo cual el contenido molar del componente cristizable (etileno) es el factor principal que determina la temperatura de elución. En el caso de los copolímeros de propileno, es el contenido molar de unidades de propileno isotáctico el que determina principalmente la temperatura de elución. La Figura 5 es una representación del tipo típico de distribución
15 que se esperaría para un copolímero de propileno/etileno preparado con un polímero de metaloceno y un ejemplo de un copolímero P/E*.

La forma de la curva del metaloceno en la Figura 5 es típica para un copolímero homogéneo. La forma surge de la incorporación aleatoria, inherente, del comonomero. Una característica prominente de la forma de la curva es la adaptación a temperaturas de elución más bajas comparado con la agudeza o lo escarpado de la curva a las temperaturas de elución más altas. Un dato estadístico que refleja este tipo de asimetría es el índice de asimetría. La ecuación 1 representa matemáticamente el índice de asimetría, S_{ix} , como medida de esta asimetría.

Ecuación 1

25

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

30 El valor T_{max} se define como la temperatura de la fracción de peso más grande que se eluye entre 50 y 90°C en la curva TREF. T_i y w_i son la temperatura de elución y la fracción de peso, respectivamente, de una fracción i -ésima arbitraria en la distribución TREF. Las distribuciones han sido normalizadas (la suma de las w_i es igual a 100%) con respecto al área total de la curva que se eluye por encima de 30°C. Por tanto, el índice refleja sólo la forma del polímero cristalizado, y cualquier polímero sin cristalizar (polímero todavía en disolución a o por debajo de 30°C) ha sido omitido del cálculo mostrado en la Ecuación 1.

35

Definiciones y descripciones de polímeros

“Polímero” significa un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo o de diferente tipo. “Polímero” incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término “interpolímero” significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonomeros. Incluye, pero no se limita a, copolímeros (que se refiere usualmente a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonomeros, aunque se usa a menudo de manera intercambiable con “interpolímero” para referirse a polímeros preparados a partir de tres o más tipos diferentes de monómeros o comonomeros), terpolímeros
45 (que se refiere usualmente a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonomeros), tetrapolímeros (que se refiere usualmente a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonomeros), y similares. Los términos “monómero” o “comonomero” se usan de manera intercambiable, y se refieren a cualquier compuesto con un resto polimerizable que se añade a un reactor con el fin de producir un polímero. En aquellos casos en los que se describe un polímero como que comprende uno o más monómeros, p.ej., un polímero
50 que comprende propileno y etileno, el polímero, por supuesto, comprende unidades procedentes de los monómeros, p.ej., $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, y no el monómero en sí, p.ej., $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

“Polímero catalizado por metaloceno” o término similar significa cualquier polímero que se prepara en presencia de un catalizador de metaloceno. “Polímero catalizado por catalizador de geometría impedida”, “polímero catalizado por CGI” o término similar significa cualquier polímero que se prepara en presencia de un catalizador de geometría impedida. “Polímero catalizado por Ziegler-Natta”, “polímero catalizado por Z-N” o término similar significa cualquier polímero que se prepara en presencia de un catalizador Ziegler-Natta. “Metaloceno” significa un compuesto que contiene metal que tiene al menos un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir unido al metal. “Catalizador de geometría impedida” o “CGI”, como se emplea en la presente memoria, tiene el mismo significado con el que este
60 término se define y describe en las patentes de EE.UU. 5.272.236 y 5.278.272.

“Copolímero aleatorio” significa un copolímero en el que el monómero está distribuido al azar a través de la cadena polimérica.

65 “Homopolímero de propileno” y términos similares significan un polímero que consiste, únicamente o esencialmente todo, en unidades procedentes de propileno. “Copolímero de polipropileno” y términos similares significan un polímero que comprende unidades procedentes de propileno y etileno y/o uno o más comonomeros insaturados. El término “copolímero” incluye terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

Los comonómeros insaturados usados en la práctica de esta invención incluyen α -olefinas C_{4-20} , especialmente α -olefinas C_{4-12} tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares; diolefinas C_{4-20} , preferiblemente 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y dicitlopentadieno; compuestos aromáticos de vinilo C_{8-40} , que incluyen estireno, o-, m-, y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C_{8-40} sustituidos con halógenos, tales como cloroestireno y fluoroestireno. Para los fines de esta invención, el etileno y el propileno no están incluidos en la definición de monómeros insaturados.

Los copolímeros de propileno usados en la práctica de esta invención comprenden típicamente unidades procedentes de propileno en una cantidad de al menos 60, preferiblemente al menos 80 y más preferiblemente al menos 85% en peso del copolímero. La cantidad típica de unidades procedentes de etileno en copolímeros de propileno/etileno es al menos 0,1, preferiblemente al menos 1 y más preferiblemente al menos 5 por ciento en peso, y la cantidad máxima de unidades procedentes de etileno presentes en estos copolímeros no es típicamente superior a 35, preferiblemente no superior a 30 y más preferiblemente no superior a 20% en peso del copolímero. La cantidad de unidades procedentes del (de los) comonómero(s) insaturado(s), si está(n) presente(s), es típicamente al menos 0,01, preferiblemente al menos 1 y más preferiblemente al menos 5% en peso, y la cantidad máxima típica de unidades procedentes del (de los) comonómero(s) insaturado(s) no excede típicamente de 35, preferiblemente no excede de 30 y más preferiblemente no excede de 20% en peso del copolímero. El total combinado de unidades procedentes de etileno y cualquier comonómero insaturado no excede típicamente de 40, preferiblemente no excede de 30 y más preferiblemente no excede de 20% en peso del copolímero.

Los copolímeros usados en la práctica de esta invención que comprenden propileno y uno o más comonómeros insaturados (distintos al etileno) también comprenden típicamente unidades procedentes de propileno en una cantidad de al menos 60, preferiblemente al menos 70 y más preferiblemente al menos 80% en peso del copolímero. El uno o más comonómeros insaturados del copolímero comprenden al menos 0,1, preferiblemente al menos 1 y más preferiblemente al menos 3 por ciento en peso, y la cantidad máxima típica de comonómero insaturado no excede de 40, y preferiblemente no excede de 30% en peso del copolímero.

¹³C NMR

Los polímeros P/E* usados en la práctica de esta invención se caracterizan además por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" y términos similares significan que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida por ¹³C NMR mayor que 0,85, preferiblemente mayor que 0,90, más preferiblemente mayor que 0,92 y lo más preferiblemente mayor que 0,93. Las triadas isotácticas son bien conocidas en la técnica y se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.504.172 y la solicitud de patente internacional WO 00/01745, que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad triada en la cadena molecular del copolímero determinada por espectros de ¹³C NMR. Los espectros de NMR se determinan como sigue.

La espectroscopía ¹³C NMR es una de varias técnicas conocidas en la técnica de medir la incorporación de comonómeros en un polímero. Se describe un ejemplo de esta técnica para la determinación del contenido en comonómero para copolímeros de etileno/ α -olefina en Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)). El procedimiento básico para determinar el contenido en comonómero de un interpolímero olefínico implica obtener el espectro de ¹³C NMR bajo condiciones en las que la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra. Los métodos para asegurar esta proporcionalidad son conocidos en la técnica, e implican la concesión de un tiempo suficiente para la relajación después de un pulso, el uso de técnicas de desacoplamiento selectivo, agentes de relajación, y similares. La intensidad relativa de un pico o grupo de picos se obtiene en la práctica a partir de su integral generada por ordenador. Después de obtener el espectro e integrar los picos, se asignan aquellos picos asociados con el comonómero. Esta asignación se puede hacer por referencia a espectros conocidos o a la bibliografía, o por síntesis y análisis de compuestos modelicos, o mediante el uso de comonómero marcado isotópicamente. El % en moles de comonómero se puede determinar por la relación de las integrales correspondientes al número de moles de comonómero a las integrales correspondientes al número de moles de todos los monómeros en el interpolímero, como se describe en Randall, por ejemplo.

Los datos se recogen usando un espectrómetro Varian UNITY Plus de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de ¹³C de 100,4 MHz. Los parámetros de adquisición se seleccionan para asegurar la adquisición de datos cuantitativos de ¹³C en presencia del agente de relajación. Los datos se adquieren usando desacoplamiento selectivo ¹H, 4000 transiciones por fichero de datos, un retardo de repetición de pulsos de 7 s, una anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de fichero de 32K de puntos de datos, con el cabezal de la sonda calentado hasta 130°C. La muestra se prepara añadiendo aproximadamente 3 ml de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a una muestra de 0,4 g en un tubo de RMN de 10 mm. El espacio de cabeza del tubo se purga de oxígeno por desplazamiento con nitrógeno puro. La muestra se disuelve y homogeneiza calentando el tubo y su contenido hasta 150°C con reflujo periódico iniciado por pistola de calor.

Después de la recogida de datos, los desplazamientos químicos son referenciados internamente a la pentada mmmm a 21,90 ppm.

ES 2 282 515 T3

Para copolímeros de propileno/etileno, se usa el siguiente procedimiento para calcular el tanto por ciento de etileno en el polímero. Las regiones integrales se determinan como sigue:

TABLA D

Regiones integrales para determinar el % de etileno

Denominación de la región	ppm
A	44 – 49
B	36 – 39
C	32,8 – 34
P	31,0 – 30,8
Q	Pico a 30,4
R	Pico a 30
F	28,0 – 29,7
G	29 – 28,3
H	24 – 26
I	19 – 23

La región D se calcula como $D = P \times (G \times Q) / 2$. Región E = $R + Q + (G \times Q) / 2$.

TABLA E

Cálculo de la Región D

$$PPP = (F + A - 0,5 D) / 2$$

$$PPE = D$$

$$EPE = C$$

$$EEE = (E - 0,5 G) / 2$$

$$PEE = G$$

$$PEP = H$$

Moles de P = suma de triadas centradas en P

Moles de E = suma de triadas centradas en E

$$\text{Moles de P} = (B + 2A) / 2$$

$$\text{Moles de E} = (E + G + 0,5B + H) / 2$$

Los valores de C2 se calculan como la media de los dos métodos anteriores (suma y algebraica de triadas) aunque los dos no varían usualmente.

La fracción molar de las inserciones de propileno que dan como resultado regio-errores se calcula como la mitad de la suma de los dos de los metilos que aparecen a 14,6 y 15,7 ppm dividido por los metilos totales a 14-22 ppm atribuibles al propileno. El tanto por ciento en moles de los picos de regio-error es la fracción molar por 100.

La isotacticidad a nivel de triada (mm) se determina a partir de las integrales de la triada mm (22,70-21,28 ppm), la triada mr (21,28-20,67 ppm) y la triada rr (20,67-19,74). La isotacticidad mm se determina dividiendo la intensidad de la triada mm por la suma de las triadas mm, mr y rr. Para copolímeros de etileno la región mr se corrige restando 37,5-39 ppm de integral. Para copolímeros con otros monómeros que producen picos en las regiones de las triadas mm, mr

y rr, las integrales para estas regiones se corrigen de manera similar restando la intensidad del pico interfiriente usando técnicas de NMR estándar, una vez que los picos han sido identificados. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, por análisis de una serie de copolímeros de diversos niveles de incorporación de monómero, por asignaciones de la bibliografía, por marcado isotópico, u otros medios que son conocidos en la técnica.

Se cree que los picos de ^{13}C NMR correspondientes a un regio-error a 14,6 y 15,7 ppm son el resultado de errores de inserción 2,1 estereoselectiva de unidades de propileno en la cadena de polímero que se está formando. En un polímero P/E* típico, estos picos son de aproximadamente igual intensidad, y representan de 0,02 a 7 por ciento en moles de las inserciones de propileno en la cadena de homopolímero o copolímero. Para algunas realizaciones, representan de 0,005 a 20% en moles o más de las inserciones de propileno. En general, niveles más altos de regio-errores conducen a una disminución del punto de fusión y el módulo del polímero, mientras que niveles más bajos conducen a un punto de fusión más alto y un módulo más alto del polímero.

La naturaleza y nivel de los comonómeros distintos al propileno también controlan el punto de fusión y el módulo del copolímero. En cualquier aplicación particular, puede ser deseable tener bien un punto de fusión alto o bajo o bien un módulo alto o bajo. El nivel de regio-errores puede ser controlado por varios medios, que incluyen la temperatura de polimerización, la concentración de propileno y otros monómeros en el procedimiento, el tipo de (co)monómeros, y otros factores. Diversas estructuras catalíticas individuales pueden producir de manera inherente más o menos regio-errores que otros catalizadores. Por ejemplo, en la Tabla A anterior, el homopolímero de propileno preparado con el Catalizador G tiene un nivel más alto de regio-errores y un punto de fusión más bajo que el homopolímero de propileno preparado con el Catalizador H, que tiene un punto de fusión más alto. Si se desea un polímero de punto de fusión más alto (o módulo más alto), entonces es preferible tener menos regio-errores que 3% en moles de las inserciones de propileno, más preferiblemente menos que 1,5% en moles de las inserciones de propileno, aún más preferiblemente menos que 1,0% en moles de las inserciones de propileno, y lo más preferiblemente menos que 0,5% en moles de las inserciones de propileno. Si se desea un polímero de punto de fusión (o módulo) más bajo, entonces es preferible tener más regio-errores que 3% en moles de las inserciones de propileno, más preferiblemente más que 5% en moles de las inserciones de propileno, aún más preferiblemente más que 6% en moles de las inserciones de propileno, y lo más preferiblemente más que 10% en moles de las inserciones de propileno.

Los expertos en la técnica apreciarán que el % en moles de regio-errores para un polímero P/E* que sea un componente de una mezcla se refiere al % en moles de regio-errores del componente polimérico P/E* particular de la mezcla, y no como un % en moles de la mezcla total.

La comparación de varios espectros de ^{13}C NMR ilustra adicionalmente los regio-errores únicos de los polímeros P/E*. La Figura 6 es el espectro de ^{13}C NMR del copolímero de propileno-etileno del Ejemplo 2, y presenta un alto grado de isotacticidad y los mismos regio-errores de los homopolímeros de propileno de la Figura 7. La presencia del comonómero de etileno no excluye la aparición de estos regio-errores únicos. El espectro de ^{13}C NMR de la Figura 7 es el del producto copolimérico de propileno-etileno del Ejemplo Comparativo 1, que se preparó usando un catalizador de metalloceno. Este espectro no presenta el regio-error (alrededor de 15 ppm) característico de los polímeros P/E*.

Velocidad de flujo en fusión (VFF)

Los homo- y copolímeros de propileno usados en la práctica de esta invención tienen típicamente una VFF de al menos 1, preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 5 y lo más preferiblemente al menos 10. La VFF máxima no excede típicamente de 1.500, preferiblemente no excede de 1.000, más preferiblemente no excede de 400, más preferiblemente no excede de 100 y lo más preferiblemente no excede de 50. La VFF para homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno y etileno y/o una o más α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ se mide según ASTM D-1238, condición L (2,16 kg, 230 grados C).

Copolímero de propileno

Los copolímeros de propileno usados en la práctica de esta invención de particular interés incluyen propileno/etileno, propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/4-metil-1-penteno, propileno/1-octeno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/ENB, propileno/etileno/1-hexeno, propileno/etileno/1-octeno, propileno/estireno, y propileno/etileno/estireno.

Definiciones y descripciones de catalizadores

Los polímeros P/E* usados en la práctica de esta invención se preparan usando un catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico, en asociación con uno o más activadores, p.ej., un alumoxano. En ciertas realizaciones, el metal es uno o más de hafnio y circonio.

Más específicamente, en ciertas realizaciones del catalizador, se ha encontrado que se prefiere el uso de un metal de hafnio, comparado con un metal de circonio, para los catalizadores de ligando heteroarilo. Un amplio intervalo de sustituyentes de ligando auxiliares pueden adaptar el rendimiento catalítico mejorado. Los catalizadores en ciertas realizaciones son composiciones que comprenden el ligando y precursor del metal y opcionalmente, pueden incluir adicionalmente un activador, una combinación de activadores o un paquete activador.

Los catalizadores usados para preparar los polímeros P/E* incluyen adicionalmente catalizadores que comprenden complejos de ligando auxiliar y hafnio, complejos de ligando auxiliar y circonio y opcionalmente activadores, que catalizan las reacciones de polimerización y copolimerización, en particular con monómeros que sean olefinas, diolefinas u otros compuestos insaturados. Complejos de circonio, complejos de hafnio, composiciones o compuestos que usan los ligandos descritos están dentro del alcance de los catalizadores útiles en la práctica de esta invención. Los complejos metal-ligando pueden estar en un estado neutro o cargado. La relación de ligando a metal también puede variar, siendo la relación exacta dependiente de la naturaleza del ligando y el complejo metal-ligando. El complejo o complejos metal-ligando puede tomar diferentes formas, por ejemplo, pueden ser monoméricos, diméricos o de un orden incluso superior.

“No metalocénico” significa que el metal del catalizador no está unido a un anillo de ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir. Se describen catalizadores de ligandos heteroarilo, de centro metálico, no metalocénicos representativos en las solicitudes de patente provisionales de EE.UU. Nos. 60/246.781 presentada el 7 de noviembre de 2000, y 60/301.666, presentada el 28 de junio de 2001.

Como se emplea en la presente memoria, “catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metalocénico” significa el catalizador procedente del ligando descrito en la fórmula I. Como se emplea en esta frase, “heteroarilo” incluye heteroarilo sustituido.

Como se emplea en la presente memoria, la frase “caracterizado por la fórmula” no pretende ser limitante, y se emplea de la misma manera en que se emplea comúnmente “que comprende”. El término “seleccionado independientemente” se emplea en la presente memoria para indicar que los grupos R, p.ej., R¹, R², R³, R⁴, y R⁵ pueden ser idénticos o diferentes (p.ej. R¹, R², R³, R⁴, y R⁵ pueden ser todos alquilo sustituidos o R¹ y R² pueden ser un alquilo sustituido y R³ puede ser un arilo, etc.). El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa (p.ej., un disolvente de hexano, incluye hexanos). Un grupo R nombrado tendrá, de manera general, la estructura que se reconoce en la técnica como correspondiente a grupos R que tienen ese nombre. Los términos “compuesto” y “complejo” se usan, generalmente, de manera intercambiable en esta memoria descriptiva, pero los expertos en la técnica pueden reconocer ciertos compuestos como complejos y viceversa. Para los fines de ilustración, se definen ciertos grupos representativos en la presente memoria. Estas definiciones pretenden suplementar e ilustrar, no excluir, las definiciones conocidas por los expertos en la técnica.

“Hidrocarbilo” se refiere a radicales hidrocarbilo univalentes que contienen 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 24 átomos de carbono, lo más preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono, incluyendo especies saturadas o insaturadas, ramificadas o sin ramificar, tales como grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos arilo, y similares. “Hidrocarbilo sustituido” se refiere a hidrocarbilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos “hidrocarbilo que contiene heteroátomos” y “heterohidrocarbilo” se refieren a hidrocarbilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo.

El término “alquilo” se usa en la presente memoria para referirse a un radical hidrocarbonado acíclico, saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar. Los radicales alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, 2-propenilo (o alilo), vinilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo), etc. En realizaciones particulares, los alquilo tienen entre 1 y 200 átomos de carbono, entre 1 y 50 átomos de carbono o entre 1 y 20 átomos de carbono.

“Alquilo sustituido” se refiere a un alquilo como se acaba de describir en el que uno o más átomo(s) de hidrógeno unido(s) a cualquier carbono del alquilo es reemplazado por otro grupo, tal como un halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalos (p.ej., CF₃), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, y sus combinaciones. Los alquilo sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, bencilo, trifluorometilo y similares.

El término “heteroalquilo” se refiere a un alquilo como se describió anteriormente en el que uno o más átomos de carbono unido(s) a cualquier carbono del alquilo es reemplazado por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge. Esta misma lista de heteroátomos es útil en toda esta memoria descriptiva. El enlace entre el átomo de carbono y el heteroátomo puede ser saturado o insaturado. Por tanto, un alquilo sustituido con un heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, borilo, fosfino, amino, sililo, tio o seleno está dentro del alcance del término heteroalquilo. Los heteroalquilo adecuados incluyen ciano, benzoilo, 2-piridilo, 2-furilo y similares.

El término “cicloalquilo” se emplea en la presente memoria para referirse a un radical hidrocarbonado no aromático cíclico, saturado o insaturado, que tiene un solo anillo o anillos condensados múltiples. Los radicales cicloalquilo adecuados incluyen, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctenilo, biciclooctilo, etc. En realizaciones particulares, los cicloalquilo tienen entre 3 y 200 átomos de carbono, entre 3 y 50 átomos de carbono o entre 3 y 20 átomos de carbono.

“Cicloalquilo sustituido” se refiere a cicloalquilo como se acaba de describir, incluyendo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono del cicloalquilo es reemplazado por otro grupo, tal como un halógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, borilo, fosfino, amino, sililo, tio, seleno y sus

combinaciones. Los radicales cicloalquilo sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, 4-dimetilaminociclohexilo, 4,5-dibromociclohept-4-enilo, y similares.

El término “heterocicloalquilo” se emplea en la presente memoria para referirse a un radical cicloalquilo como el descrito, pero en el que uno o más o todos los átomos de carbono del radical cíclico saturado o insaturado están reemplazados por un heteroátomo tal como nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, silicio, germanio, selenio o boro. Los heterocicloalquilos adecuados incluyen, por ejemplo, piperazinilo, morfolinilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrofurano, piperidinilo, pirrolidinilo, oxazolinilo y similares.

“Heterocicloalquilo sustituido” se refiere a heterocicloalquilo como se acaba de describir, incluyendo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier átomo del heterocicloalquilo es reemplazado por otro grupo, tal como un halógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, borilo, fosfino, amino, sililo, tio, seleno y sus combinaciones. Los radicales heterocicloalquilo sustituido adecuados incluyen, por ejemplo, N-metilpiperazinilo, 3-dimetilaminomorfolinilo y similares.

El término “arilo” se emplea en la presente memoria para referirse a un sustituyente aromático que puede ser un anillo aromático simple o anillos aromáticos múltiples que están fusionados entre sí, enlazados covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El (los) anillo(s) aromático(s) pueden incluir fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros. En realizaciones particulares, los arilos tienen entre 1 y 200 átomos de carbono, entre 1 y 50 átomos de carbono o entre 1 y 20 átomos de carbono.

“Arilo sustituido” se refiere a arilo como se acaba de describir, en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono son reemplazados por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalos (p.ej., CF_3), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que estén condensados con el (los) anillos(s) aromático(s), enlazados covalentemente o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo enlazante común puede ser también un carbonilo, como en la benzofenona, u oxígeno, como en el éter difenílico, o nitrógeno, como en la difenilamina.

El término “heteroarilo”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a anillos aromáticos o insaturados en los que uno o más átomos de carbono del (de los) anillo(s) aromático(s) son reemplazados por un (unos) heteroátomo(s) tales como nitrógeno, oxígeno, boro, selenio, fósforo, silicio o azufre. Heteroarilo se refiere a estructuras que pueden ser un anillo aromático simple, anillos aromáticos múltiples, o uno o más anillos aromáticos acoplados a uno o más anillos no aromáticos. En estructuras que tienen anillos múltiples, los anillos pueden estar condensados entre sí, enlazados covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo enlazante común puede ser también un carbonilo, como en la fenilpiridilcetona. Como se emplea en la presente memoria, anillos tales como tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano, etc. o análogos benzo-condensados de estos anillos se definen por el término “heteroarilo”. “Heteroarilo sustituido” se refiere a heteroarilo como se acaba de describir, incluyendo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier átomo del resto heteroarilo es reemplazado por otro grupo, tal como un halógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, borilo, fosfino, amino, sililo, tio, seleno y sus combinaciones. Los radicales heteroarilo sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, 4-N,N-dimetilaminopiridina.

El término “alcoxi” se emplea en la presente memoria para referirse al radical $-\text{OZ}^1$, donde Z^1 se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, sililo y sus combinaciones como se describe en la presente memoria. Los radicales alcoxi adecuados incluyen, por ejemplo, metoxi, etoxi, benziloxi, t-butoxi, etc. Un término relacionado es “ariloxi”, donde Z^1 se selecciona del grupo que consiste en arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, y sus combinaciones. Los ejemplos de radicales ariloxi adecuados incluyen fenoxi, fenoxi sustituido, 2-piridinoxi, 8-quinilinoxi y similares.

Como se emplea en la presente memoria, el término “sililo” se refiere al radical $-\text{SiZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$, donde cada uno de Z^1 , Z^2 , y Z^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo heterocíclico, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, amino, sililo y sus combinaciones.

Como se emplea en la presente memoria, el término “borilo” se refiere al grupo $-\text{BZ}^1\text{Z}^2$, donde cada uno de Z^1 y Z^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo heterocíclico, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, amino, sililo y sus combinaciones.

Como se emplea en la presente memoria, el término “fosfino” se refiere al grupo $-\text{PZ}^1\text{Z}^2$, donde cada uno de Z^1 y Z^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo heterocíclico, arilo sustituido, heteroarilo, sililo, alcoxi, ariloxi, amino y sus combinaciones.

Como se emplea en la presente memoria, el término “fosfina” se refiere al grupo $:\text{PZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$, donde cada uno de Z^1 , Z^2 y Z^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo heterocíclico, arilo sustituido, heteroarilo, sililo, alcoxi, ariloxi, amino y sus combinaciones.

El término “amino” se emplea en la presente memoria para referirse al grupo $-NZ^1Z^2$, donde cada uno de Z^1 y Z^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo y sus combinaciones.

El término “amina” se emplea en la presente memoria para referirse al grupo $:NZ^1Z^2Z^3$, donde cada uno de Z^1 , Z^2 y Z^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo (incluyendo piridinas), arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo y sus combinaciones.

El término “tio” se emplea en la presente memoria para referirse al grupo $-SZ^1$, donde Z^1 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo y sus combinaciones.

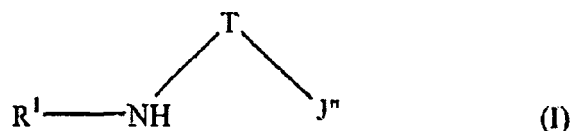
El término “seleno” se emplea en la presente memoria para referirse al grupo $-SeZ^1$, donde Z^1 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo y sus combinaciones.

El término “saturado” se refiere a la ausencia de enlaces dobles y triples entre átomos de un grupo radical tal como etilo, ciclohexilo, pirrolidinilo, y similares.

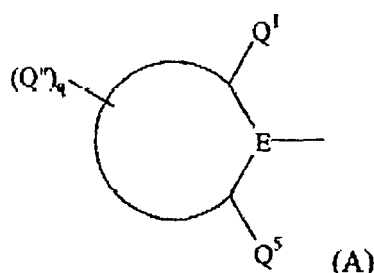
El término “insaturado” se refiere a la presencia de uno o más enlaces dobles y/o triples entre átomos de un grupo radical tal como vinilo, acetiluro, oxazolinilo, ciclohexenilo, acetilo y similares.

Ligandos

Los ligandos adecuados útiles en los catalizadores usados para preparar los polímeros P/E* usados en la práctica de esta invención se pueden caracterizar, en términos generales, como ligandos monoaniónicos que tienen un grupo amina y un grupo heteroarilo o heteroarilo sustituido. Los ligandos de estos catalizadores se denominan, para los fines de esta invención, ligandos no metalocénicos, y se pueden caracterizar por la siguiente fórmula general:



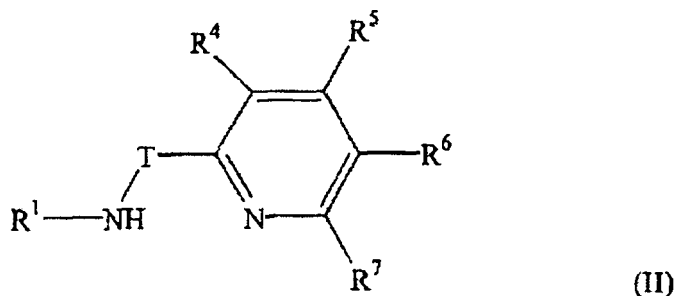
en la que R^1 se selecciona, en términos muy generales, del grupo que consiste en alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido y sus combinaciones. En muchas realizaciones, R^1 es un anillo que tiene de 4-8 átomos en el anillo seleccionados, de manera general, del grupo que consiste en cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo sustituido, arilo sustituido y heteroarilo sustituido, de tal modo que R^1 se puede caracterizar por la fórmula general:



donde Q^1 y Q^5 son sustituyentes en el anillo en posición orto respecto al átomo E, siendo E seleccionado del grupo que consiste en carbono y nitrógeno, y siendo al menos uno de Q^1 ó Q^5 voluminoso (definido como que tiene al menos 2 átomos). Q^1 y Q^5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido y sililo, pero a condición de que Q^1 y Q^5 no sean ambos metilo. Q''_q representa sustituyentes posibles adicionales en el anillo, siendo q 1, 2, 3, 4 ó 5 y siendo Q'' seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, haluro, nitro, y sus combinaciones. T es un grupo puente seleccionado del grupo que consiste en $-\text{CR}^2\text{R}^3-$ y $-\text{SiR}^2\text{R}^3-$ siendo R^2 y R^3 seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo

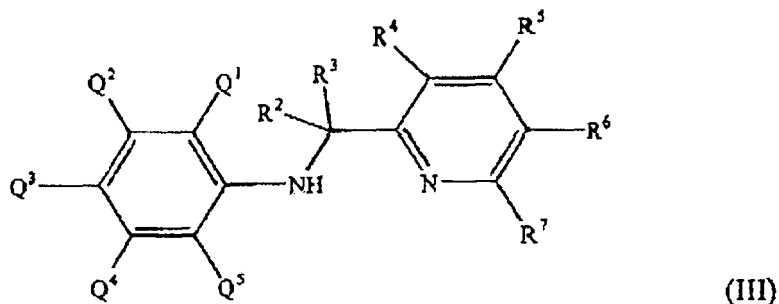
sustituido, alcoxilo, ariloxilo, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, haluro, nitro, y sus combinaciones. J" se selecciona, de manera general, del grupo que consiste en heteroarilo y heteroarilo sustituido, siendo descritas en la presente memoria realizaciones particulares para reacciones particulares.

En una realización más específica, los ligandos no metalocénicos adecuados se pueden caracterizar por la siguiente fórmula general:



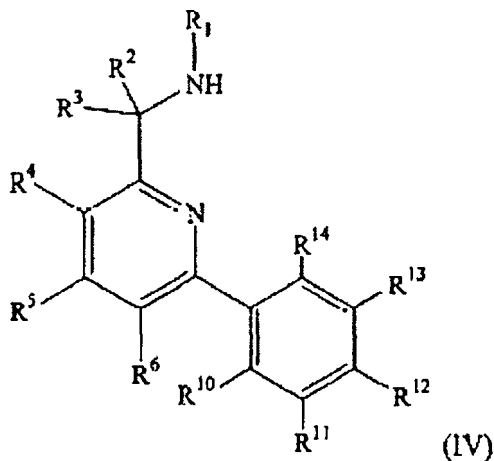
en la que R¹ y T son como se define anteriormente y cada uno de R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxilo, ariloxilo, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, haluro, nitro, y sus combinaciones. Opcionalmente, se puede unir entre sí cualquier combinación de R¹, R², R³ y R⁴ en una estructura anular.

En ciertas realizaciones más específicas, los ligandos se pueden caracterizar por la siguiente fórmula general:



en la que R¹, Q⁵, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son como se define anteriormente. Q², Q³ y Q⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxilo, ariloxilo, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, haluro, nitro, y sus combinaciones.

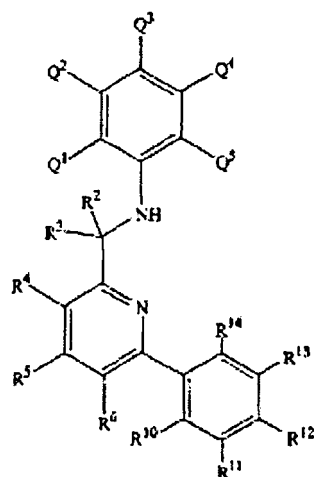
En otras realizaciones más específicas, los ligandos adecuados se pueden caracterizar por la siguiente fórmula general:



en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, y R⁶ son como se define anteriormente. En esta realización, el sustituyente R⁷ ha sido reemplazado por un grupo arilo o arilo sustituido, siendo R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ seleccionados independientemente del

grupo que consiste en hidrógeno, halo, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, haluro, nitro, y sus combinaciones; opcionalmente, dos o más grupos R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} pueden estar unidos para formar un sistema de anillos condensados que tiene de 3-50 átomos distintos al hidrógeno. R^{14} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, haluro, nitro, y sus combinaciones.

En ciertas realizaciones aún más específicas, los ligandos se pueden caracterizar por la fórmula general:



(V)

en la que R^2 - R^6 , R^{10} - R^{14} y Q^1 - Q^5 son todos como se define anteriormente.

En ciertas realizaciones, R^2 es preferiblemente hidrógeno. También, preferiblemente, cada uno de R^4 y R^5 es hidrógeno y R^6 es bien hidrógeno o bien está unido a R^7 para formar un sistema de anillos condensados. También se prefiere donde R^3 se selecciona del grupo que consiste en bencilo, fenilo, 2-bifenilo, t-butilo, 2-dimetilaminofenilo (2-(NMe₂)-C₆H₄-), 2-metoxifenilo (2-MeO-C₆H₄-), antracenilo, mesitilo, 2-piridilo, 3,5-dimetilfenilo, o-tolilo, 9-fenantrenilo. También se prefiere donde R^1 se selecciona del grupo que consiste en mesitilo, 4-isopropilfenilo (4-Prⁱ-C₆H₄-), naftilo, 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-, 2-Me-naftilo, 2,6-(Prⁱ)₂-C₆H₃-, 2-bifenilo, 2-Me-4-MeO-C₆H₃-, 2-Buⁱ-C₆H₄-, 2,5-(Buⁱ)₂-C₆H₃-, 2-Prⁱ-6-Me-C₆H₃-, 2-Buⁱ-6-Me-C₆H₃-, 2,6-Et₂-C₆H₃-, 2-sec-butil-6-Et-C₆H₃-. También se prefiere donde R^7 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, fenilo, naftilo, metilo, antracenilo, 9-fenantrenilo, mesitilo, 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-, 2-CF₃-C₆H₄-, 4-CF₃-C₆H₄-, 3,5-F₂-C₆H₃-, 4-F-C₆H₄-, 2,4-F₂-C₆H₃-, 4-(NMe₂)-C₆H₄-, 3-MeO-C₆H₄-, 4-MeO-C₆H₄-, 3,5-Me₂-C₆H₃-, o-tolilo, 2,6-F₂-C₆H₃- o donde R^7 se está unido con R^6 para formar un sistema de anillos condensados, p.ej., quinolina.

También, opcionalmente, dos o más grupos R^4 , R^5 , R^6 , R^7 pueden estar unidos para formar un sistema de anillos condensados que tiene de 3-50 átomos distintos al hidrógeno además del anillo de piridina, p.ej. generando un grupo quinolina. En estas realizaciones, R^3 se selecciona del grupo que consiste en arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, grupos alquilo primarios y secundarios, y -PY₂, donde Y se selecciona del grupo que consiste en arilo, arilo sustituido, heteroarilo, y and heteroarilo sustituido.

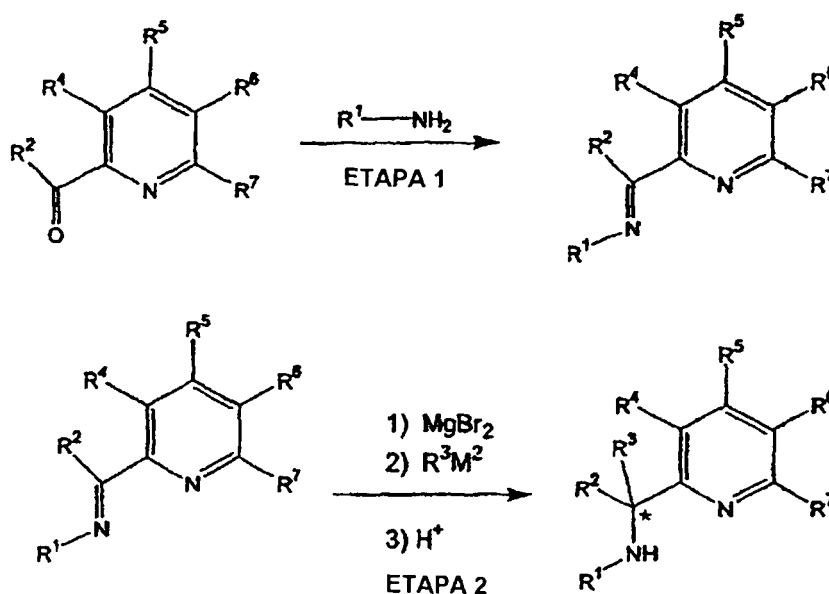
Opcionalmente, dentro de las fórmulas anteriores IV y V, R^6 y R^{10} pueden estar unidos para formar un sistema de anillos que tiene de 5-50 átomos distintos al hidrógeno. Por ejemplo, si R^6 y R^{10} forman entre sí un metileno, el anillo tendrá 5 átomos en la cadena principal del anillo, que pueden o no estar sustituidos con otros átomos. También, por ejemplo, si R^6 y R^{10} forman entre sí un etileno, el anillo tendrá 6 átomos en la cadena principal del anillo, que pueden o no estar sustituidos con otros átomos. Los sustituyentes del anillo se pueden seleccionar del grupo que consiste en halo, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, nitro, y sus combinaciones.

En ciertas realizaciones, los ligandos son compuestos nuevos. Un ejemplo de los compuestos nuevos de ligando incluye los compuestos caracterizados de manera general por la fórmula (III) anterior donde R^2 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, arilo, y arilo sustituido; y R^3 es un fosfino caracterizado por la fórmula -PZ¹Z², donde cada uno de Z¹ y Z² se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo, heterocicloalquilo, heterocíclico, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, sililo, alcoxi, ariloxi, amino y sus combinaciones. Las realizaciones particularmente prefe-

ridas de estos compuestos incluyen aquellas donde Z^1 y Z^2 se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, y arilo sustituido; y más específicamente fenilo; donde Q^1 , Q^3 y Q^5 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo y alquilo sustituido y cada uno de Q^2 y Q^4 es hidrógeno; y donde R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son cada uno hidrógeno.

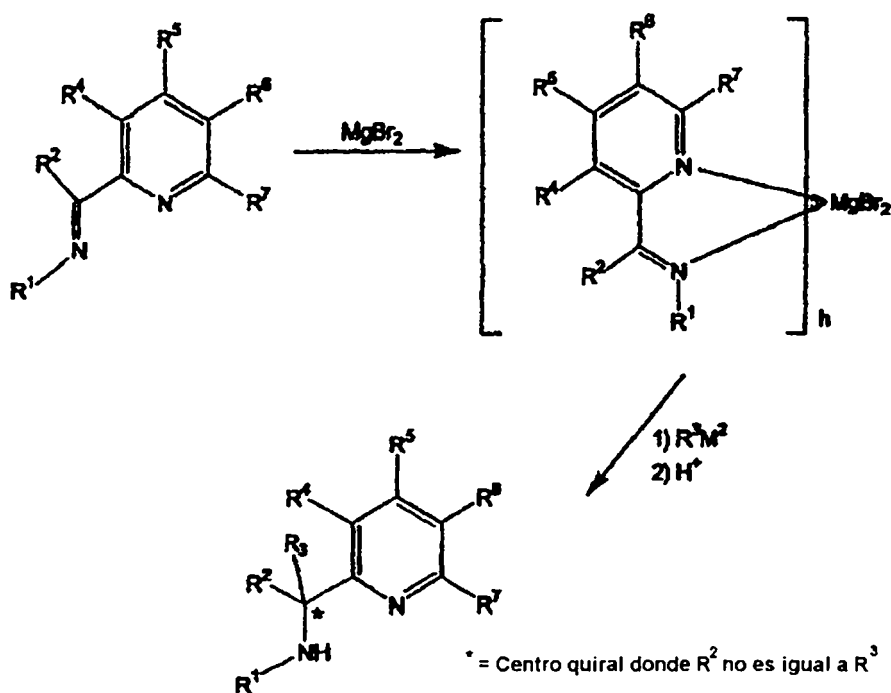
Los ligandos se pueden preparar usando procedimientos conocidos. Véase, por ejemplo, Advanced Organic Chemistry, March, Wiley, New York 1992 (4ª Ed.). Específicamente, los ligandos de la invención se pueden preparar usando el procedimiento de dos etapas bosquejado en el Esquema 1.

Esquema 1



En el Esquema 1, el * representa un centro quiral cuando R^2 y R^3 no son idénticos; también, los grupos R tienen las mismas definiciones que anteriormente. De manera general, R^3M^2 es un nucleófilo tal como un reactivo de alquilación o arilación o hidrogenación, y M^2 es un metal tal como un metal del grupo principal, o un metaloide tal como boro. El reactivo de alquilación, arilación o hidrogenación puede ser un reactivo de Grignard, alquil, aril-litio o borohidruro. El Esquema 1, etapa 2 emplea primero el uso de un reactivo formador de complejos. Preferiblemente, como en el caso del Esquema 1, se usa bromuro de magnesio como agente formador de complejos. El papel del agente formador de complejos es dirigir el nucleófilo, R^3M^2 , de manera selectiva al carbono de la imina. Donde la presencia de grupos funcionales impida este método de síntesis, se pueden emplear estrategias de síntesis alternativas. Por ejemplo, los ligandos donde R^3 = fosfino se pueden preparar de acuerdo con las enseñanzas de las patentes de EE.UU. 6.034.240 y 6.043.363. Además, se pueden emplear en la etapa 2 compuestos de tetra-alquilhafnio o compuestos de alquilhafnio tetra-sustituidos o compuestos de tetra-arilhafnio o compuestos de arilhafnio tetra-sustituidos, de acuerdo con las enseñanzas de la patente de EE.UU. 6.103.657. El Esquema 2 describe adicionalmente un procedimiento de síntesis:

Esquema 2



En el esquema 2, $h = 1$ ó 2 y los iones bromo pueden o no estar unidos al magnesio. El efecto de la formación de complejos es guiar el posterior ataque nucleófilo del R^3M^2 al carbono de la imina. Así, la formación de complejos puede conducir a una reacción más selectiva, que puede incrementar el rendimiento de los ligandos auxiliares deseados. Usando esta técnica, la selectividad es, de manera general, mayor que 50%, más preferiblemente mayor que 70% e incluso más preferiblemente mayor que 80%. La formación de complejos puede ser particularmente útil para la preparación de colecciones de ligandos auxiliares del tipo descrito en la invención, donde R^3 es una variable en la preparación de las colecciones de ligandos auxiliares. Como se muestra en el Esquema 2 por el *, donde R^2 y R^3 sean diferentes, este método también conduce a la formación de un centro quiral en los ligandos auxiliares de la invención. Bajo algunas circunstancias R^3M^2 se puede añadir con éxito a la imina en ausencia del reactivo formador de complejos. Los ligandos auxiliares que poseen quiralidad pueden ser importantes en ciertas reacciones de polimerización de olefinas, particularmente las que conducen a un polímero estereoespecífico, véase "Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts", Brintzinger, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, Vol. 34, págs. 1143-1170, y las referencias en ella; Bercaw *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1999, Vol. 121, 564-573; y Bercaw *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1996, Vol. 118, 11988-11989.

En la práctica de métodos de alto rendimiento o la ciencia combinatoria de los materiales, la introducción de diversidad puede ser importante en el diseño de librerías o colecciones. Los esquemas de síntesis discutidos en la presente memoria permitirán a los expertos en la técnica introducir diversidad en los ligandos, lo que puede ayudar a optimizar la selección de un ligando particular para una reacción de polimerización particular. La etapa 1 (véase el Esquema 1) puede ser realizada con, por ejemplo, cualquier combinación de piridinas y anilinas mostrada en la presente memoria.

Composiciones

Una vez que se forma el ligando deseado, puede ser combinado con un átomo metálico, ión, compuesto u otro compuesto precursor de metal. En algunas aplicaciones, los ligandos serán combinados con un compuesto o precursor de metal y el producto de tal combinación no está determinado, si se forma un producto. Por ejemplo, el ligando puede ser añadido a un recipiente de reacción al mismo tiempo que el compuesto metálico o compuesto precursor de metal junto con los reaccionantes, activadores, depuradores, etc. Adicionalmente, el ligando puede ser modificado antes de la adición a o después de la adición del precursor de metal, p.ej. mediante una reacción de desprotonación o alguna otra modificación.

Para las fórmulas I, II, III, IV y V, los compuestos precursores de metal se pueden caracterizar por la fórmula general $Hf(L)_n$, donde L se selecciona independientemente del grupo que consiste en haluro (F, Cl, Br, I), alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heteroci-

cloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, hidroxilo, borilo, sililo, amino, amina, hidrido, alilo, dieno, seleno, fosfino, fosfina, carboxilatos, tio, 1,3-dionatos, oxalatos, carbonatos, nitratos, sulfatos, y sus combinaciones. n es 1, 2, 3, 4, 5 ó 6. Los precursores de hafnio pueden ser monoméricos, diméricos o de órdenes superiores. Es bien sabido que el hafnio metal contiene típicamente alguna cantidad de impureza de zirconio. Por tanto, esta invención usa hafnio tan puro como sea comercialmente razonable. Los ejemplos específicos de precursores de hafnio adecuados incluyen, pero no se limitan a, HfCl_4 , $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$, y $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$. Los aductos de bases de Lewis de estos ejemplos también son adecuados como precursores de hafnio, por ejemplo, éteres, aminas, tioéteres, fosfinas y similares son adecuados como bases de Lewis.

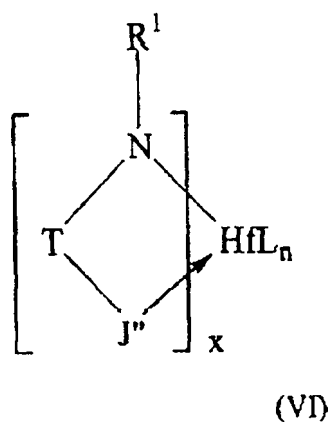
Para las fórmulas IV y V, los compuestos precursores de metal se pueden caracterizar por la fórmula general $\text{M}(\text{L})_n$, donde M es hafnio o zirconio y cada L se selecciona independientemente del grupo que consiste en haluro (F, Cl, Br, I), alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, hidroxilo, borilo, sililo, amino, amina, hidrido, alilo, dieno, seleno, fosfino, fosfina, carboxilatos, tio, 1,3-dionatos, oxalatos, carbonatos, nitratos, sulfatos, y sus combinaciones. n es 4, típicamente. Es bien sabido que el hafnio metal contiene típicamente alguna cantidad de impureza de zirconio. Por tanto, esta invención usa hafnio o zirconio tan puro como sea comercialmente razonable. Los ejemplos específicos de precursores de hafnio y zirconio adecuados incluyen, pero no se limitan a, HfCl_4 , $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$, y $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$; ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$, y $\text{Zr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$. Los aductos de bases de Lewis de estos ejemplos también son adecuados como precursores de hafnio, por ejemplo, éteres, aminas, tioéteres, fosfinas y similares son adecuados como bases de Lewis.

La relación ligando a compuesto precursor de metal está típicamente en el intervalo de 0,01:1 a 100:1, más preferiblemente en el intervalo de 0,1:1 a 10:1.

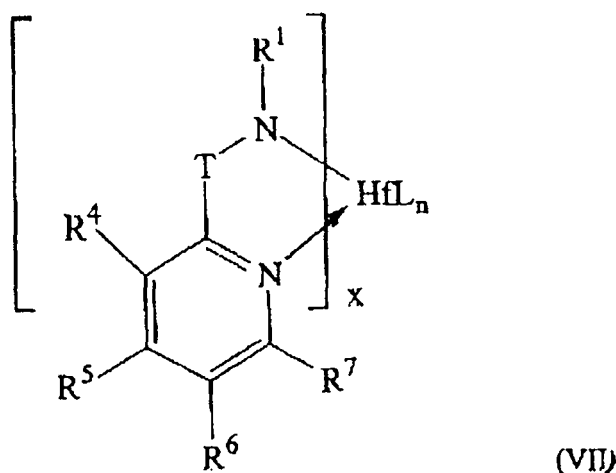
Complejos Metal-Ligando

De manera general, el ligando se mezcla con un compuesto precursor de metal adecuado antes de, o simultáneamente con, dejar que la mezcla se ponga en contacto con los reaccionantes (p.ej., monómeros). Cuando el ligando se mezcla con el compuesto precursor de metal, se puede formar un complejo metal-ligando, que puede ser un catalizador o puede necesitar ser activado para ser un catalizador. Los complejos metal-ligando discutidos en la presente memoria se denominan complejos 2,1 o complejos 3,2, representando el primer número el número de átomos coordinantes y representando el segundo número la carga ocupada en el metal. Los complejos 2,1, por tanto, tienen dos átomos coordinantes y una única carga aniónica. Otras realizaciones son aquellos complejos que tienen un esquema general de coordinación 3,2 a un centro metálico, refiriéndose el 3,2 a un ligando que ocupa tres sitios de coordinación en el metal y siendo dos de estos sitios aniónicos, y siendo el sitio restante una coordinación de tipo base de Lewis neutra.

Mirando primero a los complejos metal-ligando no metalocénicos 2,1, los complejos metal-ligando se pueden caracterizar por la siguiente fórmula general:

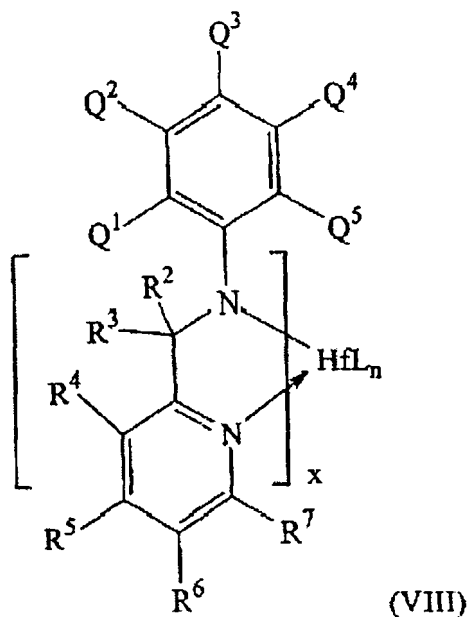


en la que T, J'', R¹, L y n son como se definió anteriormente; y x es 1 ó 2. El heteroarilo J'' puede o no enlazarse dativamente, pero está dibujado como enlazando. Más específicamente, los complejos no metaloceno-ligando se pueden caracterizar por la fórmula:



en la que R^1 , T , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , L y n son como se definió anteriormente; y x es 1 ó 2. En una realización preferida $x = 1$ y $n = 3$. Adicionalmente, se pueden usar también aductos de bases de Lewis de estos complejos metal-ligando, por ejemplo, éteres, aminas, tioéteres, fosfinas y similares son adecuados como bases de Lewis.

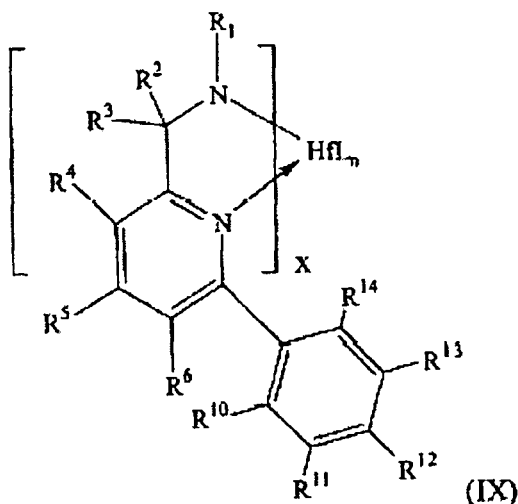
Más específicamente, los complejos metal-ligando no metalocénicos se pueden caracterizar por la fórmula general:



en la que las variables se definen de manera general anteriormente. Así, p.ej., Q^2 , Q^3 , Q^4 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxilo, ariloxilo, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, haluro, nitro, y sus combinaciones; opcionalmente, dos o más grupos R^4 , R^5 , R^6 , R^7 pueden estar unidos para formar un sistema de anillos condensados que tiene de 3-50 átomos distintos al hidrógeno además del anillo de piridina, p.ej. generando un grupo quinolina; también, opcionalmente, se puede unir entre sí cualquier combinación de R^2 , R^3 y R^4 en una estructura anular; Q^1 y Q^5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, a condición de que Q^1 y Q^5 no sean ambos metilo; y cada L se selecciona independientemente del grupo que consiste en haluro, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo

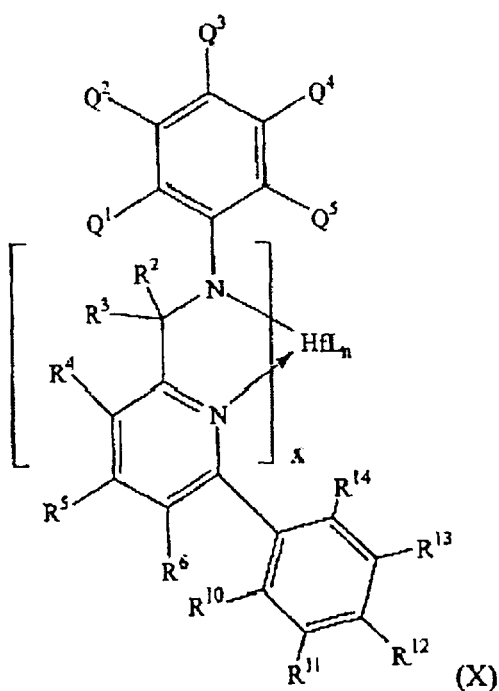
sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, hidroxi, borilo, sililo, amino, amina, hidrido, alilo, dieno, seleno, fosfino, fosfina, carboxilatos, tio, 1,3-dionatos, oxalatos, carbonatos, nitratos, sulfatos y sus combinaciones; n es 1, 2, 3, 4, 5 ó 6; y x = 1 ó 2.

En otras realizaciones, los complejos metal-ligando 2,1 se pueden caracterizar por la fórmula general:



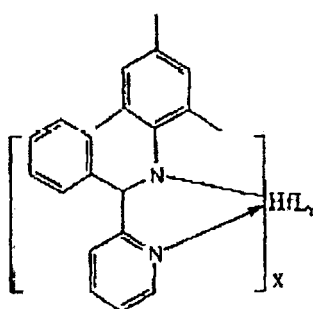
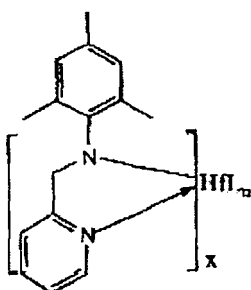
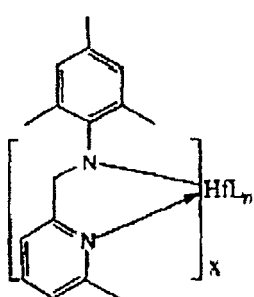
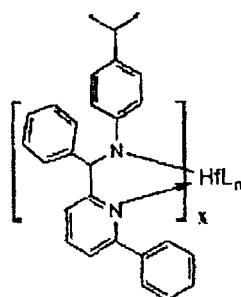
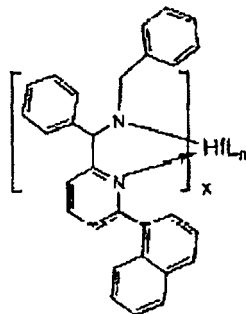
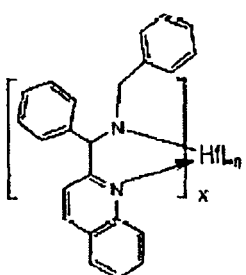
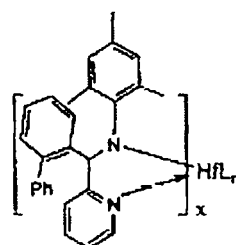
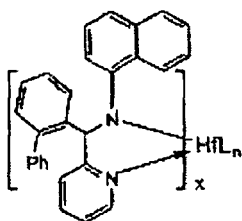
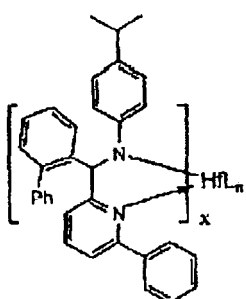
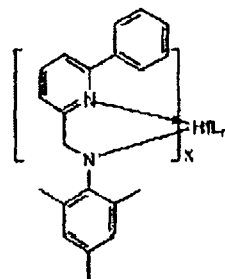
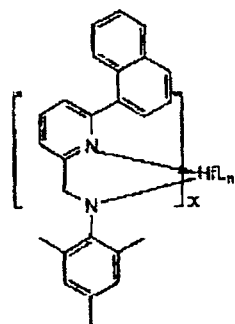
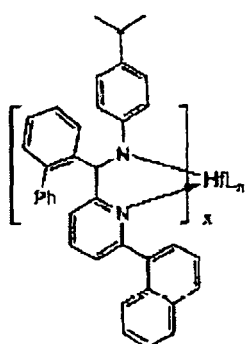
en la que las variables se definen de manera general anteriormente.

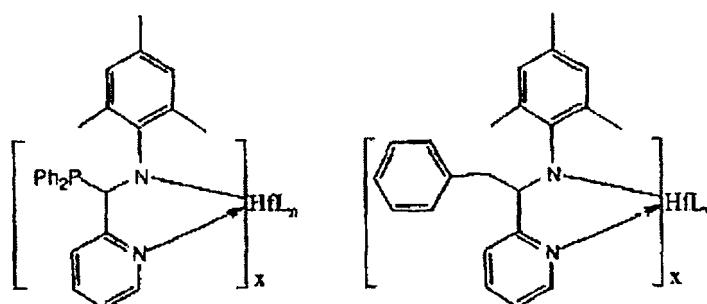
En aún otras realizaciones, los complejos metal-ligando 2,1 se pueden caracterizar por la fórmula general:



en la que las variables se definen de manera general anteriormente.

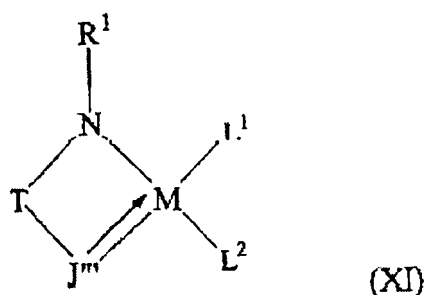
Las realizaciones más específicas de los complejos metal-ligando no metalocénicos de las fórmulas VI, VII, VIII, IX y X se explican anteriormente con respecto a las especificidades descritas para los ligandos y precursores de metal. Los ejemplos específicos de complejos metal-ligando 2,1 incluyen, pero no se limitan a:





donde L, n y x se definen como anteriormente (p.ej., x = 1 ó 2) y Ph = fenilo. En realizaciones preferidas, x = 1 y n = 3. Además, en realizaciones preferidas, L se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido o amino.

Pasando a los complejos no metalocénicos metal-ligando 3,2, los complejos metal-ligando se pueden caracterizar por la fórmula general:



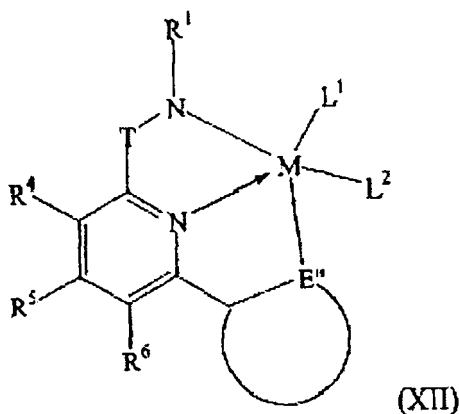
donde M es zirconio o hafnio;

R¹ y T se definen anteriormente;

siendo J''' seleccionado del grupo de heteroarilos sustituidos, con 2 átomos unidos al metal M, siendo al menos uno de esos 2 átomos un heteroátomo, y un átomo de J''' está unido a M mediante un enlace dativo, el otro mediante un enlace covalente; y

L¹ y L² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en haluro, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, hidroxilo, borilo, sililo, amino, amina, hidrido, alilo, dieno, seleno, fosfino, fosfina, carboxilatos, tio, 1,3-dionatos, oxalatos, carbonatos, nitratos, sulfatos y sus combinaciones.

Más específicamente, los complejos no metalocénicos metal-ligando 3,2 se pueden caracterizar por la fórmula general:

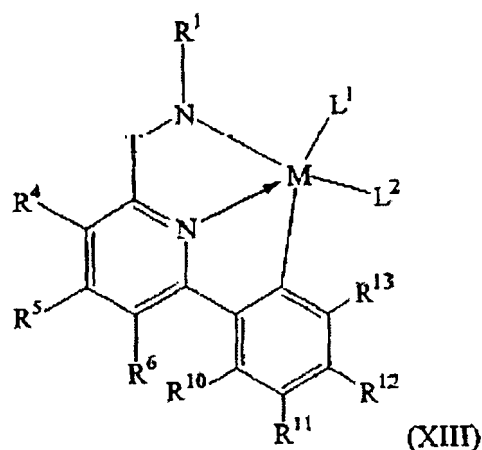


donde M es zirconio o hafnio;

T, R¹, R⁴, R⁵, R⁶, L¹ y L² se definen anteriormente; y

E'' es o bien carbono o bien nitrógeno, y es parte de un grupo arilo cíclico, arilo sustituido, heteroarilo o heteroarilo sustituido.

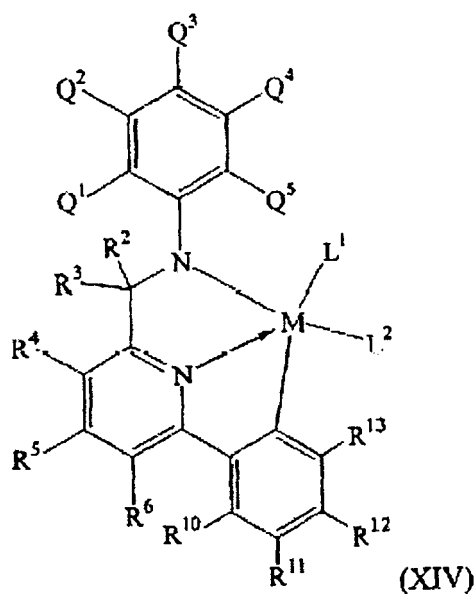
Aún más específicamente, los complejos no metalocénicos metal-ligando 3,2 se pueden caracterizar por la fórmula general:



donde M es zirconio o hafnio; y

T, R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, L¹ y L² se definen anteriormente.

Todavía más específicamente, los complejos no metalocénicos metal-ligando 3,2 se pueden caracterizar por la fórmula general:



donde M es zirconio o hafnio; y

T, R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, L¹ y L² se definen anteriormente.

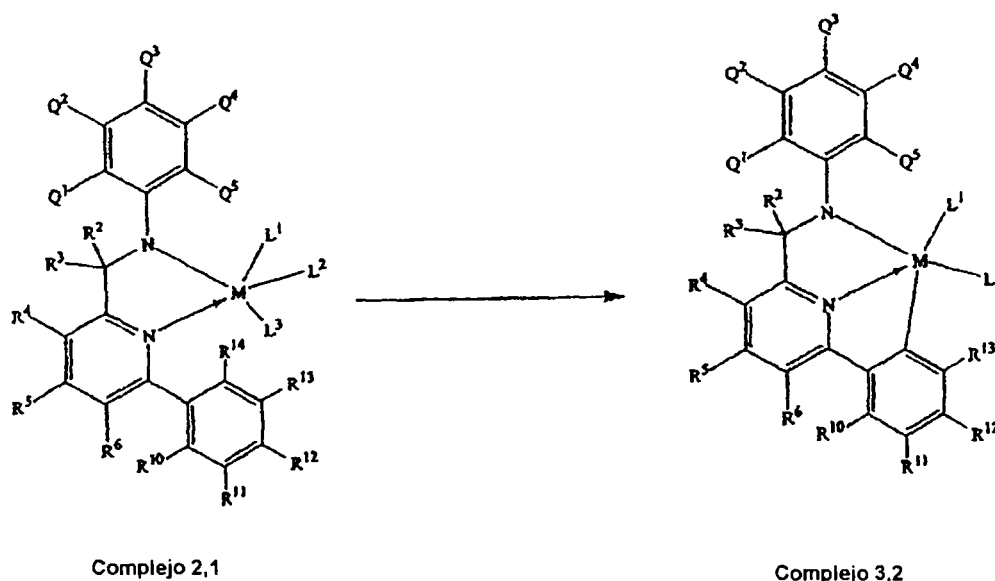
Las realizaciones más específicas de los complejos metal-ligando de las fórmulas XI, XII, XIII y XIV se explican anteriormente con respecto a las especificidades descritas para los ligandos y precursores de metal.

En las fórmulas anteriores, R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} se seleccionan independiente- mente del grupo que consiste en hi-
drógeno, halo, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido,
heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ari-
loxi, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno, nitro, y sus combinaciones; opcionalmente, dos o más grupos R^{10} , R^{11} ,
 R^{12} y R^{13} pueden estar unidos para formar un sistema de anillos condensados que tiene de 3-50 átomos distintos al
hidrógeno.

Además, también son adecuados los aductos de bases de Lewis de los complejos metal-ligando en las fórmulas
anteriores, por ejemplo, éteres, aminas, tioéteres, fosfinas y similares son adecuados como bases de Lewis.

Los complejos metal-ligando se pueden formar por técnicas conocidas por los expertos en la técnica. En algunas
realizaciones, R^{14} es hidrógeno y los complejos metal-ligando se forman por una reacción de metalación (*in situ* o no)
como se muestra a continuación en el esquema 3:

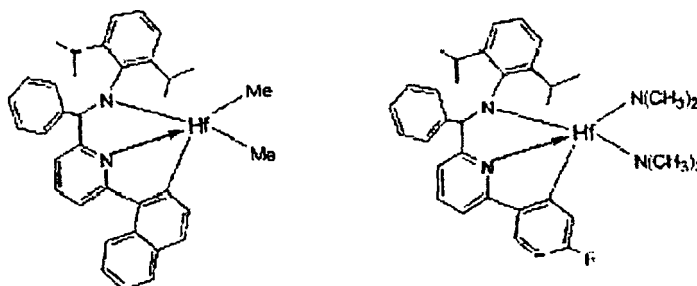
Esquema 3

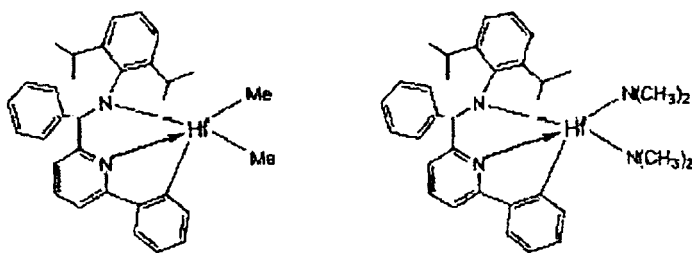


En el esquema 3, R^{14} es hidrógeno (pero véase anteriormente para la definición completa de R^{14} en otras realiza-
ciones). La reacción de metalación para convertir el complejo 2,1 de la izquierda en el complejo 3,2 de la derecha se
puede producir mediante varios mecanismos, probablemente dependientes de los sustituyentes elegidos para L^1 , L^2
y L^3 y los otros sustituyentes, tales como Q^1 - Q^5 , R^2 - R^6 , R^{10} a R^{13} . En una realización, cuando L^1 , L^2 y L^3 son cada
uno $N(CH_3)_2$, la reacción puede tener lugar calentando el complejo 2,1 hasta una temperatura por encima de aproxi-
madamente $100^\circ C$. En esta realización, se cree que L^1 y L^2 permanecen como $N(CH_3)_2$ en el complejo 3,2. En otra
realización donde L^1 , L^2 y L^3 son cada uno $N(CH_3)_2$, la reacción puede tener lugar añadiendo un reactivo del grupo
13 (como se describe más adelante) al complejo 2,1 a una temperatura adecuada (tal como la temperatura ambiente).
Preferiblemente, el reactivo del grupo 13 para este propósito es hidruro de di-isobutilaluminio, tri-isobutilaluminio
o trimetilaluminio. En esta realización, L^1 y L^2 son convertidos típicamente en el ligando (p.ej., alquilo o hidruro)
proveniente del reactivo del grupo 13 (p.ej., de trimetilaluminio, L^1 y L^2 son cada uno CH_3 en el complejo 3,2). El
complejo 2,1 en el esquema 3 se forma por los métodos discutidos anteriormente.

En una realización alternativa, posiblemente fuera del alcance del esquema 3, para la producción de polipropileno
isotáctico, se prefiere actualmente que R^{14} sea o bien hidrógeno o bien metilo.

Los ejemplos específicos de complejos 3,2 incluyen:





Diversas referencias describen complejos metálicos que pueden parecer ser similares; véase por ejemplo, la patente de EE.UU. 6.103.657 y la patente de EE.UU. 5.637.660. Sin embargo, ciertas realizaciones de la presente memoria proporcionan un rendimiento de polimerización inesperadamente mejorado (p.ej., una actividad más alta y/o temperaturas de polimerización más altas y/o una incorporación de comonómero más alta y/o polímeros cristalinos que resultan de un alto grado de estereoselectividad durante la polimerización) respecto a las realizaciones descritas en aquellas referencias. En particular, como se muestra en ciertos de los ejemplos de la presente memoria, la actividad de los catalizadores de metal hafnio es muy superior a la de los catalizadores de zirconio.

Los ligandos, complejos o catalizadores pueden ser soportados en un soporte orgánico o inorgánico. Los soportes adecuados incluyen sílices, alúminas, arcillas, zeolitas, cloruro de magnesio, polietilenglicoles, poliestirenos, poliésteres, poliamidas, péptidos y similares. Los soportes poliméricos pueden estar reticulados o no. De manera similar, los ligandos, complejos o catalizadores pueden estar soportados en soportes similares conocidos por los expertos en la técnica. Además, los catalizadores pueden ser combinados con otros catalizadores en un único reactor y/o ser empleados en una serie de reactores (en paralelo o en serie) para formar mezclas de productos poliméricos. Los catalizadores soportados producen típicamente copolímeros P/E* con una DPM mayor que la de los producidos a partir de catalizadores sin soportar, aunque estas DPMs son típicamente menores que 6, preferiblemente menores que 5 y más preferiblemente menores que 4.

Los complejos se vuelven catalíticamente activos por combinación con un co-catalizador activador o por el uso de una técnica de activación. Los co-catalizadores de activación adecuados incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como alumoxano (modificado y sin modificar), compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C_{1-30} , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados, y lo más especialmente tris(pentafluorofenil)borano; compuestos formadores de iones no coordinantes, compatibles y no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles o sales de ferrocenio de aniones no coordinantes compatibles; electrólisis en masa (explicada con más detalle posteriormente); y combinaciones de los co-catalizadores y técnicas de activación anteriores. Se han enseñado previamente los co-catalizadores activadores y técnicas de activación anteriores con relación a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: patentes de EE.UU. 5.153.157, 5.064.802, 5.721.185 y 5.350.723, y solicitudes de patente europea EP-A-277.003 y -A-468.651 (equivalentes a la solicitud de patente de EE.UU. número de serie 07/547.718).

El alumoxano usado como co-catalizador activador es de la fórmula $(R^4)_x(CH_3)_yAlO)_n$, en la que R^4 es un hidrocarbilo C_1 a C_6 lineal, ramificado o cíclico, x es de 0 a 1, y es de 1 a 0, y n es un número entero de 3 a 25, inclusive. Los componentes de alumoxano preferidos, denominados metilalumoxanos modificados, son aquellos en los que R^4 es un hidrocarbilo C_3 a C_9 lineal, ramificado o cíclico, x es de 0,15 a 0,50, y es de 0,85 a 0,5 y n es un número entero entre 4 y 20, inclusive; aún más preferiblemente, R^4 es isobutilo, butilo terciario o n -octilo, x es de 0,2 a 0,4, y es de 0,8 a 0,6 y n es un número entero entre 4 y 15, inclusive. También se pueden emplear mezclas de los alumoxanos anteriores.

Lo más preferiblemente, el alumoxano es de la fórmula $(R^4)_x(CH_3)_yAlO)_n$, en la que R^4 es isobutilo o butilo terciario, x es aproximadamente 0,25, y es aproximadamente 0,75 y n es de 6 a 8.

Son alumoxanos particularmente preferidos los llamados alumoxanos modificados, preferiblemente metilalumoxanos modificados (MMAO), que son completamente solubles en disolventes de alcanos, por ejemplo heptano, y pueden incluir muy poco, si alguno, trialquilaluminio. Se describe una técnica para preparar tales alumoxanos modificados en la patente de EE.UU. N° 5.041.584 (que se incorpora por referencia). Se pueden preparar también alumoxanos útiles como co-catalizador de activación como se describe en las patentes de EE.UU. 4.542.199; 4.544.762; 4.960.878; 5.015.749; 5.041.583 y 5.041.585. Se pueden obtener diversos alumoxanos a partir de fuentes comerciales, por ejemplo, Akzo-Nobel Corporation, e incluyen MMAO-3A, MMAO-12, y PMAO-IP.

Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, y las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, con compuestos formadores de iones no coordinantes compatibles, no poliméricos, también son útiles co-catalizadores activadores.

ES 2 282 515 T3

Los compuestos formadores de iones adecuados útiles como co-catalizadores comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante, compatible, A^- . Como se emplea en la presente memoria, la expresión “no coordinante” significa un anión o sustancia que no coordina con el complejo precursor que contiene un metal del Grupo 4 y el derivado catalítico procedente del mismo, o que sólo se coordina débilmente con tales complejos, por lo que permanece suficientemente lábil como para ser desplazado por una base de Lewis neutra.

Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión de equilibrio de carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o un fragmento del mismo a dicho catión, formando de esta manera complejos neutros. Los “aniones compatibles” son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente, y no interfieren con la posterior polimerización deseada u otros usos del complejo.

Son aniones preferidos los que contienen un solo complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide portador de carga, siendo dicho anión capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Además, dicho anión debe ser suficientemente lábil como para ser desplazado por compuestos olefínica, diolefínica y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un solo átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos, y muchos, particularmente los compuestos que contienen un solo átomo de boro en la parte aniónica, están disponibles comercialmente.

En una realización, los co-catalizadores activadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en la que:

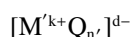
L^* es una base de Lewis neutra;

$[L^* - H]^+$ es un ácido de Bronsted;

A^{d-} es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de d^- , y

d es un número entero de 1 a 3.

Más preferiblemente A^{d-} corresponde a la fórmula:



en la que:

k es un número entero de 1 a 3;

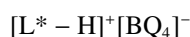
n' es un número entero de 2 a 6;

$n' - k = d$;

M' es un elemento seleccionado del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos; y

Q se selecciona independientemente, en cada caso, entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo-xi, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo-xi halo-sustituido, y radicales sililhidrocarbilo halo-sustituidos (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbilo-xi perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono, con la condición de que en no más de un caso Q sea haluro. Se describen ejemplos de grupos Q hidrocarbilo-xi adecuados en la patente de EE.UU. 5.296.433.

En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A^- . Los co-catalizadores activadores que comprenden boro, que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores, se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en la que:

$[L^* - H]^+$ es como se definió anteriormente;

B es boro en un estado de oxidación de 3; y

ES 2 282 515 T3

Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión Q sea hidrocarbilo. Muy preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

5 Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de los compuestos de boro que se pueden utilizar como co-catalizador activador en la preparación de los catalizadores son sales de amonio trisustituido, tales como:

tetrafenilborato de trietilamonio,

10 tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,

15 n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;

tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio,

tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, y

20 tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio;

sales de dialquilamonio tales como:

25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, y

tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitclohexilamonio;

sales de fosfonio trisustituidas tales como:

30 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio, y

35 tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;

sales de oxonio disustituidas tales como:

tetrakis(pentafluorofenil) borato de difeniloxonio,

40 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)oxonio;

tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(2,6-dimetilfenil)oxonio;

sales de sulfonio disustituidas tales como:

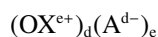
45 tetrakis(pentafluorofenil) borato difenilsulfonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)sulfonio, y

50 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(2,6-dimetilfenil)sulfonio.

Los cationes $[L^*-H]^+$ preferidos son el N,N-dimetilanilinio y el tributilamonio.

55 Otro co-catalizador activador formador de iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



60 en la que:

OX^{e+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e^+ ;

65 e es un número entero de 1 a 3; y

A^{d-} y d son como se definió anteriormente.

ES 2 282 515 T3

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ , o Pb^{+2} . Las realizaciones preferidas de A^{d-} son aquellos aniones definidos anteriormente con respecto a los co-catalizadores activadores que contienen ácidos de Bronsted, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

- 5 Otro co-catalizador de activación formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión carbenio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



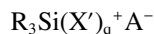
- 10 en la que:

C^+ es un ión carbenio C_{1-20} ; y

- 15 A^- es como se definió anteriormente.

Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, es decir trifenilmetilio.

- 20 Un co-catalizador activador, formador de iones adecuado adicional comprende un compuesto que es una sal de un ión sililio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en la que:

- 25 R es hidrocarbilo C_{1-10} , y X, q y A^- son como se definió anteriormente.

- 30 Los co-catalizadores activadores de sal de sililio preferidos son tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éter. Las sales de sililio han sido previamente descritas genéricamente en J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como Lambert, J. B., *et al.*, Organometallics, 1994,13, 2430-2443.

- 35 Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también activadores eficaces de los catalizadores, y se pueden usar de acuerdo con la presente invención. Dichos co-catalizadores se describen en la patente de EE.UU. 5.296.433.

- La técnica de electrólisis en masa implica la oxidación electroquímica del complejo metálico en condiciones de electrólisis, en presencia de un electrólito de soporte que comprende un anión inerte no coordinante. En la técnica, se usan disolventes, electrolitos de soporte y potenciales electrolíticos para la electrólisis tales que los productos secundarios de la electrólisis que podrían hacer que el complejo metálico quedase catalíticamente inactivo no se forman sustancialmente durante la reacción. De un modo más particular, los disolventes adecuados son materiales que son: líquidos en las condiciones de la electrólisis (de manera general, temperaturas de 0 a 100°C), capaces de disolver el electrólito de soporte, e inertes. "Disolventes inertes" son aquéllos que no se reducen ni se oxidan en las condiciones de reacción empleadas para la electrólisis. Por regla general es posible, teniendo presente la reacción de electrólisis deseada, elegir un disolvente y un electrólito de soporte que no sean afectados por el potencial eléctrico usado para la electrólisis deseada. Los disolventes preferidos incluyen difluorobenceno (todos los isómeros), dimetoxietano (DME) y sus mezclas.

- La electrólisis se puede realizar en una celda electrolítica estándar que contiene un ánodo y un cátodo (denominados también electrodo de trabajo y contraelectrodo, respectivamente). Los materiales de construcción adecuados para la celda son vidrio, plástico, materiales cerámicos y metales recubiertos de vidrio. Los electrodos se preparan de materiales conductores inertes, es decir, materiales conductores que no son afectados por la mezcla de reacción o las condiciones de reacción. Se prefieren platino o paladio como materiales conductores inertes. Normalmente, una membrana permeable a los iones tal como una frita de vidrio fina separa la celda en compartimientos independientes, el compartimiento del electrodo de trabajo y el compartimiento del contraelectrodo. El electrodo de trabajo está sumergido en un medio de reacción que comprende el complejo metálico a activar, disolvente, electrólito de soporte, y cualesquiera otros materiales deseados para moderar la electrólisis o estabilizar el complejo resultante. El contraelectrodo está sumergido en una mezcla del disolvente y el electrólito soportante. El potencial deseado puede determinarse mediante cálculos teóricos o experimentalmente descargando la celda usando un electrodo de referencia tal como un electrodo de plata sumergido en el electrólito de la celda. También se determina la corriente de fondo de la celda, el consumo de corriente en ausencia de la electrólisis deseada. La electrólisis se completa cuando la corriente cae del nivel deseado al nivel de fondo. De esta forma, puede detectarse fácilmente la conversión completa del complejo metálico inicial.

- 65 Los electrolitos de soporte adecuados son sales que comprenden un catión y un anión compatible no coordinante, A^- . Los electrolitos de soporte preferidos son sales que corresponden a la fórmula:



en la que:

G^+ es un catión que es no reactivo frente al complejo de partida y el complejo resultante, y

5 A^- es como se definió anteriormente.

Los ejemplos de cationes, G^+ , incluyen cationes amonio o fosfonio tetrasustituídos con hidrocarbilo, que tienen hasta 40 átomos distintos al hidrógeno. Son cationes preferidos los cationes tetra-n-butilamonio- y tetraetilamonio-.

10 Durante la activación de los complejos de la presente invención por electrólisis en masa, el catión del electrólito de soporte pasa al contraelectrodo y A^- migra al electrodo de trabajo para convertirse en el anión del producto oxidado resultante. O bien el disolvente o el catión del electrólito de soporte se reduce en el contraelectrodo en cantidad molar igual a la cantidad de complejo metálico oxidado formada en el electrodo de trabajo. Son electrólitos de soporte preferidos las sales de tetrahidrocarbilonio de tetrakis(perfluoroaril)boratos que tienen de 1 a 10 carbonos en cada
15 grupo hidrocarbilo o perfluoroarilo, especialmente tetrakis(pentafluoro-fenil)borato de tetra(n-butilamonio).

Una técnica electrolítica descubierta después para la generación de co-catalizadores activadores es la electrólisis de un compuesto de disilano en presencia de una fuente de un anión compatible no coordinante. Esta técnica se describe con más detalle y se reivindica en la patente de EE.UU. 5.625.087.

20 Las técnicas de activación precedentes y los co-catalizadores formadores de iones se usan también, preferiblemente, en asociación con un compuesto de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)borano que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo hidrocarbilo.

25 La relación molar de catalizador/co-catalizador empleada oscila preferiblemente de 1:10.000 a 100:1, más preferiblemente de 1:5000 a 10:1, lo más preferiblemente de 1:100 a 1:1. En una realización, el co-catalizador se puede usar en asociación con un compuesto de tri(hidrocarbilo)aluminio que tiene de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo. También se pueden emplear mezclas de co-catalizadores activadores. Es posible emplear estos compuestos de aluminio por su capacidad beneficiosa de eliminar impurezas tales como oxígeno, agua y aldehídos de la mezcla
30 de polimerización. Los compuestos de aluminio preferidos incluyen compuestos de trialquilaluminio que tienen de 1 a 6 átomos de carbono en cada grupo alquilo, especialmente aquellos en los que los grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, neopentilo o isopentilo. La relación molar de complejo metálico a compuesto de aluminio es preferiblemente de 1:10.000 a 100:1, más preferiblemente de 1:1000 a 10:1, lo más preferiblemente de 1:500 a 1:1. Un co-catalizador activador de borano muy preferido comprende un ácido de Lewis fuerte,
35 especialmente tris(pentafluorofenil)borano.

En algunas realizaciones, se pueden emplear dos o más catalizadores diferentes, incluyendo el uso de catalizadores mixtos. Además de un catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metalocénico, cuando se use una pluralidad de catalizadores, se puede usar cualquier catalizador que sea capaz de copolimerizar uno o más monómeros olefínicos para preparar un interpolímero u homopolímero en realizaciones de la invención junto con un catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metalocénico. Para ciertas realizaciones, se deben satisfacer preferiblemente criterios adicionales de selección, tales como capacidad de peso molecular y/o capacidad de incorporación de comonómero. En la práctica de ciertas de las realizaciones descritas en la presente memoria se pueden usar dos o más catalizadores de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metalocénicos que tengan sustituyentes diferentes.
45 Los catalizadores adecuados que se pueden usar junto con los catalizadores de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metalocénicos descritos en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, catalizadores Ziegler-Natta, metalocénicos y de geometría impedida, y variaciones en uno o más de éstos. Incluyen cualquier catalizador conocido y desconocido en la actualidad para la polimerización de olefinas. Se debe entender que el término "catalizador" empleado en la presente memoria se refiere a un compuesto que contiene metal, que se usa, junto con un co-catalizador activador, para formar un sistema catalítico. El catalizador, como se emplea en la presente memoria, es, usualmente, catalíticamente inactivo en ausencia de un co-catalizador u otra técnica de activación. Sin embargo, no todos los catalizadores adecuados son catalíticamente inactivos sin un co-catalizador.
50

Una clase adecuada de catalizadores son los catalizadores de geometría impedida descritos en las patentes de
55 EE.UU. 5.064.802, 5.132.380, 5.703.187 y 6.034.021; las patentes europeas EP 0 468 651 y 0 514 828; y las solicitudes de patente internacional WO 93/19104 y 95/00526. Otra clase adecuada de catalizadores son los catalizadores de metaloceno descritos en las patentes de EE.UU. 5.044.438, 5.057.475, 5.096.867 y 5.324.800. Los catalizadores de geometría impedida pueden ser considerados como catalizadores de metaloceno, y ambos se denominan a veces en la técnica catalizadores de sitio único.

60 Otra clase adecuada de catalizadores son los complejos metálicos que contienen indenilo sustituido, como los descritos en las patentes de EE.UU. 5.965.756 y 6.015.868. Se describen otros catalizadores en las solicitudes en tramitación con la presente de número de serie 09/230.185, 09/715.380, 60/215.456, 60/170.175 y 60/393.862. Estos catalizadores tienden a tener la capacidad de producir polímeros de peso molecular más alto. Aún otros catalizadores, co-catalizadores, sistemas catalíticos y técnicas de activación que se pueden usar incluyen los descritos en las solicitudes de patente internacional WO 96/23010, 99/14250, 98/41529 y 97/42241; Scollard, *et al.*, en J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10008-10009; la patente europea EP 0 468 537 B1; la solicitud de patente internacional WO 97/22635; las solicitudes de patente europea EP 0 949 278 A2, 0 949 279 A2, y 1 063 244 A2; las patentes
65

de EE.UU. 5.408.017, 5.767.208 y 5.907.021; las solicitudes de patente internacional WO 88/05792, 88/05793 y 93/25590; las patentes de EE.UU. 5.599.761 y 5.218.071; la solicitud de patente internacional WO 90/07526; las patentes de EE.UU. 5.972.822, 6.074.977, 6.013.819, 5.296.433, 4.874.880, 5.198.401, 5.621.127, 5.703.257, 5.728.855, 5.731.253, 5.710.224, 5.883.204, 5.504.049, 5.962.714, 5.965.677 y 5.427.991; las solicitudes de patente internacional WO 93/21238, 94/03506, 93/21242, 94/00500, 96/00244 y 98/50392; Wang, *et al.*, *Organometallics* 1998, 17, 3149-3151; Younkin, *et al.*, *Science* 2000, 287, 460-462; Chen y Marks, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1391-1434; Alt y Koppl, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1205-1221; Resconi, *et al.*, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253-1345; Ittel, *et al.*, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1169-1203; Coates, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1223-1251; las patentes de EE.UU. 5.093.415, 6.303.719 y 5.874.505; y la solicitud de patente internacional WO 96/13530. También son útiles aquellos catalizadores, co-catalizadores y sistemas catalíticos descritos en las solicitudes de patente de EE.UU. números de serie 09/230.185 y 09/715.380, y las patentes de EE.UU. 5.965.756 y 6.150.297.

Descripciones de procedimientos

Los polímeros P/E* usados en la práctica de esta invención se pueden preparar por cualquier procedimiento conveniente. En una realización, los reactivos del procedimiento, es decir, (i) propileno, (ii) etileno y/o uno o más comonomeros insaturados, (iii) catalizador, y, (iv) opcionalmente, disolvente y/o un regulador del peso molecular (p.ej., hidrógeno), se alimentan a un único recipiente de reacción de cualquier diseño adecuado, p.ej., tanque agitado, circuito, lecho fluidizado, etc. Los reactivos del procedimiento se ponen en contacto dentro del recipiente de reacción en condiciones apropiadas (p.ej., disolución, lodo, fase gaseosa, suspensión, alta presión) para formar el polímero deseado, y después la salida del reactor se recupera para un procesamiento posterior a la reacción. Toda la salida del reactor se puede recuperar de una vez (como en el caso de un reactor de paso único o discontinuo) o se puede recuperar en la forma de una corriente de purga, que forme sólo una parte, típicamente una parte minoritaria, de la masa de reacción (como en el caso de un reactor de proceso continuo, en el que se purga una corriente de salida del reactor a la misma velocidad a la que se añaden los reactivos para mantener la polimerización en condiciones de estado estacionario). "Masa de reacción" quiere decir los contenidos dentro de un reactor, típicamente durante o posteriormente a la polimerización. La masa de reacción incluye agentes reaccionantes, disolvente (si hay), catalizador y productos y subproductos. El disolvente recuperado y los monómeros no reaccionados se pueden volver a recircular al recipiente de reacción.

Las condiciones de polimerización en las que se hace funcionar el reactor son similares a las de la polimerización de propileno usando un catalizador Ziegler-Natta conocido, convencional. Típicamente, la polimerización en disolución de propileno se realiza a una temperatura de polimerización entre -50 y 200, preferiblemente entre -10 y 150°C, y más preferiblemente entre 20 y 150°C, y lo más preferiblemente entre 80 y 150°C, y la presión de polimerización está típicamente entre aproximadamente la presión atmosférica y 7, preferiblemente entre 0,2 y 5, MPa. Si está presente hidrógeno, entonces está presente usualmente a una presión parcial (medida en la parte en fase gaseosa de la polimerización) de 0,1 kPa a 5 MPa, preferiblemente entre 1 kPa y 3 MPa. La polimerización en fase gaseosa, suspensión y otros sistemas de polimerización usarán condiciones convencionales para estos sistemas. Para procedimientos de polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión, es deseable realizar la polimerización a una temperatura por debajo del punto de fusión del polímero.

Para los procedimientos de copolimerización de propileno/etileno descritos en la presente memoria, que contienen opcionalmente monómero insaturado adicional, la relación de pesos de propileno a etileno en la alimentación a los reactores está preferiblemente en el intervalo de 10.000:1 a 1:10, más preferiblemente 1.000:1 a 1:1, aún más preferiblemente 500:1 a 3:1. Para los procedimientos de copolimerización de propileno/ α -olefina C₄₋₂₀ de la presente invención, la relación de pesos de propileno a α -olefina C₄₋₂₀ en la alimentación está preferiblemente en el intervalo de 10.000:1 a 1:20, más preferiblemente 1.000:1 a 1:1, aún más preferiblemente 1.000:1 a 3:1.

El procesamiento posterior al reactor de la masa de reacción recuperada del recipiente de polimerización incluye típicamente la desactivación del catalizador, la retirada del residuo del catalizador, el secado del producto, y similares. El polímero recuperado está listo entonces para el almacenamiento y/o uso.

Los polímeros P/E* producidos en un solo recipiente de reacción de acuerdo con esta invención tendrán la VFF deseada, una DPM estrecha, picos de ¹³C NMR a 14,6 y 15,7 ppm (los picos de aproximadamente igual intensidad), un valor B alto (si alguno), y sus otras características definitorias. Sin embargo, si se desea una DPM más amplia, p.ej., una DPM de entre 2,5 y 3,5 o incluso más alta, sin ningún cambio sustancial en las otras características definitorias del copolímero de propileno, entonces el copolímero se prepara preferiblemente en un sistema de reactores múltiples. En sistemas de reactores múltiples, se puede preparar una DPM tan amplia como 15, más preferiblemente 10, lo más preferiblemente 4-8.

En una realización, los monómeros comprenden propileno y al menos una olefina seleccionada del grupo que consiste en α -olefinas C₄-C₁₀, especialmente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y la velocidad de flujo en fusión (VFF) del interpolímero está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 500, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 100, aún más preferiblemente de 0,2 a 80, lo más preferiblemente en el intervalo de 0,3-50. En algunas realizaciones, los catalizadores no metalocénicos usados en la práctica de la invención descrita en la presente memoria se pueden utilizar en asociación con al menos un catalizador de polimerización homogéneo o heterogéneo adicional en reactores independientes conectados en serie o en paralelo, para preparar mezclas poliméricas que tengan propiedades deseables. Un ejemplo de tal procedimiento se describe en la solicitud de patente internacional WO 94/00500, equivalente a la solicitud de patente de EE.UU. número de serie 07/904.770, así como la solicitud de patente de EE.UU. número de

ES 2 282 515 T3

serie 08/10958, presentada el 29 de enero de 1993. Incluido en estas realizaciones está el uso de dos catalizadores diferentes de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metalocénicos.

El sistema catalítico se puede preparar como un catalizador homogéneo por adición de los componentes requeridos a un disolvente en el cual se llevará a cabo la polimerización por procedimientos de polimerización en disolución. El sistema catalítico se puede preparar y emplear también como un catalizador heterogéneo por adsorción de los componentes requeridos sobre un material de soporte del catalizador tal como gel de sílice, alúmina u otro material de soporte inorgánico adecuado. Cuando se prepara en forma heterogénea o soportada, se prefiere utilizar sílice como material de soporte. La forma heterogénea del sistema catalítico se puede emplear en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polimérico es sustancialmente insoluble. Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión está constituido por uno o más hidrocarburos con menos que 5 átomos de carbono. Si se desea, se pueden utilizar en su totalidad o parcialmente como diluyente hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano. Asimismo, se puede usar como diluyente, en su totalidad o parcialmente, el comonomero de α -olefina o una mezcla de diferentes comonomeros α -olefínicos. Lo más preferiblemente, la mayor parte del diluyente comprende al menos el monómero o monómeros α -olefínicos a polimerizar.

Las condiciones de polimerización en disolución utilizan un disolvente para los componentes respectivos de la reacción. Los disolventes preferidos incluyen, pero no se limitan a, aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a las temperaturas y presiones de reacción. Los ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen, pero no se limitan a, alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, así como mezclas de alcanos que incluyen queroseno e Isopar-ETM, disponible en Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; y aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.

En todo momento, los ingredientes individuales, así como los componentes del catalizador, deben protegerse del oxígeno y la humedad. Por tanto, los componentes del catalizador y los catalizadores se tienen que preparar y recuperar en una atmósfera exenta de oxígeno y humedad. Preferiblemente, por tanto, las reacciones se llevan a cabo en presencia de un gas inerte seco tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La polimerización se puede llevar a cabo como un procedimiento de polimerización discontinuo o continuo. Se prefiere un procedimiento continuo, en cuyo caso el catalizador, el disolvente o diluyente (si se emplea), y los comonomeros (o monómero) se suministran de manera continua a la zona de reacción y el producto polimérico se retira de manera continua de la misma. Las condiciones de polimerización para fabricar los interpolímeros según las realizaciones de la invención son, de manera general, las útiles en el procedimiento de polimerización en disolución, aunque la aplicación no se limita a éste. También se cree que los procedimientos de polimerización en fase gaseosa y en suspensión son útiles, a condición de que se empleen las condiciones de polimerización y los catalizadores apropiados.

En algunas realizaciones, la polimerización se realiza en un sistema continuo de polimerización en disolución, que comprende dos o más reactores conectados en serie o en paralelo. Se usa una disolución catalítica que comprende un catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metalocénico, como los descritos anteriormente para polimerizar propileno, y opcionalmente monómeros olefínicos adicionales en al menos un reactor. En un reactor, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferiblemente de 200.000 a 500.000), mientras que en el segundo o posterior(es) reactor(es) se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w 2.000 a 300.000). El producto final es una mezcla de los efluentes de los dos reactores que se combinan antes de la desvolatilización, para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. Tal procedimiento de reactor dual/catalizador dual permite la preparación de productos con propiedades adaptadas.

En una realización, los reactores están conectados en serie, es decir, el efluente del primer reactor se carga al segundo reactor y se añaden al segundo reactor monómero(s), disolvente e hidrógeno de nuevo aporte. Las condiciones del reactor se ajustan de tal modo que la relación de pesos de polímero producido en el primer reactor al producido en el segundo reactor es típicamente de 20:80 a 80:20. Preferiblemente, la relación de pesos de polímero producido en el primer reactor al producido en el segundo reactor es de 25:75 a 75:25, más preferiblemente de 30:70 a 70:30.

Un ejemplo representativo de una polimerización en serie es la preparación de un copolímero P/E* en la que, en el primer reactor, se ponen en contacto propileno, etileno, disolvente y catalizador en condiciones de fase en disolución, de tal modo que el propileno y el etileno se copolimerizan para formar un copolímero de propileno. El catalizador de ligando heteroarilo de centro metálico, no metalocénico, sin embargo, es altamente activo y, en condiciones apropiadas, convierte 50% o más del propileno, y virtualmente todo el etileno, en el copolímero. Por consiguiente, cuando el contenido, es decir, la masa de reacción, del primer reactor es transferido al segundo reactor, la mayor parte, si no todo, del polímero preparado en el segundo reactor es homopolímero de propileno, debido a la ausencia o casi ausencia de comonomero de etileno al segundo reactor. Un experto en la técnica entiende que son posibles muchas variaciones en este tema, reemplazando el etileno por, o usando en asociación con el etileno, uno o más comonomeros insaturados; usando un segundo, pero relacionado, catalizador en el segundo reactor; etc.

En una realización, el segundo reactor en un procedimiento de polimerización en serie contiene un catalizador Ziegler-Natta heterogéneo o un catalizador de cromo conocido en la técnica. Los ejemplos de catalizadores Ziegler-Natta

incluyen, pero no se limitan a, catalizadores basados en titanio soportados en MgCl_2 , y comprenden adicionalmente compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace aluminio-alquilo. Los catalizadores Ziegler Natta adecuados y su preparación incluyen, pero no se limitan a, los descritos en las patentes de EE.UU. 4.612.300, 4.330.646 y 5.869. 575. En otra realización de la presente invención, el segundo reactor en un procedimiento de polimerización en serie contiene un catalizador de geometría impedida o un catalizador de metalloceno bis-Cp.

En otra realización, se preparan copolímeros de propileno/etileno con un alto rendimiento y productividad. El procedimiento empleado para preparar estos copolímeros puede ser bien un procedimiento en disolución o bien en suspensión, ambos de los cuales son conocidos en la técnica. Kaminsky, J. Poly. Sci., Vol. 23, págs. 2151-64 (1985) informó del uso de un sistema catalítico soluble de bis(ciclopentadienil)zirconio y dimetil-alumoxano para la polimerización en disolución de elastómeros de propileno/etileno (PE). La patente de EE.UU. 5.229.478 describe un procedimiento de polimerización en suspensión que utiliza sistemas catalíticos basados en bis(ciclopentadienil)zirconio similares.

Se puede llevar a cabo el siguiente procedimiento para obtener un copolímero P/E*: en un reactor de depósito agitado se introduce de manera continua monómero de propileno junto con disolvente, monómero dieno y monómero de etileno. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros de etileno y propileno junto con cualquier disolvente o diluyente adicional. Si se desea, se puede añadir también una pequeña cantidad de un dieno inductor de ramificación "H", tal como norbornadieno, 1,7-octadieno o 1,9-decadieno. Se introduce de manera continua en la fase líquida del reactor un catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metallocénico, y un co-catalizador adecuado. La temperatura y la presión del reactor se pueden controlar por ajuste de la relación disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, y mediante serpentines de refrigeración o calentamiento, camisas o ambos. La velocidad de polimerización se controla por la velocidad de adición del catalizador. El contenido en etileno del producto polimérico está determinado por la relación de etileno a propileno en el reactor, la cual se controla manipulando las velocidades de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, controlando otras variables de la polimerización tales como la temperatura, la concentración de monómero, o por medio de una corriente de hidrógeno introducida en el reactor, como se conoce en la técnica. El efuente del reactor se pone en contacto con un agente de desactivación del catalizador, tal como agua. La disolución de polímero se calienta opcionalmente, y el producto polimérico se recupera por vaporización súbita del etileno y el propileno gaseosos sin reaccionar así como del disolvente o diluyente residual a presión reducida y, en caso necesario, realización de una desvolatilización ulterior en un equipo tal como un extrusor desvolatilizador u otro equipo desvolatilizador que funcione a presión reducida. Para un procedimiento de polimerización en disolución, especialmente una polimerización en disolución continua, los intervalos preferidos de concentración de propileno en estado estacionario son de 0,05 por ciento en peso del contenido total del reactor a 50 por ciento en peso del contenido total del reactor, más preferiblemente de 0,5 por ciento en peso del contenido total del reactor a 30 por ciento en peso del contenido total del reactor, y lo más preferiblemente de 1 por ciento en peso del contenido total del reactor a 25 por ciento en peso del contenido total del reactor. El intervalo preferido de concentración de polímero (también conocido como % en sólidos) es de 3% del contenido del reactor en peso a 45% del contenido del reactor o superior, más preferiblemente de 10% del contenido del reactor a 40% del contenido del reactor, y lo más preferiblemente de 15% del contenido del reactor a 40% del contenido del reactor.

En un procedimiento continuo, el tiempo de residencia medio del catalizador y el polímero en el reactor es, de manera general, de 5 minutos a 8 horas, y preferiblemente de 10 minutos a 6 horas, más preferiblemente de 10 minutos a 1 hora.

En algunas realizaciones, se añade etileno al recipiente de reacción en una cantidad tal que mantenga una presión diferencial que exceda de la presión de vapor combinada de los monómeros de propileno y dieno. El contenido en etileno del polímero está determinado por la relación de la presión diferencial de etileno a la presión total del reactor. De manera general, el procedimiento de polimerización se lleva a cabo con una presión de etileno de 70 a 7000 kPa, lo más preferiblemente de 30 a 600 kPa. La polimerización se realiza, de manera general, a una temperatura de 25 a 250°C, preferiblemente de 75 a 200°C, y lo más preferiblemente desde mayor que 95 a 200°C.

En otra realización, un procedimiento para producir un homopolímero de propileno o un interpolímero de propileno con al menos un monómero olefínico adicional seleccionado entre etileno o α -olefinas C_{4-20} comprende las siguientes etapas: 1) proporcionar una adición controlada de un catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico, no metallocénico a un reactor, incluyendo un co-catalizador y opcionalmente un componente limpiador de impurezas; 2) alimentar de manera continua propileno y opcionalmente uno o más monómeros olefínicos adicionales seleccionados independientemente entre etileno o α -olefinas C_{4-20} en el reactor, opcionalmente con un disolvente o diluyente, y opcionalmente con una cantidad controlada de H_2 ; y 3) recuperar el producto polimérico. Preferiblemente, el procedimiento es un procedimiento continuo en disolución. Los co-catalizadores y componentes opcionales eliminadores de impurezas en el nuevo procedimiento se pueden mezclar independientemente con el componente catalítico antes de la introducción en el reactor, o se pueden alimentar independientemente cada uno en el reactor usando corrientes separadas, dando como resultado una activación en el reactor. Los componentes eliminadores de impurezas son conocidos en la técnica, e incluyen, pero no se limitan a, compuestos de alquilaluminio, incluyendo alumoxanos. Los ejemplos de eliminadores de impurezas incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, triocetilaluminio, metilalumoxano (MAO), y otros alumoxanos, que incluyen, pero no se limitan a, MMAO-3A, MMAO-7, PMAO-IP (todos disponibles en Akzo Nobel).

Como se apuntó previamente, el procedimiento descrito anteriormente puede usar opcionalmente más que un reactor. El uso de un segundo reactor es especialmente útil en aquellas realizaciones en las que se emplea un catalizador adicional, especialmente un catalizador Ziegler-Natta o de cromo, o un catalizador de metalloceno, especialmente un CGI. El segundo reactor contiene típicamente el catalizador adicional.

Mediante la selección apropiada de las condiciones del procedimiento, incluyendo la selección del catalizador, se pueden producir polímeros con propiedades adaptadas. Para un procedimiento de polimerización en disolución, especialmente una polimerización continua en disolución, los intervalos preferidos de concentración de etileno en estado estacionario son de menos que 0,02 por ciento en peso del contenido total del reactor a 5 por ciento en peso del contenido total del reactor, y el intervalo preferido de concentración de polímero es de 10% en peso del contenido total del reactor a 45% en peso del contenido total del reactor o superior.

En general, la eficacia del catalizador (expresada en términos de gramo de polímero producido por gramo de metal de transición) disminuye al aumentar la temperatura y disminuir la concentración de etileno. Además, el peso molecular del producto polimérico disminuye, de manera general, al aumentar la temperatura del reactor y disminuye al disminuir la concentración de etileno y propileno. El peso molecular de la poliolefina también se puede controlar con la adición de compuestos para la transferencia de cadenas, especialmente mediante la adición de H_2 .

Aplicaciones

Los homo- y copolímeros de propileno isotáctico usados en las fibras de esta invención tienen muchas aplicaciones útiles. Los ejemplos representativos incluyen fibras mono- y multifilamento, fibras "staple", fibras ligantes, fibras hiladas o fibras sopladas en fusión (usando, p.ej., sistemas como los descritos en las patentes de EE.UU. 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566 ó 4.322.027), telas tanto tejidas como no tejidas, correas, cintas, monofilamentos, filamentos continuos (p.ej., para uso en ropa, tapicería) y estructuras preparadas a partir de tales fibras (incluyendo, p.ej., mezclas de estas fibras con otras fibras tales como PET o algodón). Las fibras "staple" y filamento pueden ser hiladas por fusión hasta el diámetro de fibra final directamente sin estiramiento adicional, o pueden ser hiladas por fusión hasta un diámetro más alto y estiradas posteriormente en caliente o en frío hasta el diámetro deseado, usando técnicas convencionales de estiramiento de fibras.

Los polímeros usados en la práctica de esta invención también exhiben una elasticidad excelente. La Figura 8 presenta los resultados comparativos de dos polímeros de esta invención a diferentes contenidos en etileno frente a un polímero de propileno catalizado por metalloceno, un elastómero de polietileno, un elastómero de etileno-estireno y un elastómero de bloques de estireno-etileno-buteno-estireno hidrogenado. No sólo se compara bien el polímero de esta invención contra cada uno de estos elastómeros, sino que se compara particularmente bien contra el polímero de propileno catalizado por metalloceno (se requirió un treinta por ciento de incremento en el contenido en etileno del polímero de propileno catalizado por metalloceno para obtener una elasticidad comparable). De más interés incluso, la Figura 9 presenta los resultados comparativos de estos mismos elastómeros después de haber sido estirados. No sólo se incrementó notablemente la elasticidad de los polímeros de esta invención, sino que se compararon ahora favorablemente incluso con los elastómeros de bloques de estireno-etileno-buteno-estireno hidrogenados. Los datos que están detrás de estas figuras se presentan en el Ejemplo 10.

El que sea deseable un pre-estiramiento o no dependerá de la aplicación. Por ejemplo, los homo- y copolímeros de propileno elastoméricos de esta invención pueden reemplazar a los elastómeros termoplásticos de tribloques como capa de filamentos en el procedimiento de laminado por unión con estiramiento de la patente de EE.UU. 6.323.389. La capa de filamentos sería estirada, preferiblemente sólo una vez, antes de ser interpuesta entre las dos capas unidas por hilado. En un ejemplo alternativo, los polímeros elastoméricos de esta invención pueden reemplazar a la capa elástica en el procedimiento de laminado por unión con relajación de la patente de EE.UU. 5.910.224. Se puede preferir algo de pre-estiramiento del polímero de propileno.

Los polímeros de esta invención, bien solos o bien en asociación con uno o más de otros polímeros (bien polímeros de la invención o bien polímeros que no sean de la invención) se pueden mezclar, si se desea o fuese necesario, con diversos aditivos, tales como antioxidantes, agentes absorbentes de la luz ultravioleta, agentes antiestáticos, agentes nucleantes, lubricantes, retardantes de llama, agentes antibloqueo, colorantes, cargas inorgánicas u orgánicas o similares.

Se conocen fibras elásticas que comprenden poliolefinas, p.ej., patentes de EE.UU. 5.272.236, 5.278.272, 5.322.728, 5.380.810, 5.472.775, 5.645.542, 6.140.442 y 6.225.243. Los polímeros de esta invención se pueden usar esencialmente de la misma manera que las poliolefinas conocidas para la preparación y uso de fibras elásticas. A este respecto, los polímeros de esta invención pueden incluir grupos funcionales, tales como un carbonilo, sulfuro, radicales silano, etc., y pueden ser reticulados o sin reticular. Si son reticulados, los polímeros pueden ser reticulados usando técnicas y materiales conocidos, teniendo presente que no todas las técnicas y materiales de reticulación son eficaces en todas las poliolefinas, p.ej., mientras que las técnicas con peróxidos, compuestos azo, y radiación electromagnética (tal como haz de electrones, luz UV, IR y visible) son todas eficaces, al menos hasta un grado limitado, con los polietilenos, sólo algunas de estas, p.ej., el haz de electrones, son eficaces con los polipropilenos, y entonces no necesariamente hasta el mismo grado que con los polietilenos. El uso de aditivos, promotores, etc., se puede emplear según se desee.

ES 2 282 515 T3

“Fibra” significa un material en el que la relación longitud a diámetro es típicamente mayor que 10. El diámetro de la fibra se puede medir y presentar de diversas maneras. De manera general, el diámetro de la fibra se mide en denier por filamento. El denier es un término textil que se define como los gramos de la fibra por 9000 metros de longitud de esa fibra. Monofilamento se refiere, de manera general, a una hebra extruida que tiene un denier por filamento mayor que 15, usualmente mayor que 30. Una fibra de denier fino se refiere, de manera general, a la fibra que tiene un denier de 15 o menor. El microdenier (microfibra aka) se refiere, de manera general, a la fibra que tiene un diámetro no mayor que 100 micrómetros.

“Fibra filamento” o “fibra monofilamento” significa una hebra continua de material de longitud indefinida (es decir, no predeterminada), a diferencia de una “fibra staple”, que es una hebra discontinua de material de longitud definida (es decir, una hebra que ha sido cortada o dividida de otro modo en segmentos de una longitud predeterminada).

“Elástica” significa que una fibra recuperará al menos el 50 por ciento de su longitud estirada después del primer estiramiento y después del cuarto a 100% de deformación (doblada la longitud). La elasticidad puede describirse también mediante la “deformación permanente” de la fibra. La deformación permanente es la inversa de la elasticidad. Una fibra se estira hasta un cierto punto y posteriormente se libera hasta la posición original antes del estiramiento, y después se estira de nuevo. El punto en el que la fibra comienza a tirar de una carga se denomina tanto por ciento de deformación permanente. Los materiales elásticos también se denominan en la técnica “elastómeros” y “elastoméricos”. El material elástico (denominado a veces artículo elástico) incluye el polímero poliolefínico en sí, así como, pero no limitado a, el polímero en la forma de una fibra, película, banda, cinta, tira, lámina, revestimiento, molde y similares. El material elástico preferido es la fibra. El material elástico puede ser bien curado o bien no curado, radiado o no radiado, y/o reticulado o no reticulado.

“Material no elástico” significa un material, p.ej., una fibra, que no es elástico como se ha definido anteriormente.

“Fibra homofil”, “fibra monolítica” y términos similares significan una fibra que tiene una única región o dominio polimérico, y que no tiene ninguna otra región polimérica distinta (en contraste con las fibras bicomponentes).

“Fibra bicomponente” significa una fibra que tiene dos o más regiones o dominios poliméricos distintos. Las fibras bicomponente se conocen también como fibras conjugadas o multicomponente. Los polímeros son usualmente diferentes unos de otros, aunque dos o más componentes pueden comprender el mismo polímero. Los polímeros están dispuestos en zonas sustancialmente distintas a través de la sección transversal de la fibra bicomponente, y usualmente se extienden de manera continua a lo largo de la longitud de la fibra bicomponente. La configuración de una fibra bicomponente puede ser, por ejemplo, una disposición vaina/núcleo (en la que un polímero está rodeado por otro), una disposición lado con lado, una disposición en tarta o una disposición de “islas en el mar”. Las fibras bicomponente se describen adicionalmente en las patentes de EE.UU. 6.225.243, 6.140.442, 5.382.400, 5.336.552 y 5.108.820.

“Fibras sopladas por fusión” son fibras formadas extruyendo una composición polimérica termoplástica fundida a través de una pluralidad de capilares de boquilla finos, usualmente circulares, como hebras o filamentos fundidos, en corrientes gaseosas convergentes de alta velocidad (p.ej., aire) que tienen la función de atenuar las hebras o filamentos hasta diámetros reducidos. Los filamentos o hebras son llevados por las corrientes gaseosas de alta velocidad y depositados sobre una superficie colectora para formar una hoja de fibras dispersadas al azar, con diámetros medios más pequeños, de manera general, que 10 micrómetros.

“Fibras hiladas por fusión” son fibras formadas fundiendo al menos un polímero y estirando después la fibra en estado fundido hasta un diámetro (u otra forma de sección transversal) menor que el diámetro (u otra forma de sección transversal) de la boquilla.

“Fibras unidas por hilado” son fibras formadas extruyendo una composición polimérica termoplástica fundida como filamentos a través de una pluralidad de capilares de boquilla finos, usualmente circulares, de una tobera de hilatura. El diámetro de los filamentos extruidos se reduce rápidamente, y después los filamentos son depositados en una superficie colectora para formar una hoja de fibras dispersadas al azar, con diámetros medios, de manera general, entre aproximadamente 7 y aproximadamente 30 μm (micrómetros).

“No tejido” significa una hoja o tela que tiene una estructura de fibras o hebras individuales que están interpuestas al azar, pero no de una manera identificable, como es el caso de una tela tricotada. La fibra elástica de la presente invención se puede emplear para preparar estructuras no tejidas, así como estructuras compuestas de tela no tejida elástica en asociación con materiales no elásticos.

Los polímeros P/E* se pueden mezclar con otros polímeros para formar, entre otras cosas, fibras útiles. Los polímeros adecuados para mezclar con los polímeros P/E* están disponibles comercialmente en diversos proveedores e incluyen, pero no están limitados a, otras poliolefinas, tales como un polímero de etileno (por ejemplo, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad ultrabaja o muy baja, polietileno de densidad media, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado, polímero de etileno sustancialmente lineal, polímero de etileno modificado por injerto, interpolímeros de etileno-estireno (ESI), interpolímero de etileno y acetato de vinilo, interpolímero de etileno y ácido acrílico, interpolímero de etileno y acetato de etilo, interpolímero de etileno y ácido metacrílico, ionómero de etileno y ácido metacrílico y similares), policarbonato, poliestireno, polipropileno convencional (por ejemplo, homopolímero de polipropileno, copolímero de polipropileno,

e interpolímero de polipropileno de bloques aleatorios y similares), poliuretano termoplástico, poliamida, interpolímero de ácido poliláctico, polímero de bloques termoplástico (por ejemplo, copolímero de estireno y butadieno, copolímero de tribloques de estireno-butadieno-estireno, y copolímero de tribloques de estireno etileno-butileno estireno y similares), copolímero de bloques de poliéter (por ejemplo, PEBAX), polímero de co-poliéster, polímeros de bloques de poliéster/poliéter (por ejemplo, HYTREL), interpolímero de etileno y monóxido de carbono (por ejemplo, copolímero de etileno/monóxido de carbono (ECO), terpolímero de etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono (EAACO), terpolímero de etileno/ácido metacrílico/monóxido de carbono (EMAACO), terpolímero de etileno/acetato de vinilo/monóxido de carbono (EVACO) y estireno/monóxido de carbono (SCO)), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno clorado, y similares y mezclas de ellos. En otras palabras, el homo- y/o copolímero de propileno isotáctico usado en la práctica de esta invención se puede mezclar con dos o más poliolefinas, o mezclar con una o más poliolefinas y/o con uno o más polímeros distintos a una poliolefina. Si el homo- y copolímero de propileno isotáctico usado en la práctica de esta invención es una mezcla de una o más poliolefinas con uno o más polímeros distintos a una poliolefina, entonces las poliolefinas comprenden al menos aproximadamente 1, preferiblemente al menos 50 y más preferiblemente al menos 90% en peso del peso total de la mezcla.

En una realización, uno o más polímeros P/E* se mezclan con un polímero de polipropileno convencional. Los polímeros de polipropileno convencionales para uso en la invención, incluyendo polímeros de bloques aleatorios de propileno y etileno, están disponibles en varios fabricantes, tales como, por ejemplo, Montell Polyolefins y Exxon Chemical Company. Los polímeros de polipropileno convencionales de Exxon se suministran bajo las denominaciones ESCORENE y ACHIEVE.

Los polímeros modificados por injerto adecuados y útiles como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención son bien conocidos en la técnica, e incluyen los diversos polímeros de etileno que llevan un anhídrido maleico y/o otro radical orgánico etilénicamente insaturado, que contiene carbonilo. Se describen polímeros modificados por injerto representativos en la patente de EE.UU. 5.883.188, tales como un polímero de etileno homogéneamente ramificado modificado por injerto con anhídrido maleico.

Los polímeros de ácido poliláctico (PLA) adecuados para el uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención son bien conocidos en la bibliografía (p.ej., véase D. M. Bigg *et al.*, "Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polylactic Acid Copolymers", *ANTEC '96*, págs. 2028-2039; la solicitud de patente internacional WO 90/01521; las solicitudes de patente europea EP 0 515203 A y EP 0 748 846 A2. Unos polímeros de ácido poliláctico adecuados son suministrados comercialmente por Cargill Dow bajo la denominación EcoPLA.

Los polímeros de poliuretano termoplástico para uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company bajo la denominación PELLETHANE.

Los interpolímeros poliolefinicos de monóxido de carbono para uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención se pueden fabricar usando métodos de polimerización por radicales libres a alta presión bien conocidos. Sin embargo, también se pueden fabricar usando catálisis Ziegler-Natta tradicional, o con el uso de los llamados sistemas catalíticos homogéneos, tales como los descritos y citados anteriormente.

Los polímeros adecuados de etileno que contienen carbonilo iniciados por radicales libres a alta presión, tales como interpolímeros de etileno y ácido acrílico para uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención se pueden fabricar por cualquier técnica conocida en la técnica, incluyendo los métodos enseñados por Thomson y Waples en las patentes de EE.UU. 3.520.861, 4.988.781; 4.599.392 y 5.384.373.

Los interpolímeros de etileno y acetato de vinilo adecuados para el uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención están disponibles comercialmente en diversos proveedores, que incluyen Exxon Chemical Company y Du Pont Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno/acrilato de alquilo adecuados para el uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención están disponibles comercialmente en diversos proveedores. Los interpolímeros de etileno/ácido acrílico adecuados para el uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company bajo la denominación PRIMACOR. Los interpolímeros de etileno/ácido metacrílico adecuados para el uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención están disponibles comercialmente en Du Pont Chemical Company bajo la denominación NUCREL.

Los polímeros de polietileno clorado (CPE), especialmente polímeros de polietileno sustancialmente lineales clorados, para el uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención se pueden preparar clorando polietileno de acuerdo con técnicas bien conocidas. Preferiblemente, el polietileno clorado comprende una cantidad igual a o mayor que 30 por ciento en peso de cloro. Los polietilenos clorados adecuados para el uso como polímeros de mezcla en la práctica de esta invención son suministrados comercialmente por The Dow Chemical Company bajo la denominación TYRIN.

También se pueden preparar fibras bicomponente a partir de los copolímeros P/E* de esta invención. Tales fibras bicomponente tienen el polímero de polipropileno de la presente invención en al menos una parte de la fibra. Por ejemplo, en una fibra bicomponente vaina/núcleo (es decir, una en la cual la vaina rodea al núcleo), el polipropileno puede estar bien en la vaina o bien en el núcleo. Los diferentes polímeros de polipropileno de esta invención también se

pueden usar independientemente como vaina y núcleo en la misma fibra, preferiblemente donde ambos componentes sean elásticos y especialmente donde el componente de la vaina tenga un punto de fusión más bajo que el componente del núcleo. Otros tipos de fibras bicomponente están dentro del alcance de la invención también, e incluyen estructuras tales como fibras conjugadas lado con lado (por ejemplo, fibras que tienen regiones independientes de polímeros, en las que la poliolefina de la presente invención comprende al menos una región de la fibra).

La forma de las fibras no está limitada. Por ejemplo, la fibra típica tiene una forma circular en sección transversal, pero a veces las fibras tienen diferentes formas, tales como una forma trilobulada, o una forma plana (es decir, similar a una tira). Las realizaciones de fibras de esta invención no están limitadas por la forma de la fibra.

Las fibras, elásticas o no elásticas, se pueden usar con otras fibras tales como PET, náilon, algodón, Kevlartm, etc. para preparar tejidos elásticos y no elásticos.

Los tejidos preparados a partir de las fibras elásticas y/o no elásticas de esta invención incluyen telas tejidas, no tejidas y de punto. Las telas no tejidas se pueden preparar por diversos métodos, p.ej., tejidos entrelazados (o enmarañados hidrodinámicamente) como los descritos en las patentes de EE.UU. 3.485.706 y 4.939.016, cardando y uniendo térmicamente fibras "staple"; hilando fibras continuas en una operación continua; o soplando en estado fundido fibras hasta formar una tela y posteriormente calandrar o unir térmicamente la hoja resultante. Estas diversas técnicas de fabricación de tela no tejida son bien conocidas por los expertos en la técnica, y la descripción no está limitada a ningún método particular. Dentro del alcance de la invención también están incluidas otras estructuras hechas a partir de tales fibras, que incluyen, por ejemplo, mezclas de estas nuevas fibras con otras fibras (por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) o algodón).

Los artículos fabricados que se pueden preparar usando las fibras y tejidos elásticos y/o no elásticos de esta invención incluyen artículos compuestos (p.ej., pañales) que tienen partes elásticas. Por ejemplo, se construyen típicamente partes elásticas como bandas de cintura del pañal para impedir que el pañal se caiga, y como bandas de pierna para impedir las fugas (como se muestra en la patente de EE.UU. 4.381.781). A menudo, las partes elásticas promueven mejores sistemas de ajuste a las formas y/o de sujeción para una buena combinación de comodidad y fiabilidad. Las fibras y telas elásticas inventivas de esta invención también pueden producir estructuras que combinan la elasticidad con la transpirabilidad. Por ejemplo, las fibras, telas y/o películas elásticas inventivas se pueden incorporar en las estructuras descritas en la solicitud provisional de patente de EE.UU. 60/083.784, presentada el 1 de mayo de 1998.

Las fibras y tejidos elásticos inventivos se pueden usar también en diversas estructuras como las descritas en la patente de EE.UU. 2.957.512. Por ejemplo, la capa 50 de la estructura descrita en la patente de EE.UU. '512 (es decir, el componente elástico) puede ser reemplazada por las fibras y telas elásticas inventivas, especialmente donde materiales no elásticos planos, plegados, fruncidos, rizados, etc., se hacen como estructuras elásticas. La unión de las fibras y/o telas elásticas inventivas a fibras, telas u otras estructuras no elásticas se puede hacer por unión en estado fundido o con adhesivos. Se pueden producir estructuras elásticas arrugadas o fruncidas a partir de las fibras y/o telas elásticas inventivas y de componentes no elásticos plegando el componente no elástico (como se describe en la patente de EE.UU. '512) antes de la unión, pre-estirando el componente elástico antes de la unión, o encogiéndolo por calor el componente elástico después de la unión.

Los filamentos elásticos continuos como los descritos en la presente memoria se pueden usar también en aplicaciones tejidas donde se desee una alta resiliencia.

La patente de EE.UU. 5.037.416 describe las ventajas de una lámina superior ajustable a las formas usando tiras elásticas (véase el miembro 19 de la patente de EE.UU. '416). Las fibras elásticas inventivas podrían hacer la función del miembro 19 de la patente de EE.UU. '416, o se podría usar en forma de tela para proporcionar la elasticidad deseada.

Las fibras elásticas inventivas también pueden ser un componente soplado por fusión como se describe en la referencia 6 de los dibujos de la patente de EE.UU. 4.879.170.

También se pueden hacer paneles elásticos a partir de las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria, y se pueden usar, por ejemplo, como los miembros 18, 20, 14, y/o 26 de la patente de EE.UU. 4.940.464. Las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria se pueden usar también como componentes elásticos de paneles laterales de materiales compuestos (por ejemplo, la capa 86 de la patente de EE.UU. '464).

Los materiales elásticos de la presente invención también se pueden hacer permeables o transpirables por cualquier método bien conocido en la técnica, incluyendo la apertura, corte, microperforación, mezcla con fibras o espumas, adición de cargas o similares, y combinaciones de ellos. Los ejemplos de tales métodos incluyen las patentes de EE.UU. 3.156.242, 3.881.489, 3.989.867 y 5.085.654.

No sólo pueden los homo- y copolímeros de propileno isotáctico usados en la práctica de esta invención ser mezclados con uno o más de otros polímeros, sino que también pueden ser mezclados con diversos aditivos tales como agentes nucleantes, clarificantes, agentes para la rigidez y/o para la velocidad de cristalización. Estos agentes se usan de manera convencional y en cantidades convencionales.

Los polímeros P* y P/E* pueden ser sometidos a tratamientos post-reacción, p.ej. reticulación, tratamiento térmico para la disminución de la viscosidad ("vis-breaking"), y similares. El "vis-breaking" es particularmente útil para reducir la viscosidad de polímeros de alto peso molecular. Estos post-tratamientos también se usan en su manera convencional.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar diversas realizaciones de la invención. No pretenden limitar la invención, que se describe y reivindica por otra parte en la presente memoria. Todos los valores numéricos son aproximados. Cuando se da un intervalo numérico, se debe entender que las realizaciones fuera del intervalo están sin embargo dentro del alcance de la invención, a menos que se indique lo contrario. En los siguientes ejemplos, se caracterizaron diversos polímeros por varios métodos. También se obtuvieron datos de rendimiento de estos polímeros. La mayoría de los métodos o ensayos se realizaron de acuerdo con un patrón ASTM, si fuera aplicable, o procedimientos conocidos. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes son en peso. Las Figuras 12A-12J ilustran las estructuras químicas de diversos catalizadores descritos en los siguientes ejemplos.

Realizaciones específicas

Se usa tetrahidrofurano (THF), éter dietílico, tolueno, hexano, e ISOPAR E (obtenible de Exxon Chemicals) después de purgar con nitrógeno puro, seco, y del paso a través de columnas dobles cargadas con alúmina activada y catalizador de óxido metálico mixto soportado en alúmina (catalizador Q-5, disponible en Engelhard Corp). Todas las síntesis y manejo de los componentes catalíticos se realizan usando disolventes rigurosamente secados y desoxigenados en atmósferas inertes de nitrógeno o argón, usando bien caja de guantes, alto vacío, o bien técnicas de Schlenk, a menos que se indique lo contrario. El MMAO-3A, el PMAO y el PMAO-IP se pueden adquirir en Akzo-Nobel Corporation.

Síntesis de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-pentadieno)$ (Catalizador A)

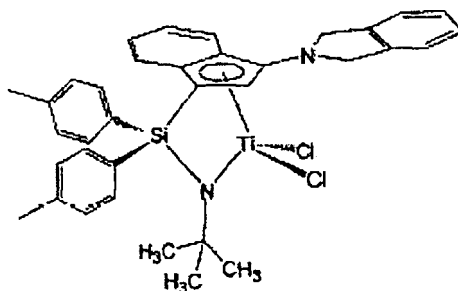
El Catalizador A se puede sintetizar según el Ejemplo 17 de la patente de EE.UU. 5.556.928.

Síntesis de $(2-metil-s-indacenil)(t-butilamido)titanio$ 1,3-pentadieno (Catalizador B)

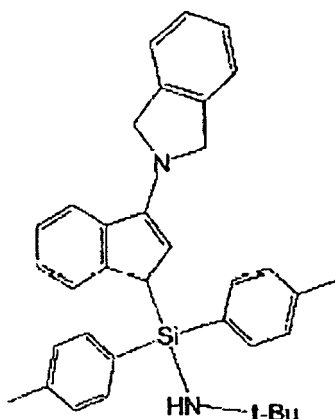
El Catalizador B se puede sintetizar según el Ejemplo 23 de la patente de EE.UU. 5.965.756.

Síntesis de $(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-p-tolil-1-((1,2,3,3a,7a-\eta)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silaminato-(2-)-N-)-dimetiltitanio$ (Catalizador C)

(1) Preparación de dicloro $(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(p-tolil)-1-((1,2,3,3a,7a-\eta)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio$



(A) Preparación de $(terc-butil)-N-(1,1-p-tolil)-1-(3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-indenil)silil)amina$



A 1,70 g (5,35 mmol) de N-(terc-butil)-N-(1-cloro-1,1-di(3-p-tolil)sililamina disuelta en 20 ml de THF se añaden 1,279 g (5,35 mmol) de sal 1-(1H-3-indenil)-1-(2,3-dihidro-1H-isoindolinil)litio disuelta en 20 ml de THF. Después de la adición, la mezcla de reacción se agita durante 9 horas y después se retira el disolvente a presión reducida. El residuo se extrae con 40 ml de hexano y se filtra. El disolvente se retira a presión reducida dando 2,806 g de producto en forma de un sólido gris.

^1H (C_6D_6) δ : 1,10 (s, 9H), 2,01 (s, 3H), 2,08 (s, 3H), 4,12 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz), 4,39 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,1$ Hz), 4,57 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 5,55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,1$ Hz), 6,9-7,22 (m, 10H), 7,56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,62 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz), 7,67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21,37, 21,43, 33,78, 41,09, 50,05, 56,56, 104,28, 120,98, 122,46, 123,84, 124,71, 124,84, 126,98, 128,29, 128,52, 129,05, 132,99, 133,68, 135,08, 135,90, 136,01, 138,89, 139,05, 139,09, 141,27, 146,39, 148,48.

(B) Preparación de N-(terc-butil)-N-(1,1-p-tolil)-1-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-indenil)silil)amina, sal de dilitio

A una disolución de hexano de 50 ml que contiene 2,726 g (5,61 mmol) de la N-(terc-butil)-N-(1,1-p-tolil)-1-(3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-indenil)silil)amina se le añaden 7,4 ml de disolución de n-BuLi 1,6 M. Durante la adición del n-BuLi, aparece un precipitado amarillo. Después de agitar durante 6 horas, el precipitado amarillo se recogió en una frita, se lavó con 2 x 25 ml de hexano y se secó a presión reducida para dar 2,262 g del producto en forma de un polvo amarillo.

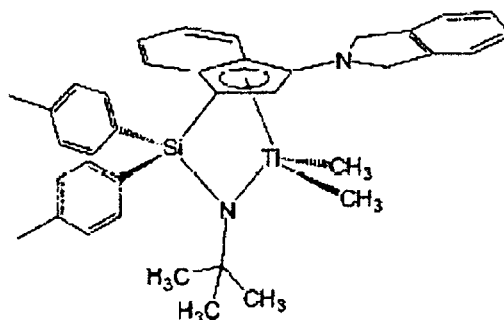
^1H (C_6D_6) δ : 1,17 (s, 9H), 2,30 (s, 6H), 4,51 (s, 4H), 6,21 (s, 1H), 6,47 (m, 2H), 6,97 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz), 7,15 (m, 2H), 7,23 (m, 2H), 7,50 (m, 1H), 7,81 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 8,07 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21,65, 38,83, 52,46, 59,82, 95,33, 112,93, 114,15, 115,78, 118,29, 122,05, 122,60, 124,16, 124,78, 126,94, 127,30, 133,06, 134,75, 137,30, 141,98, 148,17.

(C) Preparación de dicloro (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-p-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio

En la caja seca, se suspenden 1,552 g (4,19 mmol) de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ en 20 ml de THF. A esta disolución, se añaden dentro del minuto siguiente 2,206 g (4,19 mmol) de N-(terc-butil)-N-(1,1-p-tolil)-1-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-indenil)silil)amina, sal de dilitio, disuelta en 30 ml de THF. La disolución se agita entonces durante 60 minutos. Al cabo de este tiempo, se añaden 0,76 g de PbCl_2 (2,75 mmol) y se agita la disolución durante 60 minutos. Después se separa el THF a presión reducida. El residuo se extrae primero con 60 ml de cloruro de metileno y se filtra. El disolvente se retira a presión reducida dejando un sólido negro cristalino. Se añade hexano (30 ml) y se agita la suspensión negra durante 10 horas. Se recoge el sólido en una frita, se lava con 30 ml de hexano y se seca a presión reducida para dar 2,23 g del producto deseado en forma de un sólido púrpura intenso.

^1H (THF-d_8) δ : 1,40 (s, 9H), 2,46 (s, 3H), 2,48 (s, 3H), 5,07 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,3$ Hz), 5,45 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,6$ Hz), 5,93 (s, 1H), 6,95 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9,0$ Hz), 7,08 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,15-7,4 (m, 9H), 7,76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,82 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz), 8,05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF-d_8) δ : 21,71, 21,76, 33,38, 56,87, 61,41, 94,5, 107,95, 122,86, 125,77, 126,68, 127,84, 127,92, 128,40, 128,49, 129,36, 129,79, 131,23, 131,29, 135,79, 136,43, 136,73, 141,02, 141,22, 150,14.

(2) Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-p-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio



En la caja seca se disuelven 0,50 g del complejo dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-p-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (0,79 mmol) en 30 ml de éter dietílico. A esta disolución, se añaden gota a gota 1,14 ml (1,6 mmol) de MeLi (1,6 M en éter) mientras se agita a lo largo de un

ES 2 282 515 T3

período de 1 minuto. Después de completarse la adición de MeLi, se agita la disolución durante 1,5 horas. Se retira el éter dietílico a presión reducida y se extrae el residuo con 45 ml de hexano. Se retira el hexano a presión reducida dando un material cristalino rojo. Este sólido se disuelve en aproximadamente 7 ml de tolueno y 25 ml de hexano, se filtra, y se puso la disolución en el congelador (-27°C) durante 2 días. Se decanta el disolvente y los cristales resultantes se lavan con hexano frío y se secan a presión reducida para dar 156 mg de producto.

¹H (C₆D₆) δ: 0,25 (s, 3H), 0,99 (3H), 1,72 (s, 9H), 2,12 (s, 3H), 2,15 (s, 3H), 4,53 (d, 2H, ²J_{H-H} = 11,7 Hz), 4,83 (d, 2H, ²J_{H-H} = 11,7 Hz), 5,68 (s, 1H), 6,72 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 8,6 Hz, ³J_{H-H} = 6,6 Hz), 6,9-7,2 (m, 11H), 7,30 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,6 Hz), 7,71 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,5 Hz), 7,93 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz), 8,11 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz). ¹³C{¹H} (C₆D₆) δ: 21,45, 21,52, 35,30, 50,83, 56,03, 56,66, 57,65, 83,80, 105,64, 122,69, 124,51, 124,56, 125,06, 125,35, 127,33, 128,98, 129,06, 129,22, 133,51, 134,02, 134,62, 136,49, 136,84, 137,69, 139,72, 139,87, 143,84.

Síntesis de (1H-ciclopenta [1] fenantren-2-il)dimetil(t-butilamido)silano titanio dimetilo (Catalizador D)

El Catalizador D se puede sintetizar según el Ejemplo 2 de la patente de EE.UU. 6.150.297.

Síntesis de rac-[dimetilsililbis(1-(2-metil-4-fenil)indenil)]zirconio (1,4-difenil-1,3-butadieno) (Catalizador E)

El Catalizador E se puede sintetizar según el Ejemplo 15 de la patente de EE.UU. 5.616.664.

Síntesis de rac-[1,2-etanodiilbis(1-indenil)]zirconio (1,4-difenil-1,3-butadieno) (Catalizador F)

El Catalizador F se puede sintetizar según el Ejemplo 11 de la patente de EE.UU. 5.616.664.

Síntesis del Catalizador G

Hafnio tetrakisdimetilamina. La reacción se prepara dentro de una caja seca. Un matraz de fondo redondo de 500 ml que contiene una barra de agitación se carga con 200 ml de tolueno y LiNMe₂ (21 g, 95%, 0,39 mol). Se añade lentamente HfCl₄ (29,9 g, 0,093 mol) durante 2 h. La temperatura alcanza 55°C. La mezcla se agita durante una noche a temperatura ambiente. Se retira por filtración el LiCl. El tolueno se retira cuidadosamente del producto por destilación. La purificación final se consigue por destilación con una línea de transferencia a vacío unida a un matraz receptor frío (-78°C). Este procedimiento se realiza fuera de la caja seca en una línea Schlenk. El material se destila a 110-120°C, a 300-600 micrómetros. Los 19,2 g del sólido blanco se recogen.

2-formil-6-naftilpiridina. Dentro de una caja seca, se disuelve ácido naftilborónico (9,12 g, 53,0 mmol) y Na₂CO₃ (11,64 g, 110 mmol) en 290 ml de H₂O/MeOH 4:1 desgasificado. Esta disolución se añade a una disolución de 8 g (43 mmol) de 2-bromo-6-formilpiridina y 810 mg (0,7 mmol) de Pd(PPh₃)₄ en 290 ml de tolueno desgasificado. El reactor cargado se retira de la caja seca, mientras está bajo un manto de N₂, y se conecta a la línea de N₂ proveniente del tanque de nitrógeno líquido existente en las instalaciones. La disolución bifásica se agita vigorosamente y se calienta hasta 70°C durante 4 h. Al enfriarse hasta la temperatura ambiente, la fase orgánica se separa. La capa acuosa se lava con 3 x 75 ml de Et₂O. Los extractos orgánicos combinados se lavan con 3 x 100 ml de H₂O y 1 x 100 ml de salmuera, y se secan sobre Na₂SO₄. Después de retirar los volátiles a vacío, el aceite amarillo claro resultante se purifica mediante trituración con hexanos. El material aislado se recrystaliza desde una disolución de hexano caliente y al final proporciona 8,75 g, 87% de rendimiento. p.f. 65-66°C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7,2-8,3 (m, 10H), 10,25 (s, 1H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃) 120,3, 125,64, 125,8, 126,6, 127,26, 128,23, 129,00, 129,74, 130,00, 131,39, 134,42, 137,67, 137,97, 153,07, 160,33, 194,23 ppm.

6-naftilpiridin-2-(2,6-diisopropilfenil)imina: Un matraz de fondo redondo de 3 cuellos, de 500 ml, seco, se carga con una disolución de 5,57 g (23,9 mmol) de 2-formil-6-naftilpiridina y 4,81 g (27,1 mmol) de 2,6-diisopropilanilina en 238 ml de THF anhidro que contiene tamices moleculares de 3Å (6 g) y 80 mg de p-TsOH. La carga del reactor se realiza en atmósfera de N₂. El reactor está equipado con un condensador, un agitador mecánico en cabeza y un alojamiento de termopar. Se calienta la mezcla a reflujo en atmósfera de N₂ durante 12 h. Después de la filtración y la retirada de los volátiles a vacío, el aceite marrón, en bruto se tritura con hexanos. El producto se retira por filtración y se aclara con hexanos fríos. El sólido blanquecino claro pesa 6,42 g. No se realiza purificación adicional. p.f. 142-144°C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 1,3 (d, 12 H), 3,14 (m, 2H), 7,26 (m, 3H), 7,5-7,6 (m, 5H), 7,75-7,8 (m, 3H), 8,02 (m, 1H), 8,48 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃) 23,96, 28,5, 119,93, 123,50, 124,93, 125,88, 125,94, 126,49, 127,04, 127,24, 128,18, 128,94, 129,7, 131,58, 134,5, 137,56, 137,63, 138,34, 148,93, 154,83, 159,66, 163,86 ppm.

(6-naftil-2-piridil)-N-(2,6-diisopropilfenil)bencilamina: Un matraz de 3 cuellos, de 250 ml, equipado con agitador mecánico y una purga de N₂, se carga con 6-naftilpiridin-2-(2,6-diisopropilfenil)imina (6,19 mg, 15,8 mmol) y 80 ml de Et₂O anhidro, desgasificado. La disolución se enfría hasta -78°C mientras se añade gota a gota una disolución de fenil-litio (13,15 ml de 1,8 M en ciclohexano, 23,7 mmol) durante 10 min. Después de calentar hasta la temperatura ambiente durante 1 h, la disolución se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. La reacción se calma entonces con ~50 ml de NH₄Cl acuoso. La capa orgánica se separa, se lava con salmuera y H₂O, después se seca sobre Na₂SO₄. Usando el sistema de cromatografía Biotage (columna # FK0-1107-19073, 5% de THF/95% de hexanos), el producto

ES 2 282 515 T3

es aislado en forma de un aceite incoloro. La cromatografía se realiza disolviendo el aceite en bruto en 50 ml de hexanos. La purificación se realiza en lotes de 2 x ~25 ml, usando la mitad de la disolución madre de hexano para cada ejecución. Se aíslan 7,0 g del aceite (93% de rendimiento).

5 ^1H NMR (CDCl_3) δ 0,90 (d, 12 H), 3,0 (m, 2H), 4,86 (s, 1H), 5,16 (s, 1H), 7,00 (m, 3H), 7,1-7,6 (m, 12H), 7,8-7,88 (m, 2H), 7,91-7,99 (d, 1H) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3) 24,58, 28,30, 70,02, 121,14, 123,62, 123,76, 123,95, 125,71, 126,32, 126,55, 126,74, 127,45, 128,04, 128,74, 129,47, 131,66, 134,49, 137,4, 138,95, 142,68, 143,02, 143,89, 159,36, 162,22 ppm.

10 *Catalizador G- $(\text{Nme}_2)_3$* : La reacción se realiza dentro de una caja seca. Se carga un matraz de fondo redondo de 100 ml con $\text{Hf}(\text{Nme}_2)_4$ (2,5 g, 5,33 mmol), 30 ml de pentano y una barra de agitación. La amina 1 se disuelve en 40 ml de pentano, después se añade a la disolución agitada de $\text{Hf}(\text{Nme}_2)_4$. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 h (una noche). El sólido amarillo claro se separa por filtración y se aclara con pentano frío. El peso en seco del polvo es 2,45 g. Se recoge un segundo cultivo del filtrado, que pesa 0,63 g. El rendimiento global es 74%.

15 ^1H NMR (C_6D_6) δ 0,39 (d, 3H, $J = 6$, 77 Hz), 1,36 (d, 3H, $J = 6,9$ Hz), 1,65 (d, 3H, $J = 6,68$ Hz), 1,76 (d, 3H, $J = 6,78$ Hz), 2,34 (br s, 6H), 2,80 (br s, 6H), 2,95 (br s, 6H), 3,42 (m, 1H, $J = 6,8$ Hz), 3,78 (m, 1H, $J = 6$, 78 Hz), 6,06 (s, 1H), 6,78 (m, 2H), 6,94 (m, 1H), 7,1-7,4 (m, 13H), 7,8 (m, 2H) ppm.

20 *Catalizador G*: La reacción se realiza dentro de una caja seca. Se carga un matraz de fondo redondo de 100 ml con 70 ml de pentano y 15 ml de una disolución de trimetilaluminio 2,0 M en hexano. La disolución se enfría a -40°C . El compuesto de trisamida de hafnio de la reacción anterior (1,07, g 1,28 mmol) se añade en pequeñas porciones durante 5-10 minutos. Tras la adición, se forma un residuo gelatinoso blanco. Después de 45-60 min la reacción se vuelve amarilla con un polvo amarillo, fino, que precipita de la mezcla. Después de un tiempo de reacción total de 2,5 h, la mezcla se filtra y se aíslan 615 mg de Catalizador G en forma de un polvo amarillo brillante. No se realiza purificación adicional.

25 ^1H NMR (C_6D_6) δ 0,51 (d, 3H, $J = 6,73$ Hz), 0,79 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 1,28 (d, 3H, $J = 6,73$ Hz), 1,53 (m, 6H), 3,37 (m, 1H, $J = 6,75$ Hz), 3,96 (m, 1H, $J = 6,73$ Hz), 6,05 (s, 1H), 6,50 (d, 1H, $J = 7,75$ Hz), 6,92 (t, 1H, $J = 7,93$ Hz), 7,1-7,59 (m, 12H), 7,6 (d, 1H), 7,8-8,0 (m, 2H), 8,3 (m, 1H), 8,69 (d, 1H, $J = 7,65$ Hz) ppm.

Síntesis del Catalizador H

35 A una disolución de 9-bromofenantreno (10,36 mg, 41 mmol) en 132 ml de Et_2O anhidro, desgasificado, enfriada hasta -40°C , se añaden en atmósfera de N_2 27 ml (43,2 mmol) de una disolución de $n\text{-BuLi}$ 1,6 M en hexanos. La disolución se agita para mezclar y se deja reaccionar a -40°C durante 3 horas, durante las cuales precipitaron cristales incoloros de la disolución. El 9-fenantrenil-litio se añade en forma de suspensión a una disolución bien mezclada de 6-naftilpiridin-2-(2,6-diisopropilfenil)imina (10,6 g, 27,04 mmol) en 130 ml de Et_2O enfriada hasta -40°C . Después de calentar hasta la temperatura ambiente durante 1 h, la disolución se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. La reacción se calma entonces con NH_4Cl acuoso, y se somete a un tratamiento acuoso/orgánico. Los lavados orgánicos se combinan y se secan sobre Na_2SO_4 . Tras la retirada de los volátiles con evaporación rotatoria, el producto precipita de la disolución. Los sólidos aislados se aclaran con hexanos fríos. El material se seca a vacío durante una noche a 70°C usando el sistema de vacío existente en las instalaciones. El material seco se aísla en forma de un sólido blanco, que pesa 12,3 g para un rendimiento de 80%. Se aísla un segundo cultivo que pesa 0,37 g. p.f. 166-168°C.

45 ^1H NMR (C_6D_6) δ 1,08 (dd, 12H), 3,43 (m, 2H), 5,47 (m, 1H), 6,16 (d, 1H), 7,0-7,8 (m, 14H), 8,2 (d, 1H), 8,5-8,6 (m, 4H), ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3) 24,68, 28,22, 68,87, 120,56, 122,89, 123,63, 123,73, 124,07, 124,1, 125,5, 125,59, 126,24, 126,42, 126,52, 126,76, 126,83, 126,9, 127,05, 127,14, 128,0, 128,55, 129,49, 129,55, 130,67, 130,71, 131,52, 131,55, 132,24, 134,39, 137,57, 143,31, 159,1, 162 ppm.

50 *Catalizador H- $(\text{Nme}_2)_3$* : Dentro de una caja seca, seis reactores diferentes de tubo de vidrio a presión, con tapa de tornillo de teflón, se cargan cada uno con $\text{Hf}(\text{Nme}_2)_4$ (1,55 g, 4,37 mmol, total 9,3 g, 26,2 mmol), 10 ml de tolueno y el ligando aislado del procedimiento anterior (2,1 g, 3,68 mmol, total 12,6 g, 22,1 mmol). Los reactores, sellados herméticamente, se retiran de la caja seca y se colocan en un bloque calentador con la temperatura ajustada en 125°C . 55 Los tubos reactores se calientan durante una noche (~16 h). Los tubos enfriados se llevan a la caja seca y los contenidos de los tubos reactores se combinan en un matraz de fondo redondo de 500 ml. El matraz se pone a vacío para retirar la dimetilamina y el tolueno. El sólido amarillo/verde claro que queda se aclara con ~125 ml de pentano frío y se filtra, proporcionando 13,6 g de un polvo amarillo claro para un rendimiento de 65%.

60 *Catalizador H*: La reacción se realiza dentro de una caja seca. Se carga un frasco de 500 ml con 250 ml de pentano y la amida de hafnio aislada en el procedimiento bosquejado inmediatamente antes (13,6 g, 15,5 mmol). Se enfría la mezcla hasta -40°C . A la mezcla agitada se añaden lentamente 70 ml de una disolución de trimetilaluminio 2,0 M (140 mmol) en hexano. Después de 3 h la reacción se vuelve amarilla, con un polvo amarillo, fino, que precipita de la mezcla. La mezcla se enfría después hasta -40°C y se filtra. El producto recogido inicialmente se aclara con 2 x 60 ml de pentano frío. Se aíslan 10,24 g de Catalizador H (84% de rendimiento) con una pureza de >99% por ^1H NMR.

ES 2 282 515 T3

Síntesis de Borato de armeanio [tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilbis(sebo hidrogenado-alkil)amonio]

El borato de armeanio se puede preparar a partir de ARMEEN[®] M2HT (disponible en Akzo-Nobel), HCl, y Li [B (C₆F₅)₄] según el Ejemplo 2 de la patente de EE.UU. 5.919.983.

Procedimiento general de copolimerización continua en disolución de propileno/etileno en reactor de 3,8 litros

Se suministra disolvente de tolueno purificado, etileno, hidrógeno y propileno a un reactor de 3,8 litros equipado con una camisa para el control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de masa-flujo. Una bomba con diafragma de velocidad variable controla el caudal de disolvente y aumenta la presión del disolvente hacia el reactor. La alimentación de propileno se mide mediante un medidor de masa-flujo y el flujo se controla mediante una bomba con diafragma de velocidad variable. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de inundación para la línea de inyección del catalizador y el agitador del reactor. El disolvente restante se combina con etileno e hidrógeno y se envía al reactor. La corriente de etileno se mide con un medidor de masa-flujo y se controla con una válvula de control Research. Se usa un controlador de masa-flujo para enviar hidrógeno a la corriente de etileno a la salida de la válvula de control de etileno. La temperatura del disolvente/monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de que entre en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones de componentes catalíticos se miden usando bombas y medidores de masa-flujo, y se combinan con el disolvente de inundación de catalizador. Esta corriente entra en el fondo del reactor, pero en un orificio diferente que la corriente de monómero. El reactor es puesto en marcha lleno de líquido a 3,5 MPa manométricos con agitación vigorosa. El flujo de proceso es de entrada por el fondo y salida por la parte superior. Todas las líneas de salida del reactor están calentadas ("traceadas") por vapor y aisladas. La polimerización se detiene con la adición de una pequeña cantidad de agua, y se pueden añadir otros aditivos y estabilizadores en este punto. La corriente fluye a través de un mezclador estático y un intercambiador de calor con el fin de calentar la mezcla disolvente/polímero. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se retiran a presión reducida, y el producto se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizador. La hebra extruida se enfría en agua y se corta en gránulos. El funcionamiento del reactor se controla con un ordenador de control de procesos.

Ejemplo 1

Polimerización de propileno/etileno usando el catalizador E de metalloceno (Comparativo)

Se empleó el procedimiento general para la polimerización continua en disolución en reactor de 3,8 litros bosquejado anteriormente. Se preparó una disolución catalítica que contenía 2,6 ppm de Zr del Catalizador E y se añadió a un tanque de almacenamiento de catalizador de 4 L. Esta disolución se combinó en una corriente continua con una corriente continua de una disolución que contenía tetrakis(pentafluorofenil)borato de Armeanio en tolueno y una corriente continua de una disolución de PMAO-IP en tolueno para dar una relación de Ti:B:Al total de 1:1,2:30. La disolución catalítica activada se alimentó de manera continua hacia el reactor a una velocidad suficiente para mantener la temperatura del reactor a aproximadamente 80 grados C y una velocidad de producción de polímero de aproximadamente 1,36 kilogramos a la hora. La disolución de polímero se retiró de manera continua de la salida del reactor y se puso en contacto con una disolución que contenía 100 ppm de agua para cada parte de la disolución de polímero, y estabilizadores del polímero (es decir, 1000 ppm de Irgaphos 168 y 1000 ppm de Irganox 1010 por parte del polímero). La corriente de salida resultante se mezcló, se calentó en un intercambiador de calor, y la mezcla se introdujo en un separador, donde el polímero fundido fue separado del disolvente y los monómeros sin reaccionar. El polímero fundido resultante fue extruido y cortado en gránulos después de ser enfriado en un baño de agua. Para este ejemplo, la relación propileno a etileno fue 22,0. Se recogieron muestras de producto durante periodos de tiempo de 1 hora, tiempo después del cual se determinó la velocidad de flujo en fusión para cada muestra. La Figura 7 es una ¹³C NMR del Ejemplo Comparativo 1, y demuestra la ausencia de picos de regio-error en la región alrededor de 15 ppm.

Ejemplos 2-6

Los Ejemplos 2-6 se realizaron de manera similar al Ejemplo 1, excepto cuando se indica lo contrario en las Tablas 2-6-1 y 2-6-2 a continuación. El Catalizador E está en la lista para fines comparativos. La Figura 6 es el espectro de ¹³C NMR del producto copolimérico de propileno/etileno del Ejemplo 2.

Las Figuras 2A y 2B muestran una comparación de los trazos de calentamiento por DSC de los copolímeros de propileno/etileno del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2.

ES 2 282 515 T3

TABLA 2-6-1

Condiciones de polimerización

Ejemplo	Temp. del reactor °C	FLUJO DEL DISOLVENTE (Kg/h)(LB/H)	FLUJO DE C2 (Kg/h)(LB/H)	FLUJO DE C3 (Kg/h)(LB/H)	FLUJO DE H2 (cm ³ estándar/min)	VELOCIDAD DE PRODUCCIÓN DEL POLÍMERO (Kg/h) (LBS/H)
1 (comparativo)	80,5	16,3 (36,0)	0,22 (0,50)	4,99 (11,00)	0	1,41 (3,13)
2	80,5	15,0 (33,0)	0,09 (0,20)	2,72 (6,00)	20,8	1,57 (3,47)
3	80,1	11,8 (26,0)	0,05 (0,10)	2,72 (6,00)	14,1	1,40 (3,09)
4	79,9	11,8 (26,0)	0,09 (0,20)	2,72 (6,00)	20,1	1,47 (3,25)
5	80,0	11,8 (26,0)	0,14 (0,30)	2,72 (6,00)	26,1	1,43 (3,16)
6	80,3	11,8 (26,0)	0,18 (0,40)	2,72 (6,00)	32,1	1,51 (3,32)

TABLA 2-6-2

Conversión de monómero y actividad

Ejemplo	Catalizador	relación C3/C2	conversión de propileno	conversión de etileno	concentración de catalizador ppm (metal)	eficacia g de metal por g de polímero
1 (comparativo)	E	22,00	25,7%	64,8%	2,6	6,145,944
2	G	30,17	53,1%	99,1%	25,6	235,823
3	H	61,07	48,7%	98,4%	55,0	225,666
4	H	30,34	49,7%	99,0%	55,0	259,545
5	H	20,17	46,8%	98,6%	55,0	259,282
6	H	15,00	48,0%	98,7%	55,0	278,579

TABLA 2-6-3

Sumario de datos de análisis del polímero

Ejemplo	VFF (g/10 min)	Densidad (kg/dm ³)	Crist. (%) a partir de la densidad	DSC Tg (°C)	Tc,o (°C)	Tc,p (°C)
1	72	0,8809	37,9	-26,1	52,3	47,6
2	1,7	0,8740	29,6	-24,8	59,0	49,3
3	2,2	0,8850	42,8	-10,0	76,6	64,5
4	2,3	0,8741	29,7	-23,2	50,8	41,6
5	2	0,8648	18,3	-27,1	30,4	10,9
6	2,0	0,8581	9,9	-29,6	-	-

ES 2 282 515 T3

TABLA 2-6-4

Sumario de datos de análisis del polímero, continuación

Ejemplo	ΔH_c (J/g)	Crist. (%) (a partir de H_c)	$T_{m,p}$ (°C)	$T_{m,e}$ (°C)	ΔH_f (J/g)	Crist. (%) (de H_f)
1	40,8	24,7	91,9	114,3	52,1	31,6
2	27,1	16,4	64,5	128,9	38,0	23,0
3	45,0	27,3	102,2	145,7	65,3	39,6
4	30,6	18,5	67,4	145,6	42,9	26,0
5	8,7	5,3	50,0	119,4	13,0	7,9
6	-	-	-	-	-	-

TABLA 2-6-5

Sumario de datos de análisis del polímero, continuación

Ejemplo	Etileno (% en peso)*	Etileno (% en moles)*	Regio-errores 14-16 ppm (% en moles)	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	DPM
1	9,5	13,6	0,00	58,5	117,4	2,0
2	8,2	11,8	0,24	132,6	315,7	2,4
3	5,6	8,2	0,46	146,0	318,3	2,2
4	8,2	11,8	0,34	138,5	305,7	2,2
5	11,1	15,8	0,35			
6	13,2	18,8	0,37	127,5	306,8	2,4

TABLA 2-6-6

Sumario de datos de análisis del polímero, continuación

Ejemplo	% mm*	% mr*	% n*
1	98,55	0	1,45
2	98,23	1,09	5,68
3	94,3	2,21	3,43
4	96,37	0	3,63
5	95,3	0,0	4,66
6	95,17	0	4,83

* PPE + EPE corregido

Ejemplo 7

Este ejemplo demuestra el cálculo de los valores B para ciertos de los Ejemplos descritos en la presente memoria. El polímero del Ejemplo Comparativo 1 se analiza como sigue. Los datos se recogieron usando un espectrómetro Varian UNITY Plus de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100,4 MHz. Los parámetros de adquisición se seleccionaron para asegurar la adquisición de datos cuantitativos de ^{13}C en presencia del agente de relajación. Los datos se adquirieron usando desacoplamiento selectivo ^1H , 4000 transiciones por fichero de datos, un retardo de repetición de pulso de 7 s, anchura espectral de 24,200 Hz y un tamaño de fichero de puntos de datos 32K, con el cabezal de la sonda calentado hasta 130°C. La muestra se preparó añadiendo aproximadamente 3 ml de

ES 2 282 515 T3

una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a una muestra de 0,4 g en un tubo de RMN de 10 mm. El espacio de cabeza del tubo se purgó de oxígeno por desplazamiento con nitrógeno puro. La muestra se disolvió y homogeneizó calentando el tubo y su contenido hasta 150°C con reflujo periódico iniciado por pistola de calor.

Después de la recogida de datos, los desplazamientos químicos fueron referenciados internamente a la pentada mmmm a 21,90 ppm.

Para copolímeros de propileno/etileno, se usa el siguiente procedimiento para calcular el tanto por ciento de etileno en el polímero. Las regiones integrales se determinan como sigue:

TABLA 7-1

Regiones integrales para calcular el % de etileno

Denominación de la región	ppm	Área integral
A	44 – 49	259,7
B	36 – 39	73,8
C	32,8 – 34	7,72
P	31,0 – 30,8	64,78
Q	Pico a 30,4	4,58
R	Pico a 30	4,4
F	28,0 – 29,7	233,1
G	26 – 28,3	15,25
H	24 – 26	27,99
I	19 – 23	303,1

La Región D se calcula como sigue: $D = P \times (G \times Q)/2$.

La Región E se calcula como sigue: $E = R + Q + (G \times Q)/2$.

Las triadas se calculan como sigue:

TABLA 7-2

Cálculo de triadas

$$PPP = (F + A - 0,5 D)/2$$

$$PPE = D$$

$$EPE = C$$

$$EEE = (E - 0,5 G)/2$$

$$PEE = G$$

$$PEP = H$$

$$\text{Moles de P} = (B + 2A)/2$$

$$\text{Moles de E} = (E + G + 0,5B + H)/2$$

Para este ejemplo, el % en moles de etileno se calcula que es 13,6% en moles.

Para este ejemplo, las fracciones molares de triadas se calcula que son como sigue:

ES 2 282 515 T3

TABLA 7-3

Cálculo de triadas en moles

$$PPP = 0,6706$$

$$PPE = 0,1722$$

$$EPE = 0,0224$$

$$EEE = 0,0097$$

$$PEE = 0,0442$$

$$EPE = 0,0811$$

A partir de esto, el valor B se calcula que es $(0,172 + 0,022 + 0,044 + 0,081)/2 = 1,36$

De manera similar, los valores B para los siguientes ejemplos se calcula que son:

TABLA 7-4

Cálculo del valor B

Ejemplo	Valor B
Comparativo 1	1,6
2	1,68
3	1,7
4	1,78
6	1,7

Ejemplo 8

La Tabla 8 es un sumario que muestra el índice de asimetría, S_{ix} , para muestras inventivas y de la técnica anterior. Todas las muestras se prepararon y midieron como se describe en la Tabla C en la Descripción de las Realizaciones Preferidas y los parámetros titulados usados para TREF. Los copolímeros de la invención tienen un índice de asimetría mayor que (-1,2). Los resultados de la Tabla 8 se representan gráficamente en la Figura 11.

Los ejemplos inventivos muestran resultados inusuales e inesperados cuando se examinan por TREF. Las distribuciones tienden a cubrir un intervalo de temperaturas de elución grande, mientras que, al mismo tiempo, dan un pico estrecho, prominente. Además, sobre un amplio intervalo de incorporación de etileno, el pico de temperatura, T_{max} , está cerca de 60°C a 65°C. En la técnica anterior, para niveles similares de incorporación de etileno, este pico se mueve a temperaturas de elución más altas con incorporación de etileno más baja.

Para catalizadores de metalloceno convencionales la relación aproximada de la fracción molar de propileno, X_p , a la temperatura de elución TREF para el pico máximo, T_{Max} , viene dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Log}_e(X_p) = -289/(273 + T_{max}) + 0,74$$

Para los copolímeros inventivos, el logaritmo natural de la fracción molar de propileno, $\text{Ln}P$, es mayor que la de los metallocenos convencionales, como se muestra en esta ecuación:

$$\text{Ln}P > -289/(273 + T_{max}) + 0,75$$

TABLA 8

Sumario de resultados del índice de asimetría

Muestra de P/E* N°	Tipo de catalizador	Contenido en etileno (% en moles)	Temperatura de elución del Pico máximo (°C)	Six
8-1	Catalizador H	8,2	61,4	0,935
8-2	Catalizador J	8,9	60,8	-0,697
8-3	Catalizador J	8,5	61,4	-0,642
8-4	Catalizador J	7,6	65,0	0,830
8-5	Catalizador J	7,6	65,0	0,972
8-6	Catalizador J	8,6	61,4	0,804
8-7	Catalizador J	9,6	60,2	-0,620
8-8	Catalizador J	12,4	60,2	0,921
8-9	Catalizador J	8,6	60,8	-0,434
8-10	Catalizador J	8,6	62,0	1,148
8-11	Catalizador H	—	57,8	1,452
8-12	Catalizador J	—	78,2	1,006
8-13	Catalizador H	4,4	80,0	-1,021
8-14	Catalizador E	7,6	80,6	-1,388
8-15	Catalizador E	10,0	70,4	-1,278
8-16	Catalizador E	10,7	66,2	-1,318
8-17	Catalizador F	11,1	69,2	-1,296
8-18	Catalizador E	10,6	65,6	-1,266

Ejemplo 9

El análisis por calorimetría de barrido diferencial muestra que los copolímeros de propileno/etileno producidos por un procedimiento de polimerización en disolución usando un catalizador no metalocénico de ligando piridil-amina de centro metálico tienen un comportamiento de fusión que difiere de modo sorprendente de los copolímeros de propileno/etileno producidos por procedimientos de polimerización con metallocenos que se conocen en la técnica. El diferente comportamiento de fusión de estos copolímeros, comparado con el de los copolímeros que se conocen en la técnica, no sólo demuestra la novedad de estos materiales, sino que también se puede usar para inferir ciertas ventajas de estos materiales para algunas aplicaciones. Los nuevos aspectos del comportamiento de fusión de estos copolímeros y su utilidad asociada se discuten más adelante, después de describir primero el método de análisis por DSC.

Cualquier material volátil (p.ej., disolvente o monómero) se retira del polímero antes del análisis por DSC. Una pequeña cantidad de polímero, típicamente cinco a quince miligramos, se pesa de manera exacta en un cazo de aluminio para DSC con tapa. Son adecuados los cazos de tipo hermético o estándar. El cazo, que contiene la muestra, se pone entonces en un lado de la celda DSC, con un cazo vacío con tapa colocado en el lado de referencia de la celda DSC. La celda DSC se cierra entonces, con una purga lenta de gas nitrógeno a través de la celda durante el ensayo. Después la muestra se somete a una secuencia programada de temperaturas que tiene típicamente tanto segmentos isotérmicos como segmentos donde la temperatura se programa para que aumente o disminuya a una velocidad constante. Todos los resultados que se presentan en la presente memoria se obtuvieron usando instrumentos de DSC de tipo flujo calorífico, fabricados por TA Instruments (p.ej., Modelo 2910 DSC). Los principios de medición que subyacen en la DSC con flujo calorífico se describen en la página 16 de Turi, *ibid.* Las señales principales generadas por tales instrumentos son la temperatura (unidades: °C) y el flujo calorífico diferencial (unidades: vatios) hacia la muestra o hacia fuera de la muestra (es decir, en relación con la referencia) en función del tiempo transcurrido. La fusión es endotérmica e implica un exceso de flujo calorífico hacia la muestra en relación con la referencia, mientras que la cristalización es exotérmica e implica un exceso de flujo calorífico hacia fuera de la muestra. Estos instrumentos se calibran usando indio y otros patrones de fusión estrecha. La calibración asegura que la escala de temperatura es correcta, y la corrección apropiada de pérdidas de calor inevitables.

Los programas de temperatura para análisis por DSC de polímeros semicristalinos implican varias etapas. Aunque los programas de temperatura usados para generar los datos presentados en la presente memoria difirieron en algunos detalles, las etapas críticas se mantuvieron constantes en todo momento. La primera etapa es un calentamiento inicial

hasta una temperatura suficiente para fundir completamente la muestra; para homopolímeros y copolímeros de polipropileno, esta es 210°C o superior. Esta primera etapa también ayuda a asegurar un excelente contacto térmico de la muestra de polímero con el cazo. Aunque detalles de esta primera etapa difirieron para los datos presentados en la presente memoria -por ejemplo, la velocidad de calentamiento, la temperatura superior y el tiempo de retención en la temperatura superior- en todos los casos las opciones fueron suficientes para conseguir los objetivos principales de esta etapa, de llevar todas las muestras hasta un punto de partida común completamente fundido, con un buen contacto térmico. La segunda etapa implica enfriar a una velocidad constante de 10°C/min desde una temperatura superior de al menos 210°C hasta una temperatura inferior de 0°C o menos. La temperatura inferior se elige para que esté en o ligeramente por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero de propileno particular. La velocidad de cristalización llega a ser muy lenta en la temperatura de transición vítrea; por tanto, un enfriamiento adicional tendrá poco efecto sobre el grado de cristalización. Esta segunda etapa sirve para proporcionar una condición de cristalización estándar, antes de examinar el comportamiento de fusión posterior. Después de un breve mantenimiento en este límite inferior de temperatura, típicamente uno a tres minutos, comienza la tercera etapa. La tercera etapa implica calentar la muestra desde una temperatura de 0°C o inferior (es decir, la temperatura final de la etapa previa) hasta 210°C o superior a una velocidad constante de 10°C/min. Esta tercera etapa sirve para proporcionar una condición de fusión estándar, precedida por una condición de cristalización estándar. Todos los resultados del comportamiento de fusión presentados en la presente memoria se obtuvieron a partir de esta tercera etapa, es decir, a partir de la segunda fusión de la muestra.

Los datos de salida de la DSC consisten en tiempo (s), temperatura (°C), y flujo calorífico (vatios). Las etapas posteriores en el análisis de los endotermos de fusión son como sigue. Primero, el flujo calorífico se divide por la masa de la muestra para dar el flujo calorífico específico (unidades: W/g). En segundo lugar, se construye una línea de base y se resta del flujo calorífico específico para dar el flujo calorífico restado de la línea de base. Para los análisis presentados en la presente memoria, se usa una línea de base lineal. El límite inferior de temperatura para la línea de base se elige como un punto en el lado de temperatura alta de la transición vítrea. El límite superior de temperatura para la línea de base se elige como una temperatura 5-10°C por encima de la conclusión del endotermo de fusión. Aunque una línea de base lineal es teóricamente no exacta, ofrece mayor facilidad y consistencia de análisis, y el error introducido es relativamente pequeño para muestras con calores específicos de fusión de 15-20 Julios por gramo o superiores. Emplear una línea de base lineal en lugar de una línea de base teóricamente más correcta no afecta sustancialmente a ninguno de los resultados o conclusiones presentados más adelante, aunque se esperaría que los detalles finos de los resultados cambiaran con una prescripción diferente de la línea de base instrumental.

Hay varias cantidades que se pueden extraer de los datos de fusión por DSC. Las cantidades que son particularmente útiles en la demostración de las diferencias o similitudes entre diferentes polímeros son: (1) la temperatura pico de fusión, $T_{\max}$ (°C), que es la temperatura a la cual el flujo calorífico restado a la línea de base es un máximo (aquí la convención es que el flujo calorífico hacia la muestra es positivo); (2) el calor específico de fusión, Δh_m (J/g), que es el área bajo el endotermo de fusión obtenido integrando el flujo calorífico restado a la línea de base (dq/dt) (W/g) frente al tiempo entre los límites de la línea de base; (3) el flujo calorífico específico (dq/dt)_{max} (W/g) en la temperatura pico de fusión; (4) el flujo calorífico específico pico normalizado por el calor específico de fusión, $\{(dq/dt)_{\max}/\Delta h_m\}$ (s⁻¹); (5) el primer momento T_1 del endotermo de fusión, definido y calculado como se describe más adelante; (6) la varianza V_1 (°C²) del endotermo de fusión en relación con el primer momento T_1 , definida y calculada como se describe más adelante; y (7) la raíz cuadrada de la varianza, $V_1^{1/2}$ (°C), que es una medida de la anchura del endotermo de fusión.

El tratamiento del endotermo de fusión como una distribución es una manera útil de cuantificar su anchura. La cantidad que se distribuye en función de la temperatura es el flujo calorífico restado de la línea de base (dq/dt). Que esta es también una distribución de temperatura se hace explícito usando la regla de cálculo, $(dq/dt) = (dq/Dt) (Dt/dt)$ donde (Dt/dt) es la velocidad de calentamiento. La definición estándar del primer momento T_1 de esta distribución viene dada por la siguiente ecuación, donde las integraciones se llevan a cabo entre los límites de la línea de base. Todas las integraciones se realizan de la manera más fiable como (dq/dt) frente al tiempo, a diferencia de la alternativa (dq/Dt) frente a la temperatura. En la siguiente ecuación, (dq/dt) y T son el flujo calorífico específico y la temperatura en el tiempo t .

$$T_1 = \frac{\int T \cdot (dq/dt) dt}{\int (dq/dt) dt}$$

La varianza V_1 relativa al primer momento se define de manera estándar entonces como:

$$V_1 = \frac{\int (T - T_1)^2 \cdot (dq/dt) dt}{\int (dq/dt) dt}$$

Tanto V_1 como $V_1^{1/2}$ son medidas de la anchura del endotermo de fusión.

Los resultados de los análisis por DSC tanto de los polímeros inventivos como de los comparativos se muestran en la Tabla 9-1. Todas las muestras son copolímeros de propileno/etileno. Los polímeros 1-12 se prepararon usando el Catalizador H en un procedimiento en disolución. Los polímeros 13 a 21 se prepararon con el Catalizador E en un procedimiento en disolución. Una idea de la precisión del método experimental más el procedimiento de análisis de

ES 2 282 515 T3

datos está proporcionada por replicados (polímeros 15 y 17) y por la consistencia de los resultados para conjuntos de polímeros que fueron sintetizados bajo condiciones casi idénticas (polímeros 1 a 3, 6 a 8 y 9-12).

Las diferencias en el comportamiento de fusión son más fáciles de ver con la ayuda de las figuras. La Figura 12 compara los endotermos de fusión de las Muestras 4 y 17a. Estos dos copolímeros de propileno/etileno tienen calores de fusión y contenidos en etileno, en tanto por ciento en moles, casi equivalentes, aproximadamente 71 J/g y 8% en moles. Sin embargo, a pesar de estas similitudes, el comportamiento de fusión del copolímero inventivo (Muestra 4) es sorprendentemente diferente del del copolímero comparativo (Muestra 17a). El endotermo de fusión de la Muestra 4 se desplaza hacia temperaturas más bajas y se ensancha significativamente, cuando se compara a calores de fusión equivalentes. Estos cambios en el comportamiento de fusión son únicos y característicos de los copolímeros de esta invención.

La comparación a calores de fusión equivalentes es particularmente significativa y relevante. Esto es debido a que los calores de fusión equivalentes implican niveles aproximadamente iguales de cristalinidad, lo que a su vez implica que los módulos a temperatura ambiente deben ser similares. Por tanto, a un módulo o rigidez dado, los copolímeros de esta invención poseen intervalos de fusión útilmente ensanchados comparado con los copolímeros típicos no inventivos.

Las Figuras 13 a 17, que proceden de los resultados de la Tabla 9-1, resaltan adicionalmente las diferencias en el comportamiento de fusión para los copolímeros de esta invención comparado con los copolímeros típicos. Para todas estas cinco figuras, las cantidades están representadas gráficamente como funciones del calor de fusión, que, como se describe anteriormente, es una base especialmente significativa y relevante para hacer intercomparaciones e inferir la utilidad. Para estas representaciones gráficas, los datos se han dividido en dos series basadas en el tipo de catalizador usado para preparar el polímero, bien de tipo metalocénico o bien no metalocénico.

La Figura 13 demuestra cómo se desplaza la temperatura pico de fusión hacia una temperatura más baja para los copolímeros de esta invención. Todos los cambios en el comportamiento de fusión, de los cuales este desplazamiento en la temperatura pico de fusión no es sino un ejemplo, implican que hay diferencias en la estructura cristalina a nivel de lamelas cristalinas u otro tipo de elementos cristalinos primarios. A su vez, tales diferencias en la estructura cristalina pueden ser atribuidas muy razonablemente a diferencias en la microestructura, por ejemplo, el tipo diferente de errores por fallos de inserción o los valores B más altos que caracterizan a los polímeros de esta invención. Sin tener en cuenta la naturaleza exacta de los rasgos microestructurales que dan lugar a los cambios en el comportamiento de fusión, los cambios son en y por sí mismos una prueba de que los copolímeros de esta invención son composiciones novedosas.

La Figura 14, que muestra una representación gráfica de la $T_{1\%c}$ a la cual hay aproximadamente 1% de cristalinidad residual, demuestra otro aspecto sorprendente del comportamiento de fusión de los copolímeros de esta invención. El factor que se usa para convertir el calor de fusión específico en cristalinidad nominal en % en peso es $165 \text{ J/g} = 100\%$ en peso de cristalinidad. (El uso de un factor de conversión diferente podría cambiar detalles de los resultados, pero no las conclusiones sustanciales). Con este factor de conversión, la cristalinidad total de una muestra (unidades: % en peso de cristalinidad) se calcula como 100% veces Δh_m dividido por 165 J/g . Y, con este factor de conversión, 1% de cristalinidad residual corresponde a $1,65 \text{ J/g}$. Por tanto, $T_{1\%c}$ se define como el límite superior para la integración parcial del endotermo de fusión, de tal modo que Δh_m menos la integral parcial es igual a $1,65 \text{ J/g}$, donde se usa el mismo límite inferior y línea de base para esta integración parcial que para la integración completa. Sorprendentemente, para copolímeros catalizados por no metalocenos comparados con copolímeros catalizados por metalocenos, la temperatura de este 1% de cristalinidad residual se desplaza hacia abajo menos rápidamente al aumentar el nivel de etileno (es decir, al disminuir el calor de fusión). Este comportamiento de $T_{1\%c}$ es similar al de la temperatura final de fusión T_{me} .

La Figura 15, que muestra la varianza relativa al primer momento del endotermo de fusión en función del calor de fusión, demuestra directamente la mayor anchura del endotermo de fusión para los copolímeros de esta invención.

La Figura 16, que muestra el flujo calorífico máximo normalizado por el calor de fusión en función del calor de fusión, demuestra además el ensanchamiento del endotermo de fusión. Esto es debido a que, a calor de fusión equivalente, un valor pico más bajo implica que la distribución debe ensancharse para dar el mismo área. Aproximando más o menos la forma de estas curvas de fusión a un triángulo, para el cual el área viene dada por la fórmula mitad de la base por la altura, entonces $b_1/b_2 = h_2/h_1$. Los copolímeros inventivos muestran una disminución tan grande como de cuatro veces en altura, que implica un aumento significativo en anchura.

La Figura 17 ilustra un aspecto útil del intervalo de fusión más ancho de los polímeros inventivos, a saber, que la velocidad a la cual desaparece la última porción de cristalinidad (unidades: % en peso de cristalinidad por $^{\circ}\text{C}$) es significativamente más baja que para polímeros de metaloceno.

Los datos en la Tabla 9-2 demuestran en términos prácticos la utilidad de este ensanchamiento del endotermo de fusión. Las entradas de la Tabla 9-2 ilustran: (1) el grado hasta el cual se produce una fracción mayor de fusión a temperaturas más bajas, lo cual es importante para aplicaciones de sellado y unión por calor, y que es mayor para los copolímeros inventivos; y (2) el grado hasta el cual permanece la cristalinidad a temperaturas más altas y la velocidad a la cual desaparece la última porción de cristalinidad, lo cual puede ser importante para operaciones de fabricación tales como termoformación, espumado, moldeo por soplado y similares, ambas de las cuales son mayores para los copolímeros inventivos.

ES 2 282 515 T3

TABLA 9-1

Resultados de fusión a partir de DSC

Muestra*	etileno (% en moles)	Δh_m (J/g)	T_{max} (°C)	T_i (°C)	$(dq/dt)_{max}/\Delta h_m$ (s ⁻¹)	V_i (°C ²)	T_{inc} (°C)	R_f (**)
9-1	1,5	92,4	138,2	118,4	0,0105	630	142,0	1,48
9-2	4,3	85,0	120,7	99,2	0,0045	716	135,0	0,40
9-3	8,2	67,5	85,9	83,8	0,0023	909	139,7	0,19
9-4	8,2	71,2	93,0	84,4	0,0025	835	137,5	0,19
9-5	8,2	74,6	108,2	87,0	0,0029	790	134,6	0,23
9-6	11,8	51,6	71,7	69,3	0,0024	790	124,4	0,14
9-7	11,8	52,5	74,8	69,4	0,0025	781	123,7	0,14
9-8	11,8	51,9	73,9	69,4	0,0025	802	124,3	0,14
9-9	15,8	24,0	55,2	66,7	0,0031	667	112,0	0,10
9-10	15,8	28,7	55,2	66,3	0,0026	795	118,0	0,10
9-11	15,8	27,6	55,6	66,0	0,0026	783	116,4	0,10
9-12	15,8	26,9	55,2	66,4	0,0026	769	115,7	0,10
9-13	...	90,3	140,6	125,0	0,0076	419	146,1	1,21
9-14	...	91,3	139,0	123,9	0,0068	374	145,5	1,05
9-15a	4,2	110,2	137,7	121,8	0,0094	337	144,3	0,95
9-15b	4,2	96,5	137,9	121,1	0,0100	451	142,7	1,38
9-16	...	94,6	136,7	120,3	0,0086	385	140,5	1,43
9-17a	8,0	71,4	117,5	105,8	0,0081	197	124,8	0,74
9-17b	8,0	69,7	117,0	103,4	0,0080	271	122,8	1,00
9-18	...	70,1	110,3	91,0	0,0062	512	115,9	0,95
9-19	...	55,9	97,0	78,7	0,0052	436	103,9	0,67
9-20	...	19,8	63,0	61,1	0,0044	188	80,1	0,25
9-21	...	18,2	56,6	58,8	0,0049	158	75,3	0,27

* Muestras -1 a -12 con el catalizador H, y -13 a -19 con el catalizador E.

** Unidades para R_f : % en peso de cristalinidad por °C

TABLA 9-2

Ensanchamiento del endotermo de fusión

Muestra	Cristalinidad de partida (% en peso)	Fracción fundida a $T_i - 30^\circ\text{C}$	Fracción fundida a $T_i - 20^\circ\text{C}$	Fracción restante a $T_i - 20^\circ\text{C}$	Fracción restante a $T_i - 30^\circ\text{C}$
9-2-8 (inventivo)	43,2	0,153	0,229	0,249	0,134
9-2-22a (comparativo)	43,3	0,040	0,112	0,019	0,004
9-2-11 (inventivo)	31,8	0,143	0,235	0,221	0,131
9-2-25 (comparativo)	33,9	0,103	0,170	0,127	0,009

Ejemplo 10

Las Figuras 8 y 9 presentan ciertos datos de elasticidad para los polímeros de esta invención y ciertos polímeros comparativos. La Tabla 10-1 describe los elastómeros.

Las muestras de ensayo fueron especímenes moldeados por compresión. El polímero, en forma de gránulos, fue moldeado por compresión a 190°C en láminas de 1,5 mm de grosor. Las láminas se enfriaron poniendo cada una entre dos platinas a 25°C bajo ligera presión. Los especímenes se dejaron envejecer durante al menos siete días en condiciones ambientales antes del ensayo.

Se recortaron de las láminas trozos con forma de hueso de perro extensibles usando un cuchillo conformado según ASTM D-1708. Se midió el primer comportamiento de fusión cortando un trozo de 5 a 10 mg del espécimen envejecido. Se cargó el espécimen en un cazo de aluminio y se analizó en un calorímetro de barrido diferencial fabricado por TA Instruments Incorporated. El calentamiento abarcó de -50 a 230°C a 10°C/min.

Los especímenes se ensayaron en tensión uniaxial con un dispositivo de ensayo mecánico (Instron Corp.) dotado de pasadores neumáticos. La velocidad de deformación mecánica fue 400% por minuto. Se usaron tanto historias de deformación a la rotura como de deformación de carga multiciclo. En el caso de la carga multiciclo, los especímenes fueron cargados y descargados a diversas deformaciones (100 a 900%) durante hasta 10 ciclos. No se usó pausa entre ciclos sucesivos.

La Tabla 10-2 presenta los datos de las Figuras 8 y 9. Los datos en la Tabla 10-2 presentan la elasticidad frente a la cristalinidad para el mismo grupo de elastómeros. La cristalinidad es una propiedad importante en aplicaciones elastoméricas, porque controla en gran medida la rigidez (es decir, el módulo) de un material. Los polipropilenos de metaloceno vírgenes o sin estirar exhiben una elasticidad frente a cristalinidad similar a los elastómeros de polietileno y de etileno-estireno homogéneos, mientras que los polímeros elastoméricos de esta invención exhiben una elasticidad más alta a la misma cristalinidad. Incluso después de un pre-estiramiento, los polímeros elastoméricos de esta invención continúan exhibiendo una elasticidad superior a la misma cristalinidad, comparado tanto con los propilenos de metaloceno como con los elastómeros de polietileno y de etileno-estireno homogéneos. Los polímeros de esta invención demuestran una elasticidad después del estiramiento similar a la de los polímeros SEBS de calidad comercial, p.ej., Krayton G-1657.

TABLA 10-1

Elastómeros

Muestras de polímero	Descripción	Copolímero		Cristalinidad por DSC (% en peso)
		(% en peso)	(% moles)	
1	polímero P/E*	11	16	18
2	polímero P/E*	13	19	10
A	copolímero de propileno-etileno de metaloceno	-	-	21
B	copolímero de propileno-etileno de metaloceno	-	-	4
C	copolímero de etileno-octeno	41	15	14
D	Affinity EG8100	35	12	6
E	copolímero de etileno-estireno	41	16	5
F	Kraton G-1657 (SEBS)	-	-	-

TABLA 10-2

Valores de elasticidad de los datos en las Figuras 8 y 9

Polímero	Virgen 1er ciclo	Pre-estirado 10° ciclo	Media (>1 ciclo)
1	0,57	0,88	0,88
2	0,75	0,97	0,97
A	0,49	0,85	0,83
B	0,71	0,99	0,99
C	0,52	0,78	0,76
D	0,64	0,92	0,89
E	0,71	0,92	0,90
F	0,90	0,98	0,99

ES 2 282 515 T3

Ejemplo 11

Una serie de pruebas de hilado produjo diversas fibras de P/E* y comparativas, en las cuales se midió la elasticidad, balance tenacidad/elongación y comportamiento térmico (fuerza de unión).

Elasticidad

Se produjeron dos fibras de filamento único. Una fibra (52,2 denier) se preparó con un copolímero P/E* (11 por ciento en peso de etileno, tanto por ciento de cristalinidad de 15,3, velocidad de flujo en fusión 2, densidad 0,865 g/cm³, y un punto de fusión de 67°C), y la otra fibra (52,5 denier) se preparó con un copolímero de etileno-octeno catalizado por metaloceno (tanto por ciento de cristalinidad de 13,2, índice de fusión 2, y una densidad de 0,87 g/cm³). La elasticidad de las fibras se midió usando ASTM D1774-Recuperación Elástica. Según este ensayo, cuanto más baja es la elongación no recuperable (si la elongación no recuperable es cero, entonces la recuperación es 100%), mejor es la elasticidad. Los resultados se presentan en la Figura 18.

La Figura 18 muestra que a tanto por ciento similar de cristalinidad, la fibra preparada a partir del polímero P/E* demostró mejor elasticidad que la fibra preparada a partir del copolímero de etileno-octeno catalizado por metaloceno. Esta elasticidad superior significa que la fibra preparada a partir del polímero P/E* proporcionará mejor recuperación elástica para telas no tejidas y esto, a su vez, significa que los tejidos pueden ser más finos y más ajustables al cuerpo (para aumentar la comodidad). La fibra puede estar en formato hilado o estable, y una tela no tejida representativa en la que se puede usar la fibra es un pañal, p.ej., como lámina superior o lámina posterior (estiramiento sin que dé de sí).

La elasticidad superior también supone que la fibra preparada a partir del polímero P/E* mejorará la resiliencia de una alfombra, bien cuando esté hecha sólo de polímero P/E* o bien cuando esté hecha de una mezcla de polímero P/E* y homopolímero de propileno. Esta deseable elasticidad permitirá que las fibras se extiendan bajo una carga (p.ej., cuando se camine sobre ellas) sin dar de sí, y después recuperarse sin quedar volcadas. Además, el polímero P/E* mejorará la tactilidad, p.ej., la sensación táctil, de la fibra comparado con la fibra preparada a partir de un copolímero de etileno-octeno.

La elasticidad superior también supone que la fibra preparada a partir del polímero P/E*, si está reticulado, es deseable para el uso en la fabricación de prendas extensibles. De nuevo, los tejidos preparados a partir de estas fibras pueden ser contruidos en un formato más fino, lo que, a su vez, supone mejor conformidad con el cuerpo y mejor comodidad.

Balance tenacidad/elongación

Se produjeron tres fibras monolíticas de 2 denier (por filamento, es decir, 2 dpf) usando un orificio de boquilla 55. Todos los polímeros a partir de los cuales se prepararon las fibras tenían una velocidad de flujo en fusión de 25. Dos de las fibras se prepararon con un copolímero P/E* de una DPM entre 2 y 3. El primero de estos polímeros contenía 3 por ciento en peso de etileno, y tenía un tanto por ciento de cristalinidad de 48. El segundo de estos polímeros contenía 5 por ciento en peso de etileno, y tenía un tanto por ciento de cristalinidad de 43. La tercera fibra se preparó a partir de un homopolímero de propileno catalizado por Ziegler-Natta, y tenía un tanto por ciento de cristalinidad de 59. Las fibras se ensayaron como un haz (es decir, como hilo) usando ASTM D2256.

El balance tenacidad y elongación a la rotura para los tres hilos se presentan en las Figuras 19 y 20. El hilo preparado a partir de las fibras preparadas a partir de los polímeros P/E* exhibe un mejor balance de estas propiedades que el hilo preparado a partir de las fibras preparadas a partir del homopolímero de propileno. Este último tiene alta tenacidad con baja elongación a la rotura, mientras que el primero muestra una tenacidad más baja y una elongación a la rotura más alta. Este balance mejorado proporcionará mejor extensibilidad cuando se usen las fibras en aplicaciones no tejidas, p.ej., pañales para bebés y productos de higiene femenina.

Comportamiento térmico

Se prepararon tres fibras bicomponente de 2 denier (por filamento, es decir, 2 dpf). El núcleo de cada fibra fue PET, y la vaina fue bien un polímero P/E* mezclado con polipropileno injertado con anhídrido maleico, o bien un polímero de polietileno catalizado por Ziegler-Natta mezclado con polietileno injertado con anhídrido maleico. Las fibras bicomponente fueron cortadas y encrespadas, y después se mezclaron con celulosa para crear una lámina base no tejida.

Dos de las fibras se prepararon con un copolímero P/E* con una velocidad de flujo en fusión de 25. El primero de estos polímeros contenía 3 por ciento en peso de etileno, y tenía un tanto por ciento de cristalinidad de 48. El segundo de estos polímeros contenía 5 por ciento en peso de etileno, y tenía un tanto por ciento de cristalinidad de 43. La tercera fibra se preparó a partir de un copolímero de etileno-octeno catalizado por Ziegler-Natta, con una densidad de 0,93 g/cm³, un índice de fusión de 18 y un tanto por ciento de cristalinidad de 53.

Se usó un calorímetro Dupont DSC-910 para medir las temperaturas de transición térmica y el calor de transición para la muestra, procesada en atmósfera de nitrógeno. Con el fin de eliminar la historia térmica previa, las muestras fueron calentadas primero hasta aproximadamente 200°C. Se registraron las curvas de calentamiento y enfriamiento a

ES 2 282 515 T3

10°C/min. La fuerza de unión se ensayó usando bandas de 1 x 152,4 mm de tela no tejida con 50,8 mm de grosor y 25,4 mm por minuto de velocidad de deformación. Los resultados se presentan en la Tabla 11.

TABLA 11

Descripción de la muestra	Temperatura pico de fusión (°C)	Ventana de unión (°C)	Fuerza de unión a 165°C, MPa (psi)
P/E*, 3% de E	122	30-40	0,182 (26)
P/E*, 5% de E	105	30-40	0,217 (31)
Copolímero de etileno-octeno	127	5-10	0,14 (20)

La baja temperatura de fusión y los amplios intervalos de fusión de los polímeros P/E* proporcionan mejor fuerza de unión que el copolímero de etileno-octeno. La Figura 21 es una representación gráfica del endotermo de estas muestras, y muestra la anchura del intervalo de fusión de los polímeros P/E* comparado con el copolímero de etileno-octeno. La anchura del intervalo de fusión se correlaciona con la ventana de unión de la fibra. La fuerza de unión está relacionada con la temperatura pico de fusión, como se muestra en la Tabla 11.

El comportamiento térmico de los polímeros P/E* permite su uso en aplicaciones de fibras de unión de punto de fusión bajo y aplicaciones de fibras no tejidas en las que son importantes la ventana de unión y la fuerza de unión (p.ej., baja temperatura de iniciación, ancha ventana de unión y alta fuerza de unión). Las aplicaciones para fibras preparadas a partir de estos polímeros P/E* incluyen fibra ligante para núcleos absorbentes, refuerzo de mechones de fibras en alfombras, ligante para tapicería y similares. Las fibras preparadas a partir de estos materiales también se pueden mezclar y/o fusionar con fibras de polipropileno catalizado por Ziegler-Natta para formar materiales no tejidos tridimensionales para aislamiento "high-loft".

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una fibra que comprende un copolímero isotáctico de propileno y uno o más comonómeros insaturados, **caracterizado** el copolímero por (A) comprender al menos aproximadamente 60% en peso de unidades procedentes de propileno, y entre aproximadamente 0,1 y 40% en peso de unidades procedentes de un comonómero insaturado, y (B) tener al menos una de las siguientes propiedades: (i) picos de ^{13}C NMR correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, picos de intensidad aproximadamente igual, (ii) un valor B mayor que 1,4 cuando el contenido en comonómero del copolímero es al menos 3% en peso, (iii) un índice de asimetría, S_{ix} , mayor que -1.20, (iv) una curva DSC con una T_{me} que permanece esencialmente igual y una T_{max} que disminuye al aumentar la cantidad de comonómero en el copolímero, y (v) un patrón de difracción de rayos X que presenta más cristales de forma gamma que un copolímero que tiene la misma composición monomérica dentro de 10% en peso, y el mismo M_w dentro de 10% en peso preparado con un catalizador Ziegler-Natta (Z-N).
- 15 2. La fibra de la reivindicación 1, en la que las unidades procedentes de un comonómero insaturado se **caracterizan** además por comprender 0,1-35% en peso de unidades procedentes de etileno, y 0 a 35% en peso de unidades procedentes de uno o más de otros comonómeros insaturados.
- 20 3. La fibra de la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene al menos las propiedades de los picos de ^{13}C NMR y el valor B de (i) y (ii), respectivamente.
- 25 4. La fibra de la reivindicación 3, que comprende además un polímero distinto al copolímero **caracterizado** por tener picos de ^{13}C NMR correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, picos de igual intensidad, y un valor B mayor que 1,4 cuando el contenido en comonómero del copolímero es al menos 3% en peso.
5. La fibra de la reivindicación 4, en la que la fibra es una fibra bicomponente.
- 30 6. La fibra de la reivindicación 5, en la que el otro polímero es al menos uno de un homopolímero o interpolímero de etileno o α -olefina, caucho basado en estireno, caucho basado en acrilonitrilo, caucho natural, poliuretano termoplástico, resina epoxi, resina de éster vinílico, poliéster, resina fenólica, un homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, resina de acrilato, náilon y policarbonato.
7. La fibra de la reivindicación 1, mezclada con otras formas de fibra.
- 35 8. La fibra de la reivindicación 1, mezclada con fibras de algodón.
9. La fibra de la reivindicación 1, mezclada con fibras de poliéster.
- 40 10. Un tejido que comprende la fibra de la reivindicación 1.
11. El tejido de la reivindicación 10, que está tejido.
12. El tejido de la reivindicación 10, que es no tejido.
- 45 13. Alfombra, pelo sintético, un producto de higiene femenina, un pañal, ropa deportiva, ropa, tapicería, vendas y ropa médica esterilizable y envoltorios para instrumentos que comprenden la fibra de la reivindicación 1.

FIG. 1

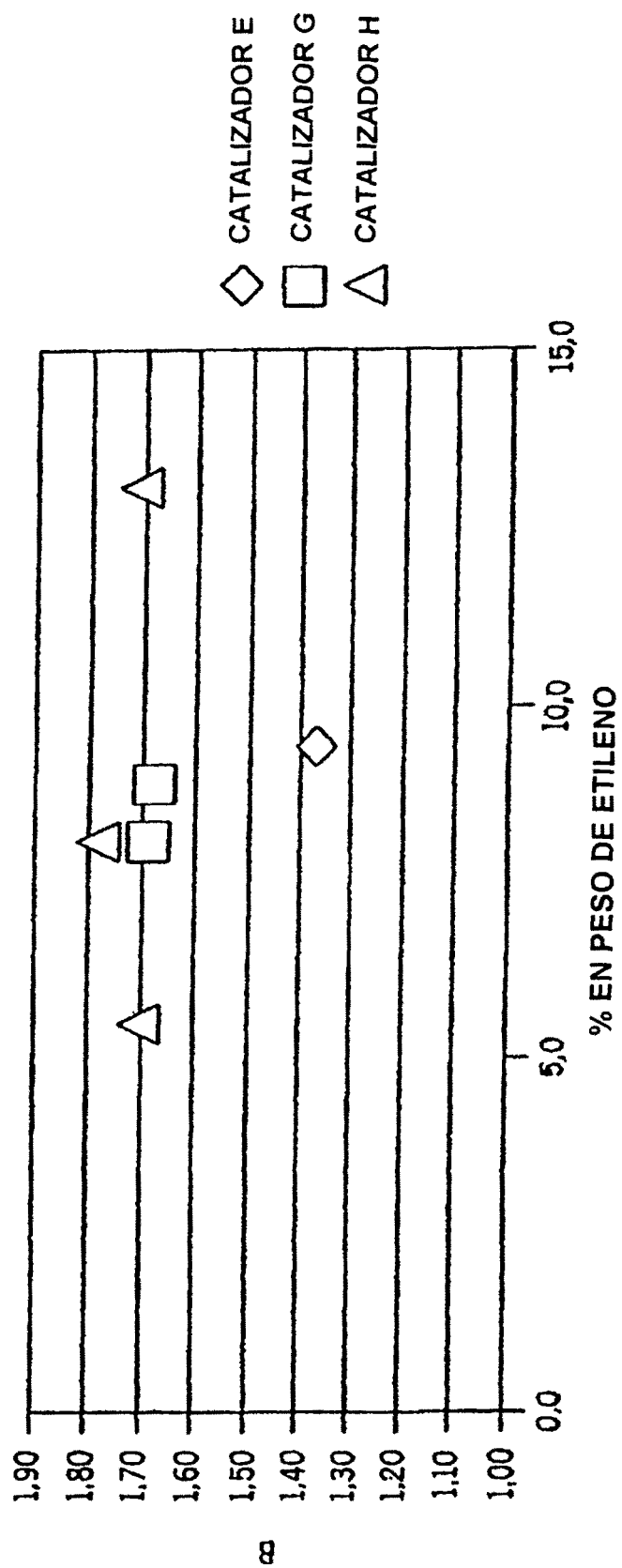


FIG. 2A

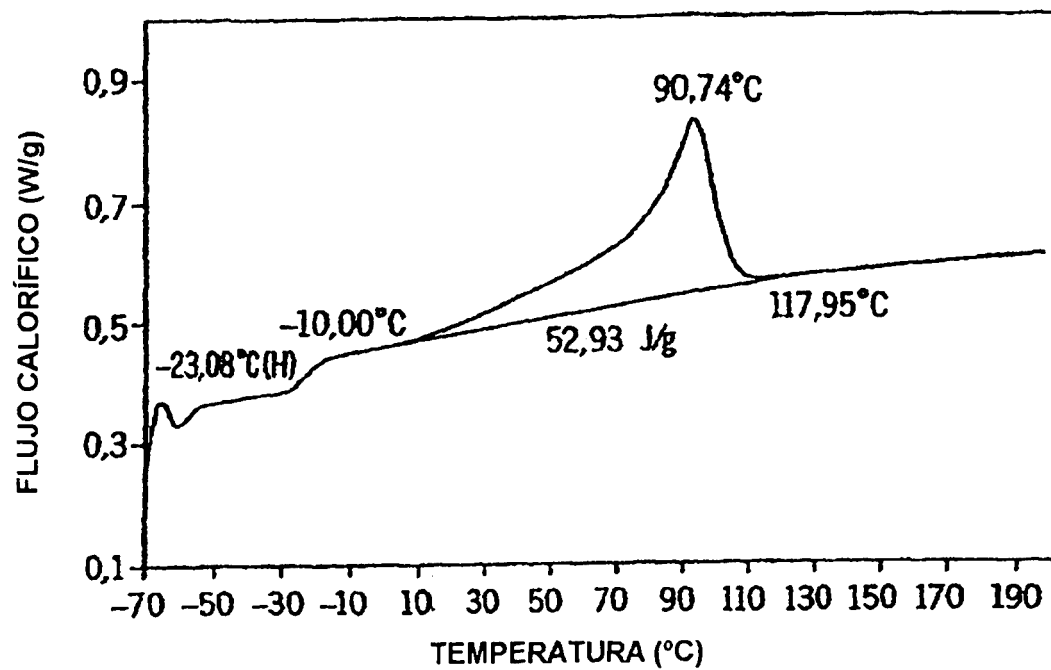


FIG. 2B

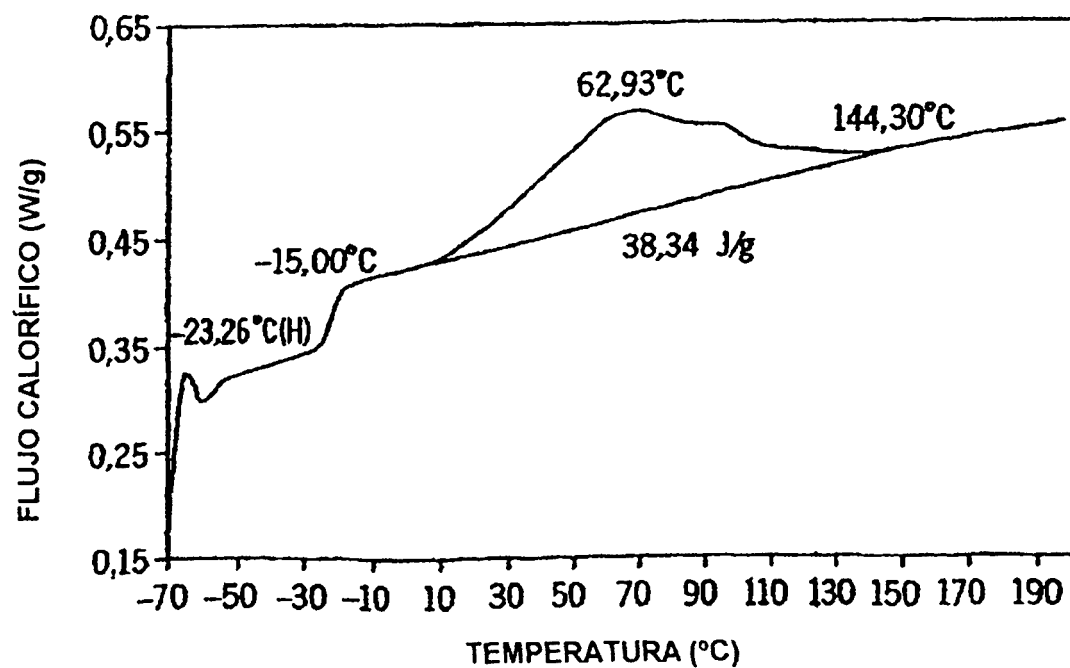


FIG. 3

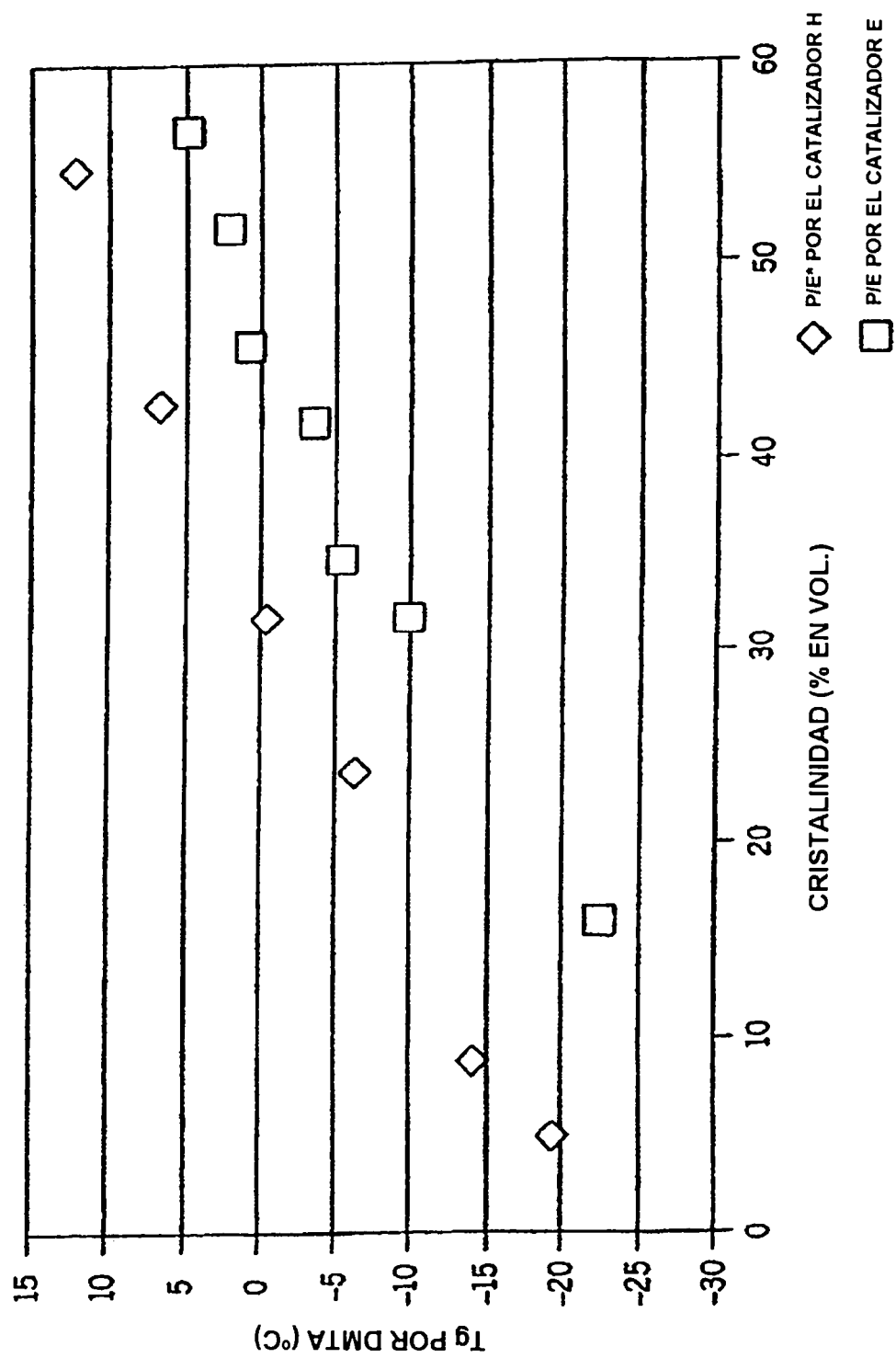


FIG. 4

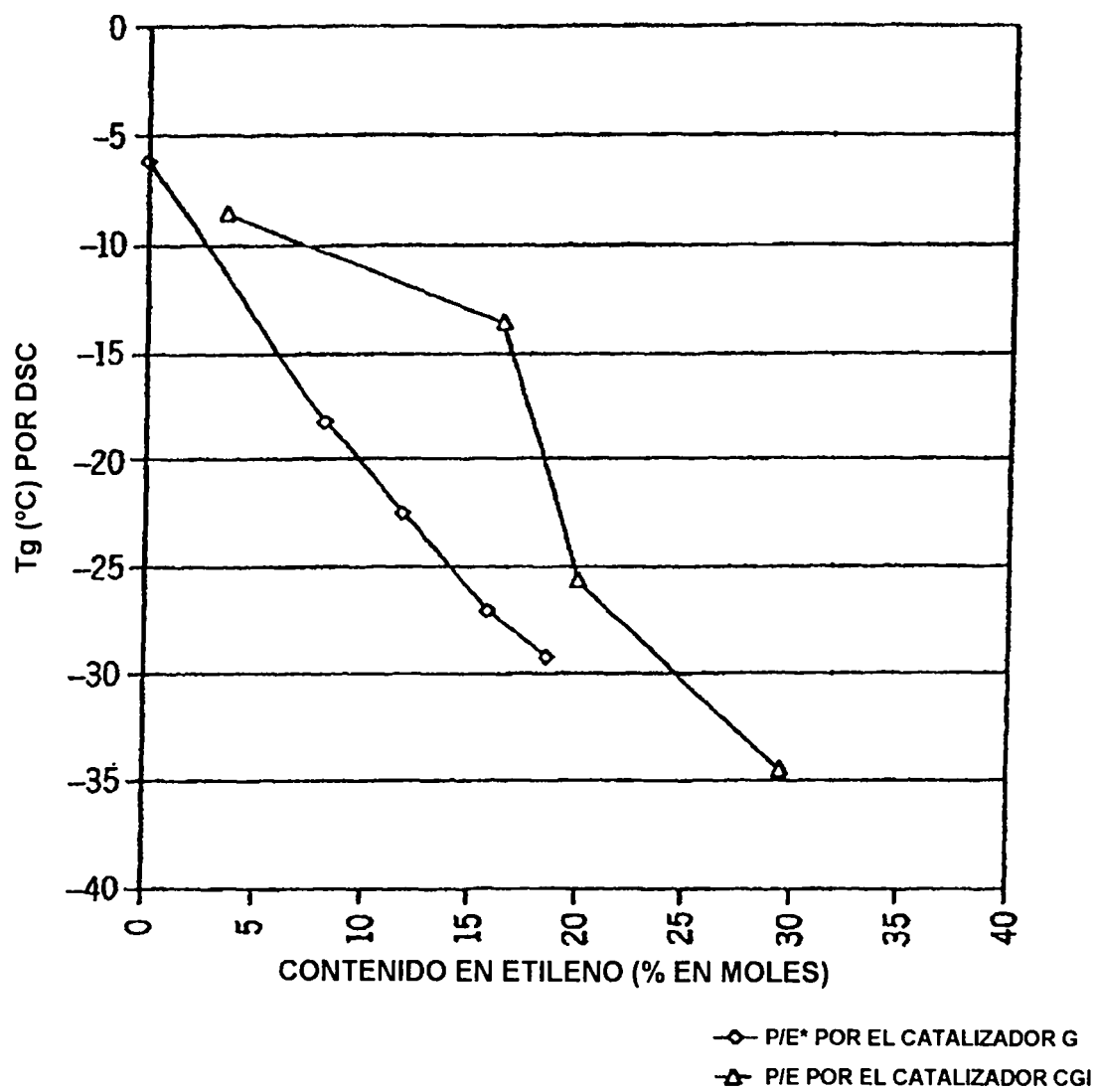
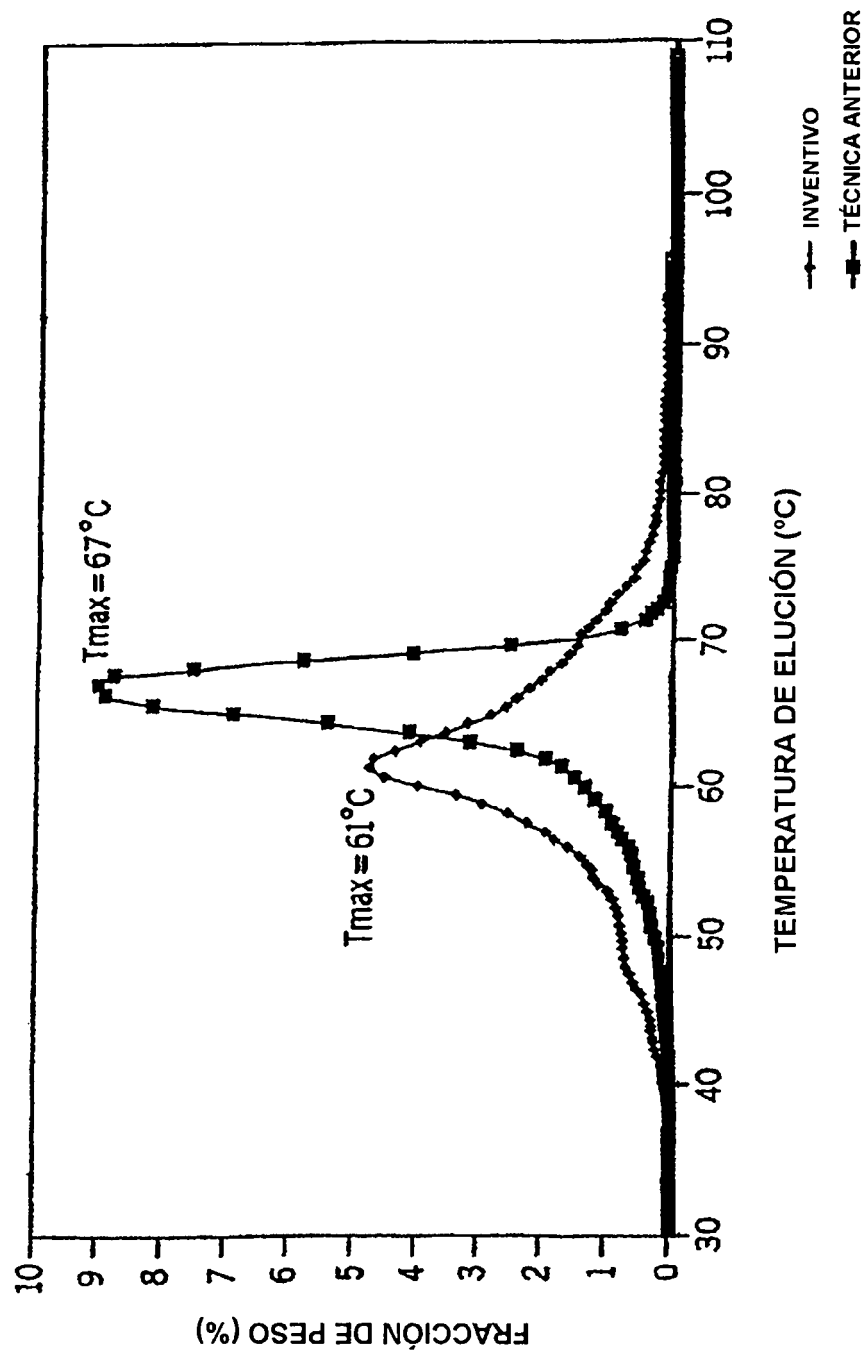


FIG. 5



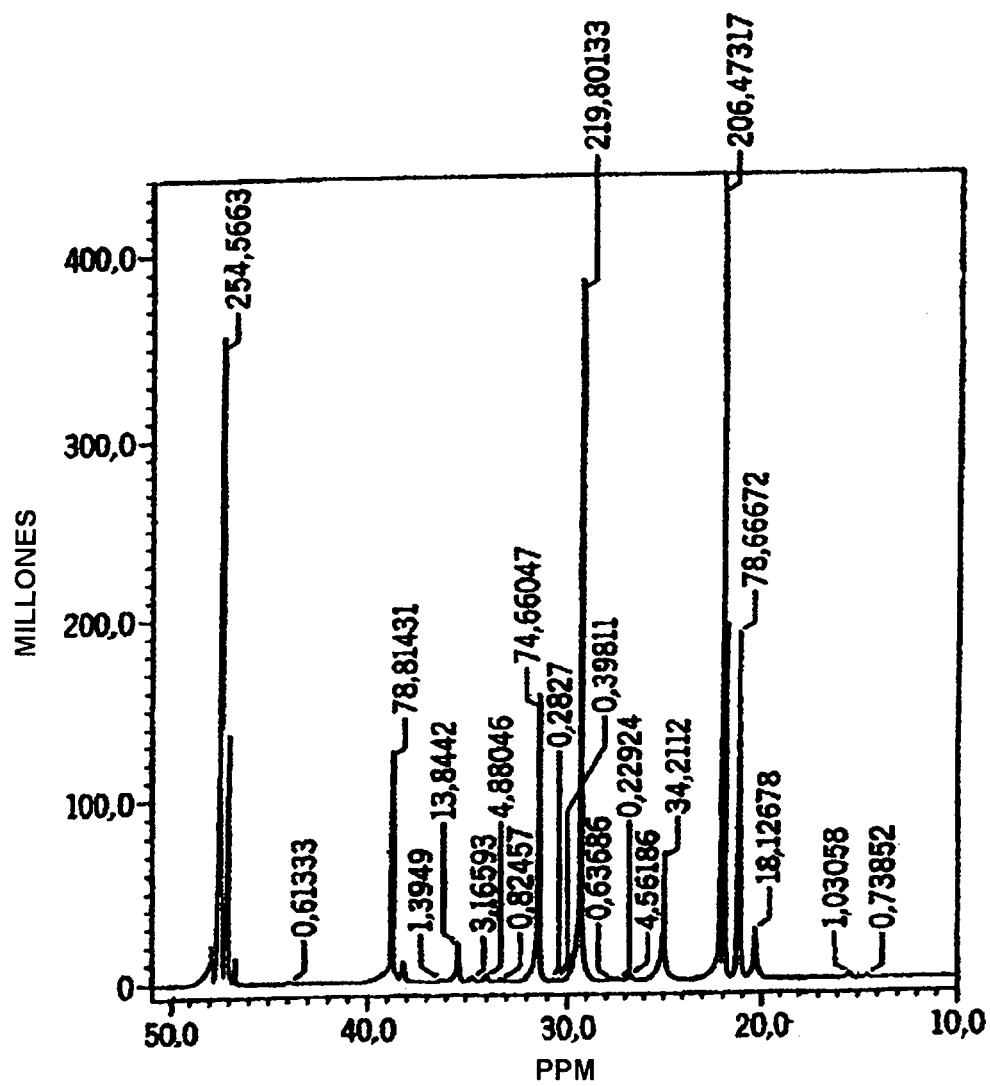


FIG. 6

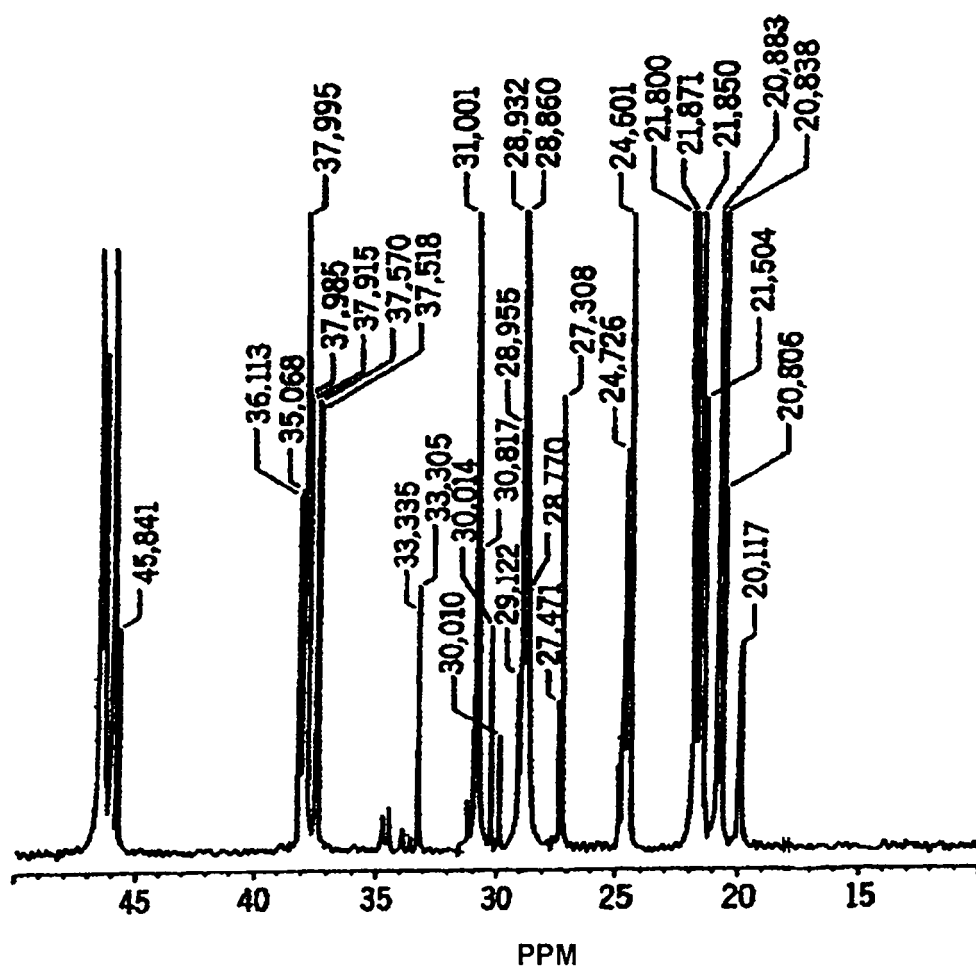


FIG. 7

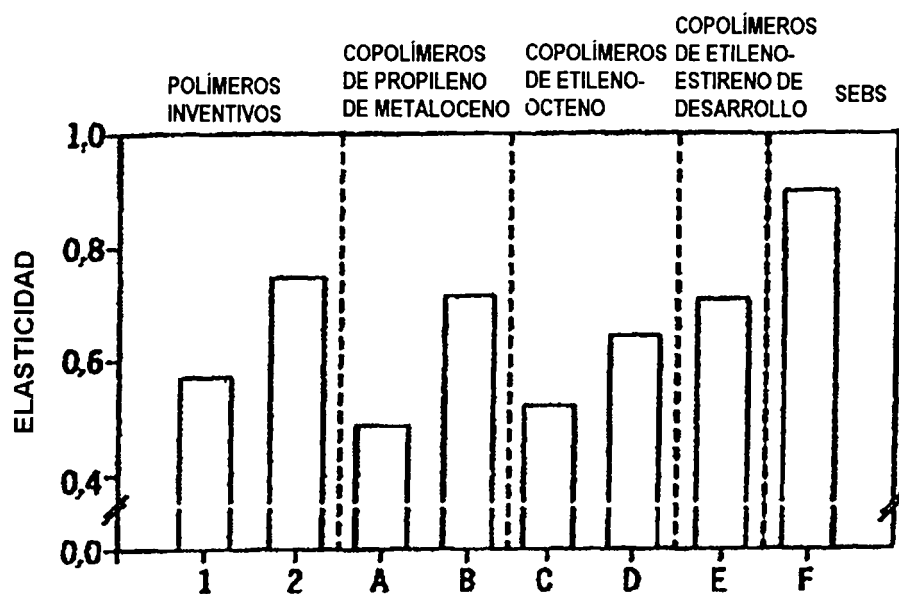


FIG. 8

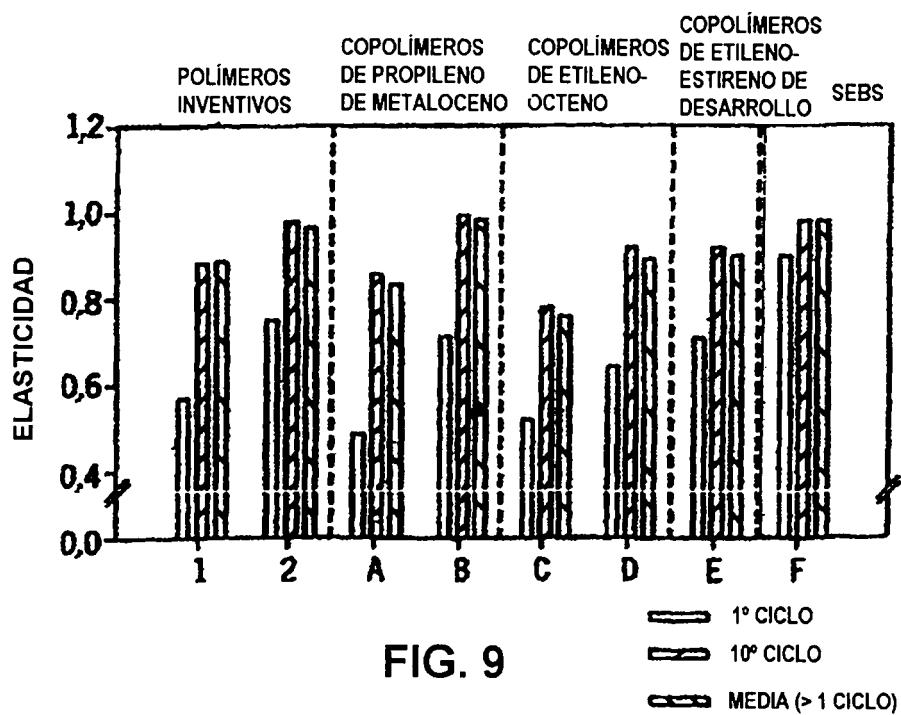


FIG. 9

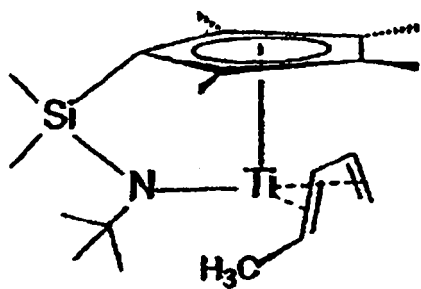


FIG. 10A

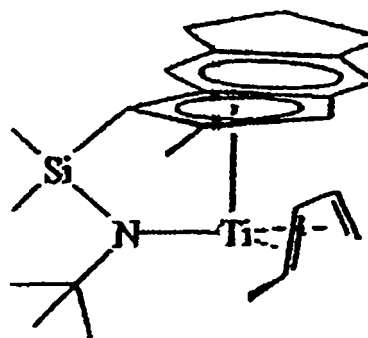


FIG. 10B

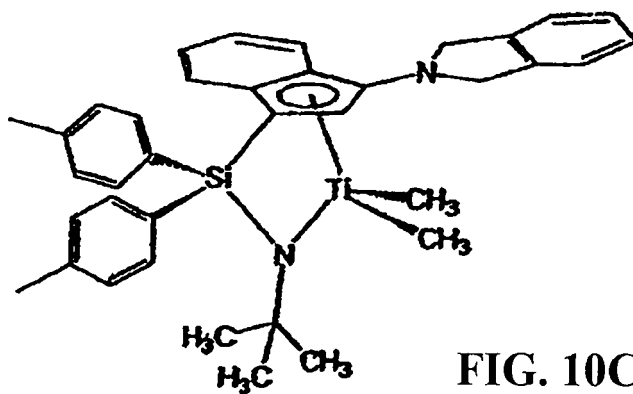


FIG. 10C

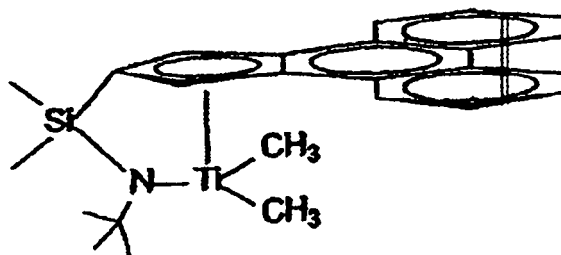


FIG. 10D

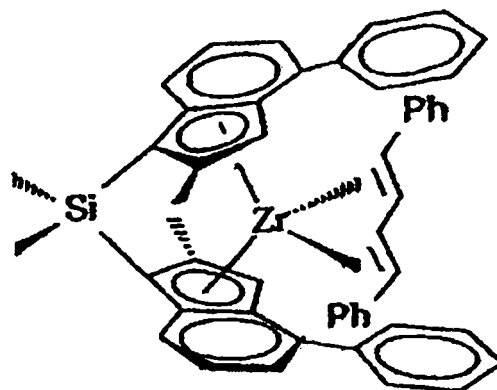


FIG. 10E

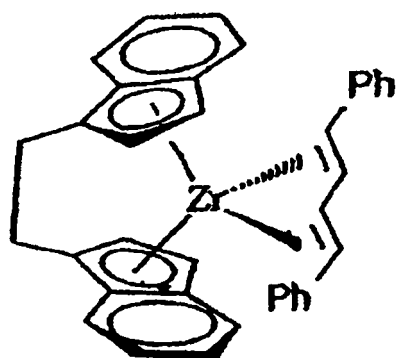


FIG. 10F

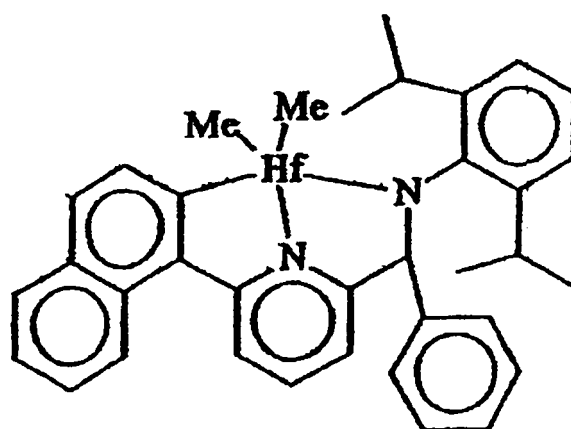


FIG. 10G

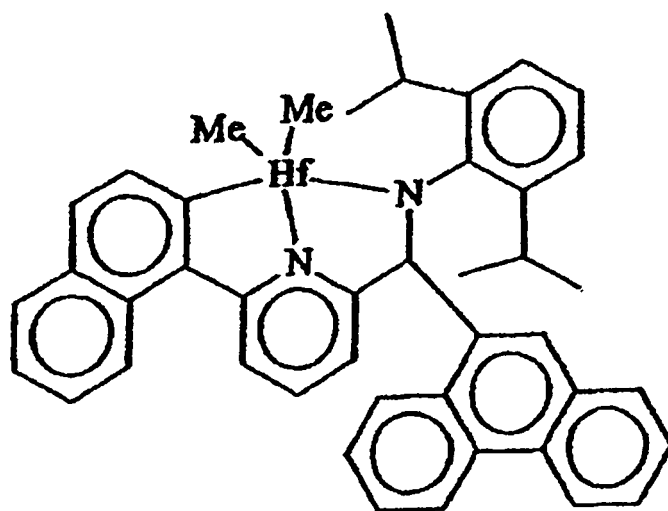


FIG. 10H

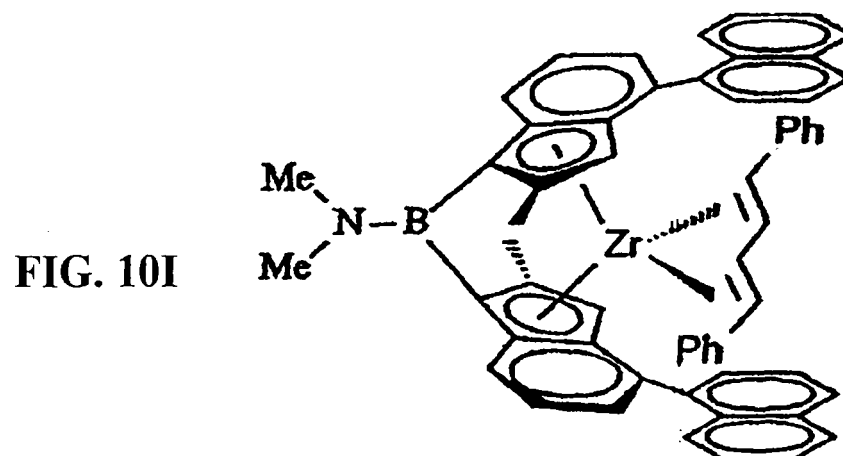


FIG. 10I

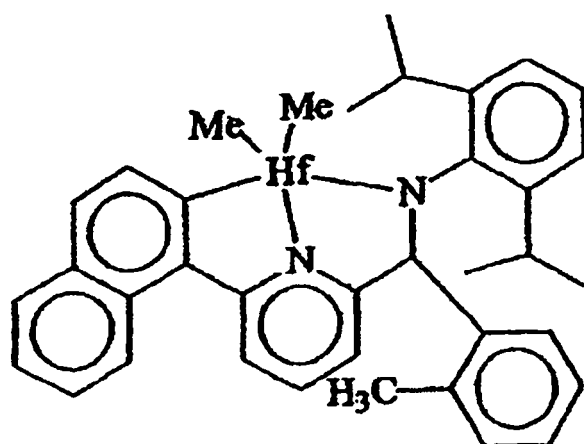


FIG. 10J

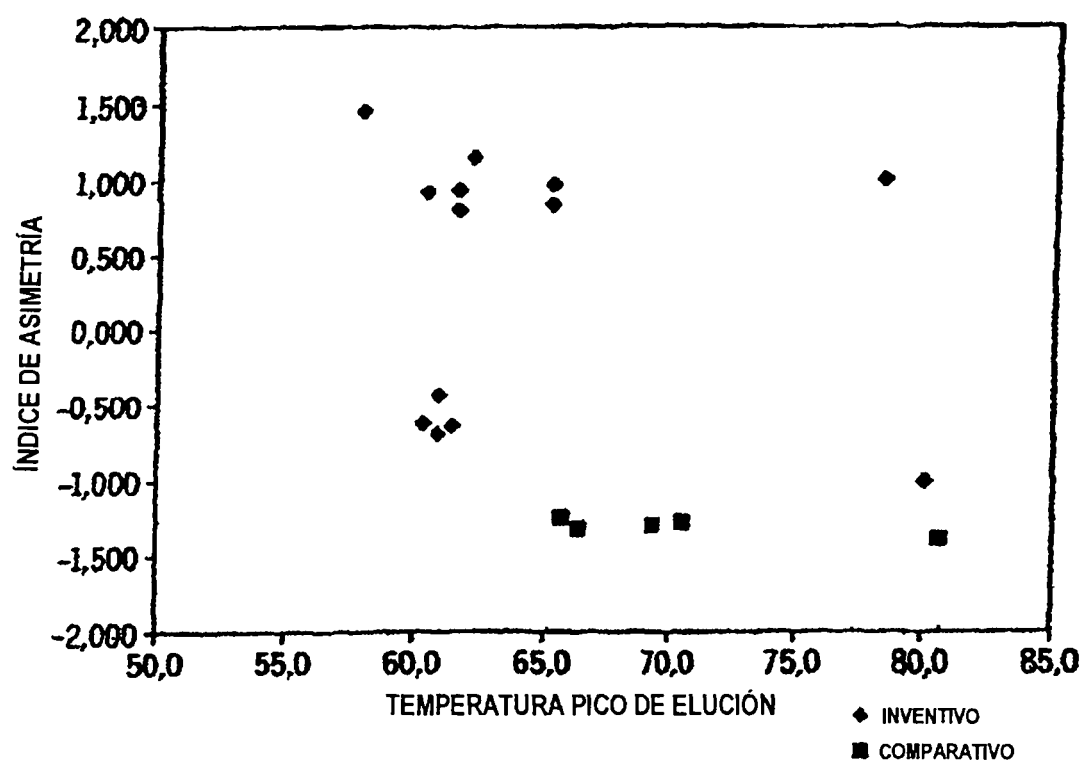


FIG. 11

FIG. 12

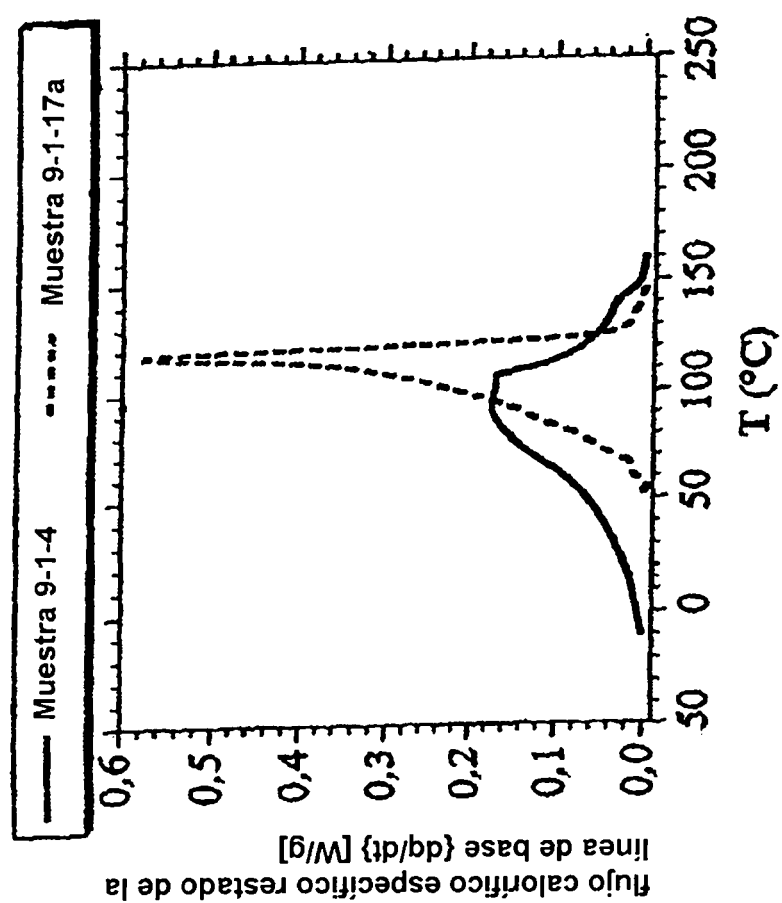


FIG. 13

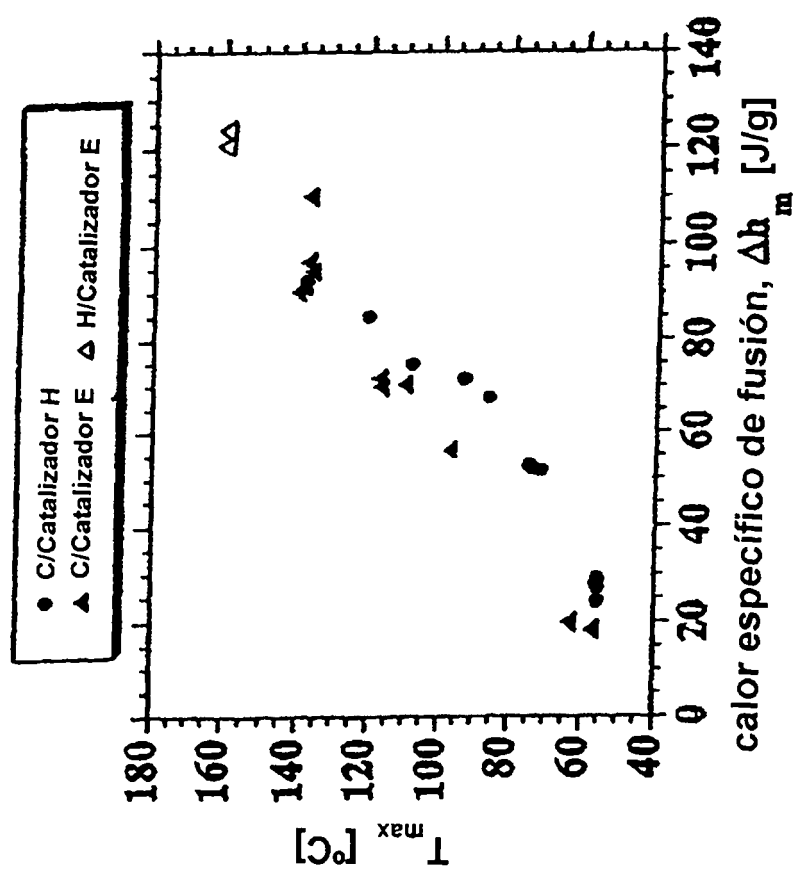


FIG. 14

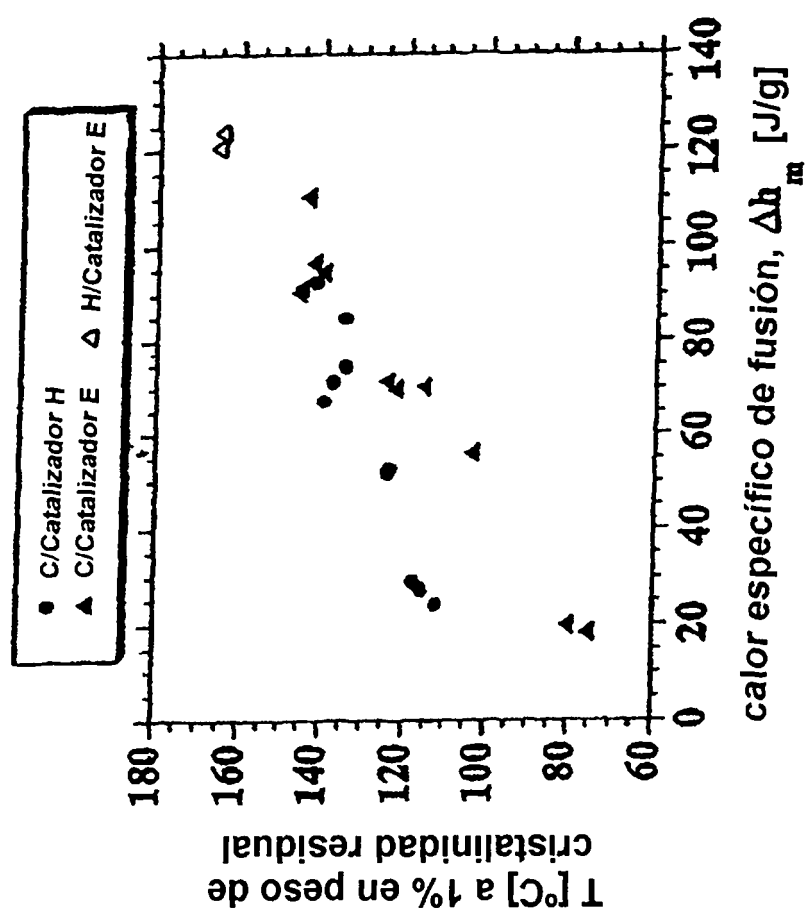


FIG. 15

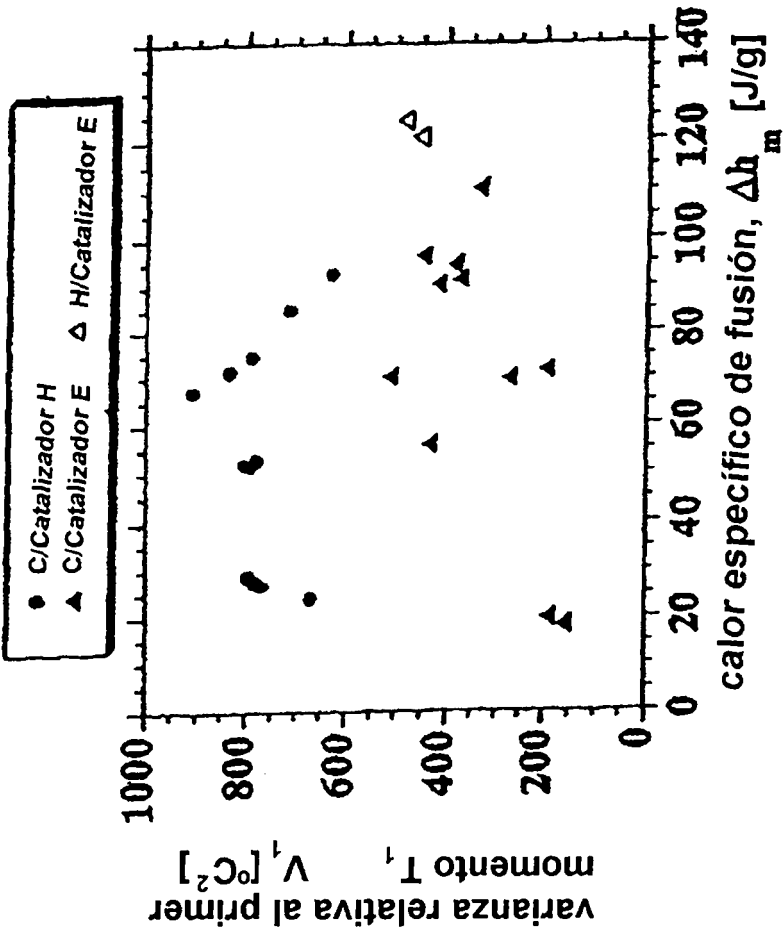
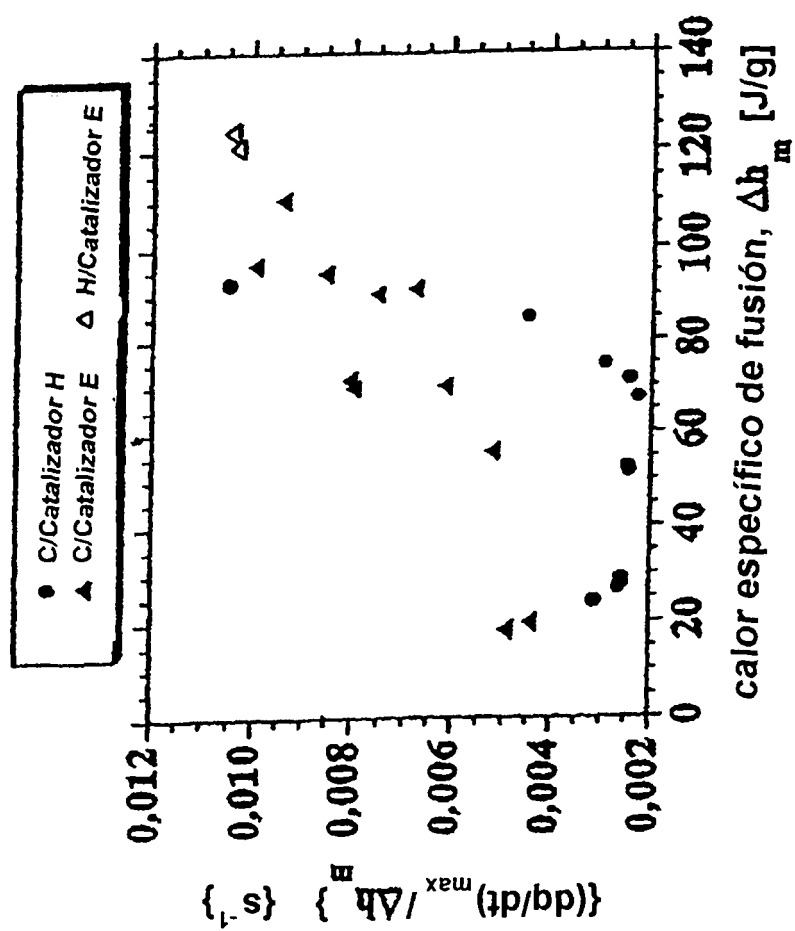


FIG. 16



Velocidad de fusión final de copolímeros de propileno/etileno (C) y homopolímeros de propileno (H)

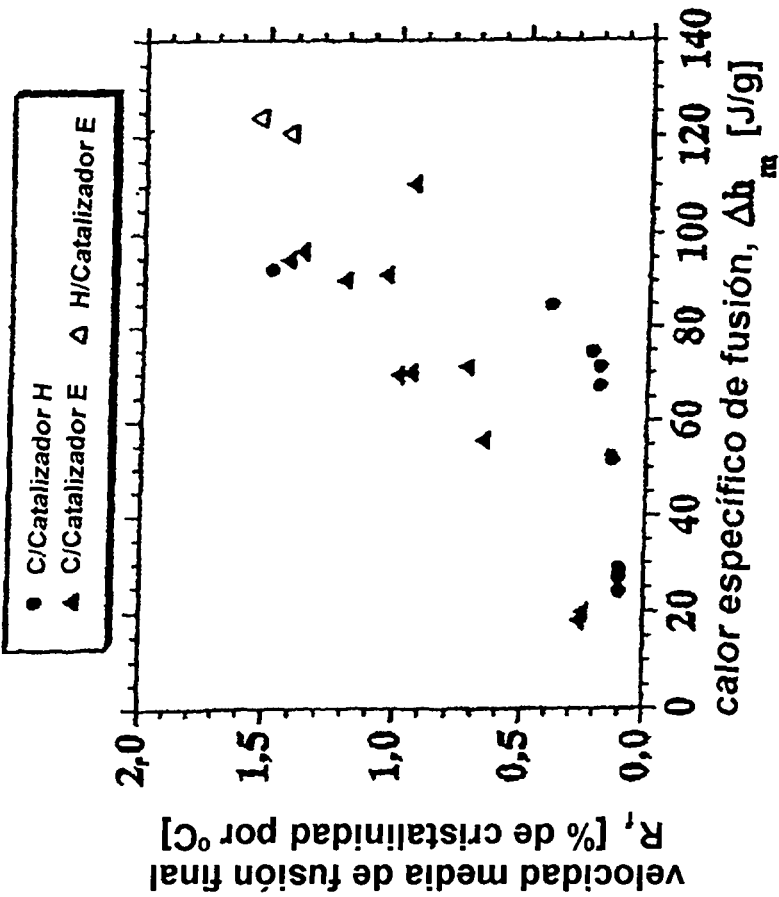


Figura 18

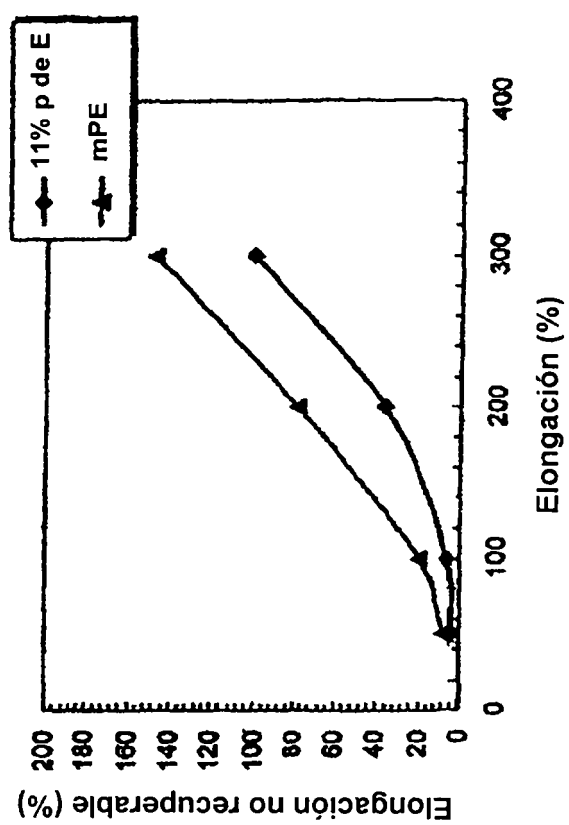


Figura 19

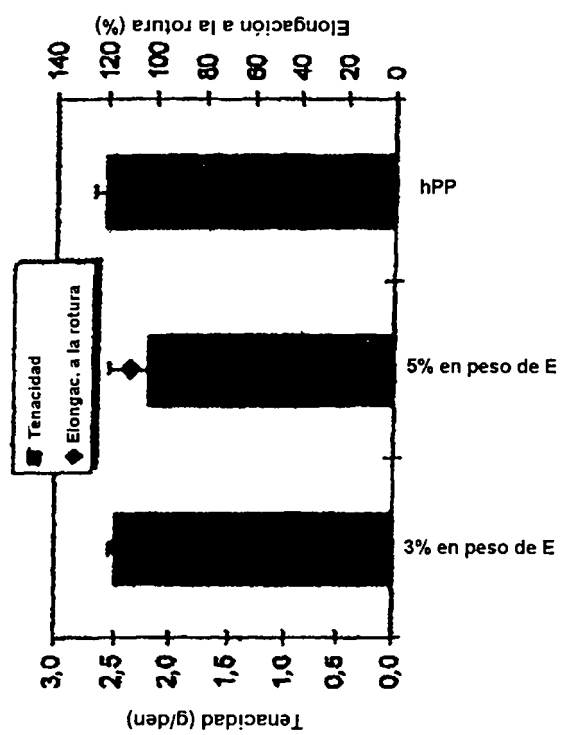


Figura 20

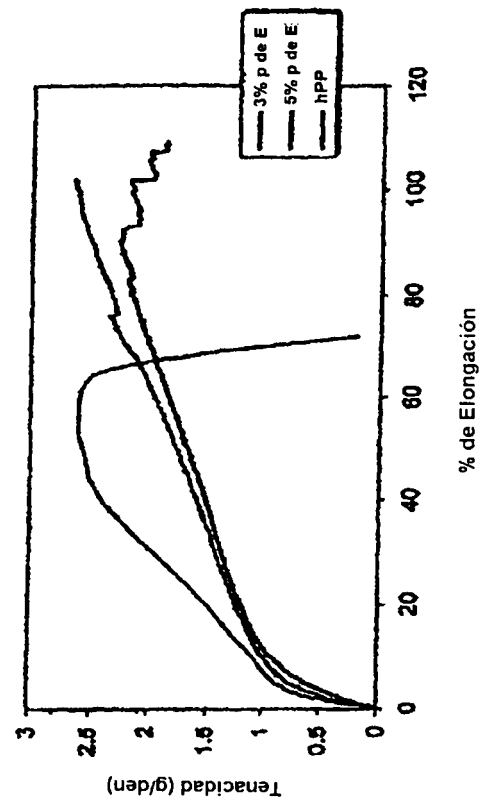


FIG. 21

